



RELAÇÃO ENTRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO E OS FENÔMENOS FÍSICO-QUÍMICOS NO INÍCIO DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE FILLER

Andrea Murillo Bettioli (1); Maria Alba Cincotto (2); Vanderley M. John (3); Rafael Giuliano Pileggi (4)

- (1) Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, Brasil – e-mail: andreamebettioli@gmail.com
- (2) Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, Brasil – e-mail: maria.cincotto@poli.usp.br
- (3) Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, Brasil – e-mail: vanderley.john@poli.usp.br
- (4) Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, Brasil – e-mail: rafael.pileggi@poli.usp.br

RESUMO

Proposta: As alterações de consistência observadas em materiais cimentícios são geralmente atribuídas às reações químicas de hidratação. No entanto, durante o período indução as reações de hidratação são mínimas e, desta forma, não explicam tais alterações. Informações quanto à evolução da estrutura formada pelas partículas de cimento na água podem ser avaliadas continuamente através de medidas de propriedades reológicas, e das reações de hidratação do cimento. Uma suspensão cimentícia antes da pega é um sistema aglomerado e, por isso, ensaios reológicos de fluxo destruiriam a estrutura que se forma durante a realização dos mesmos. Neste caso, o ensaio oscilatório é o mais indicado em função da sua capacidade de aplicação de pequenas deformações, mantendo a estrutura em repouso durante as medidas. **Método de pesquisa/Abordagens:** Análise termogravimétrica, calorimetria de condução, espectroscopia de impedância e reometria oscilatória. **Resultados:** A evolução da consolidação da pasta cimentícia, mensurada através de medidas da componente elástica (G') em função do tempo, comparada aos resultados de ensaios de calorimetria, de termogravimetria e de espectroscopia de impedância, mostrou que, durante o período de indução, os fenômenos de aglomeração, intensificados pela formação de produtos hidratados, são os principais agentes responsáveis pelas alterações de consistência. **Contribuições/Originalidade:** A associação de diferentes técnicas para avaliar as reações de hidratação com técnicas de reometria oscilatória determinou como a hidratação do cimento afeta o comportamento reológico da pasta e, mostrou-se apta para análises da influência de aditivos e adições, usualmente empregados em materiais cimentícios.

Palavras-chave: cimento, reologia, hidratação, calorimetria, termogravimetria, espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

Propose: The behavior changes on a macroscopic scale are generally attributed to cement hydration kinetics. However, during the induction period the hydration rate is very low and, therefore it does not explain these changes. Information about the structural growth during the hydration process can be continuously studied measuring the rheological properties and cement hydration kinetics. Before setting, the cement suspension is an agglomerated system that is very sensitive to the applied shear stress and then, a dynamic measurement technique (low-amplitude oscillatory shear) is indicated to evaluate the paste consolidation, keeping the structure in rest steady state during the measures.

Methods: Thermogravimetric analysis (TG), conduction calorimetry, impedance spectroscopy and oscillatory shear. **Findings:** So, in this work, the cement paste consolidation was evaluated through storage modulus measures and, these results correlate well with calorimetry, thermal analysis and the impedance spectroscopy data, proving that at induction period the agglomeration phenomena dominate, intensified by hydration products formed, being the most important factors responsible for consistency changes. **Originality/value:** The association of different techniques to evaluate the hydration phenomenon with oscillatory techniques improved the knowledge about how cement hydration affect the rheological behavior of the cement pastes and can be used to evaluate the influence of admixtures and additions in cement based materials.

Key-words: cement, rheology, early hydration, calorimetry, thermogravimetric analysis (TG), impedance spectroscopy.

1 INTRODUÇÃO

As alterações de consistência observadas em materiais à base de cimento são geralmente atribuídas às reações químicas de hidratação do cimento, as quais ocorrem mais expressivamente após início do período de aceleração. No entanto, tais reações não explicam as alterações observadas durante o período de indução, uma vez que a taxa de reação é mínima.

Além dos fenômenos químicos, alguns autores concordam que as alterações de consistência também são influenciadas por fenômenos físicos, como a aglomeração das partículas em meio aquoso, influenciadas pela presença de forças eletrostáticas e forças de *van der Waals*; pela alta força iônica do meio aquoso e pela formação de produtos hidratados entre as partículas de cimento (YOSHIOKA *et al.*, 2002; MANSOUTRE, COLOMBERT e VAN DAMME, 1999; SAAK, JENNINGS e SHAH, 2001; SCHULTZ, 1991; BANFILL, 1993, 1994; STRUBLE e LEI, 1995).

Para compreender a influência de cada um desses fatores nas alterações reológicas de um material cimentício em função do tempo, primeiramente, deve-se garantir que a estrutura que se forma permaneça em repouso durante as medidas reológicas. Para isto, indica-se um ensaio dinâmico, o ensaio oscilatório que, devido à sua capacidade em aplicar baixas deformações, a estrutura não é destruída durante o ensaio. Este tipo de ensaio tem sido utilizado para avaliar as propriedades das pastas de cimento desde a mistura até o início de pega do cimento (SCHULTZ, 1991; PAPO e CAUFIN, 1991; SCHULTZ e STRUBLE, 1993; NACHBAUR *et al.*, 1997; NACHBAUR *et al.*, 2001; WINNEFELD e HOLZER, 2003).

Já, com relação às reações químicas de hidratação do cimento, as mesmas podem ser avaliadas nas primeiras horas de hidratação através de ensaios térmicos (DTG/TG), calorimetria de condução, difração de raios X, concentração e tipos de íons presentes na água do poro, medidas de força iônica, entre outros.

2 OBJETIVO

Avaliar a influência dos fenômenos físico-químicos, decorrentes das reações de hidratação de um cimento portland com adição de filler calcário, através de ensaio termogravimétrico, calorimetria e espectroscopia de impedância, no comportamento reológico da pasta de cimento, via reometria oscilatória.

3 METODOLOGIA

O cimento utilizado neste estudo foi o cimento portland composto com calcário moído do tipo CII-F 32, em razão do mesmo não possuir adições reativas, tais como pozolanas e escória de alto forno. Outras características estão apresentadas na Tabela 1.

A relação água/cimento foi fixada em 0,38, em massa, por possibilitar a mistura e moldagem das pastas sem exsudação. A mistura para os ensaios de reologia, termogravimetria e espectroscopia de impedância foi realizada em um misturador IKA RW 20 DZM.n, para materiais com viscosidade média aproximada de 10 000 mPa.s, seguindo os passos descritos a seguir: homogeneização dos

materiais a seco; adição do cimento sobre a água de modo contínuo, com o misturador ligado na rotação de 300 rpm, durante aproximadamente 3 minutos; concluída a adição, mistura por mais 2 minutos, na mesma velocidade.

Tabela 1 - Características do cimento.

Características físicas	Área específica (g/cm^3) ^(a)	2,97
	Finura – resíduo na peneira $75\mu\text{m}$ (%) (NBR 11579/91)	3,2
	Área específica (m^2/g) ^(b)	1,22
	Início e fim de pega (minutos)	185, 285
	Resistência à compressão (NBR 7215/96)	3 dias (MPa) 7 dias (MPa) 28 dias (MPa)
	Perda ao fogo (%)	25,8 31,9 40,0
Características químicas	Resíduo insolúvel (%)	5,10 0,76

(a) determinada por picnometria a gás hélio, Multipicnômetro Quantachrome modelo MVP-5DC.

(b) determinada em um ASAP 2010, utilizando-se o método BET sob gás N_2 .

3.1 Ensaio reológico

O ensaio oscilatório consiste em submeter o material a uma deformação ou tensão senoidal, obtendo-se como resultado a tensão ou deformação, respectivamente. Aplicando-se uma deformação senoidal sobre a amostra ($\gamma = \gamma_0 \times \cos \omega t$), obtém-se como resposta a esta solicitação - a tensão (τ) - $\tau = \tau_0 \times \cos(\omega t + \delta)$. Onde ω é a velocidade angular, t é o tempo, γ_0 é a amplitude máxima de deformação e δ é o ângulo de fase (BARNES, HUTTON e WALTERS, 1993).

Os comportamentos limite para os materiais são: sólido Hookeano, quando a tensão está em fase com a deformação ($\delta = 0$), e fluido Newtoniano, no qual a tensão está defasada em relação à deformação ($\delta = 90^\circ$). A maioria dos materiais existentes não apresenta comportamento de sólidos ou líquidos ideais, mas sim, uma combinação dos mesmos, denominado de materiais viscoelásticos ($0 < \delta < 90^\circ$).

O módulo complexo G^* pode ser calculado dividindo a tensão pela deformação ($G^* = \tau/\gamma$). Por ser um número complexo, o G^* pode ser dividido em duas componentes, real e imaginária. A componente real, elástica, denominada de módulo de armazenamento (G'), segundo a Eq. 1, e a componente imaginária, viscosa ou módulo de perda (G'' , Eq. 2).

$$G' = G^* \cos \delta \quad (\text{Eq. 1})$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (\text{Eq. 2})$$

Como o intuito é avaliar a consolidação da pasta de cimento, somente a componente elástica (G') será abordada neste trabalho.

O ensaio oscilatório foi realizado em um reômetro de tensão controlada, modelo AR2000 (TA Instrument), com geometria de placas paralelas, com diâmetro de 40 mm e espaçadas de 1 mm. Um adesivo texturizado foi colocado na superfície das placas para se evitar o deslizamento da amostra. Um dispositivo protetor foi utilizado para evitar a evaporação de água durante o ensaio.

O ensaio foi realizado em duas etapas: passados 15 minutos de hidratação, contados a partir do contato do cimento com a água, iniciou-se o ensaio de varredura de deformação, isto é, aumento da amplitude de 10^{-5} a 10^{-1} sob freqüência constante de 1 Hz. Em seguida, iniciou-se o ensaio de varredura de tempo, amplitude fixa de 10^{-4} e freqüência de 1 Hz, conforme esquematizado na Figura 1. A amplitude

de 10^{-4} no ensaio de varredura de tempo é menor que a deformação crítica, isto é, deformação máxima para que não ocorra ruptura da estrutura durante a medida reológica.

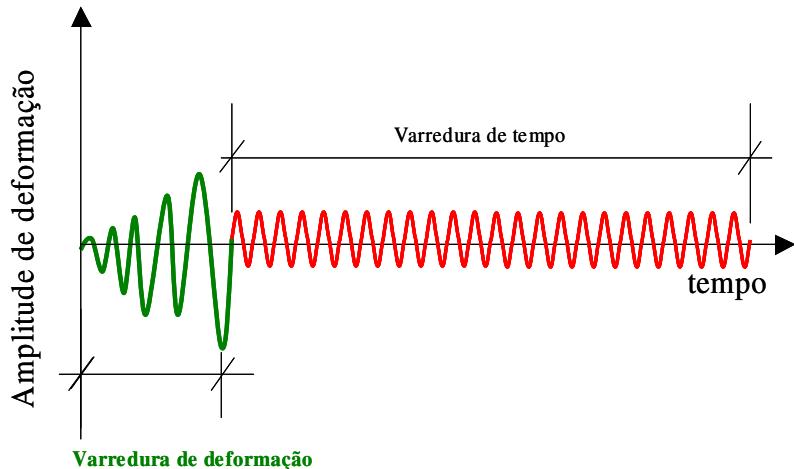


Figura 1 - Ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}) e freqüência de 1 Hz, seguido de ensaio de varredura de tempo com deformação de 10^{-4} e freqüência de 1 Hz até enrijecimento da pasta.

3.2 Calorimetria

A evolução do calor de hidratação foi avaliada por um calorímetro de condução JAF (Wexham Developments). O procedimento adotado consistiu na mistura manual de aproximadamente 10 g de cimento com 3,8 g de água, durante 3 minutos, utilizando-se um recipiente plástico. Imediatamente a seguir, esta mistura foi colocada em um porta-amostra, e levada ao calorímetro. A temperatura do sistema foi mantida constante em 25°C durante todo o período de aquisição dos dados.

A Figura 2 mostra o perfil típico de evolução de calor de hidratação de um cimento portland (ODLER, 1998).

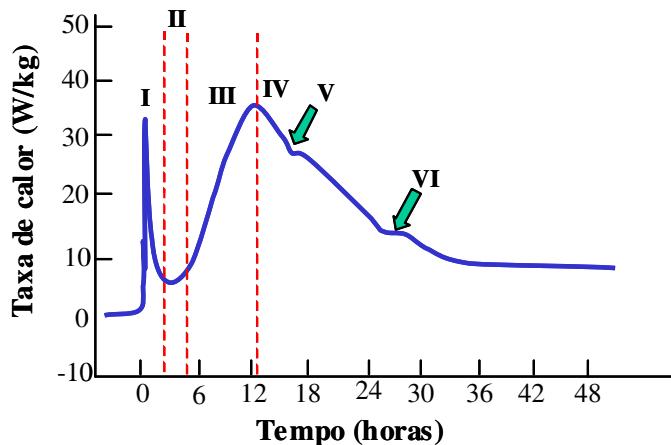


Figura 2 - Perfil de evolução de calor de hidratação de um cimento portland típico (ODLER, 1998). Estágio I – pré-indução; II – indução; III – aceleração; IV - desaceleração; V – nova fomação da fase etringita e VI – conversão da etringita em monosulfoaluminato.

3.3 Termogravimetria (TG/DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em termobalança analítica Netzsch, modelo STA 409 PG, com cadinho de alumina (massa 184 mg e volume de 0,085 ml), em atmosfera inerte de N₂, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C.

Ao atingirem as idades de maturação programadas (0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 e 6 horas), foram congeladas em nitrogênio líquido (-180°C) e liofilizadas em um liofilizador Terroni Fauvel LC 1500, durante um período de 20 horas. Logo após foram estocadas em dessecador com sílica gel.

As amostras foram homogeneizadas por moagem em almofariz cerâmico, peneiradas em peneiras com abertura de 150 µm e 75 µm; a amostra analítica utilizada foi a fração retida entre estas duas peneiras. Os resultados foram expressos em função do resíduo calcinado, isto é, recalculando os resultados para a amostra na base de não voláteis, como sugerido por Taylor (1997).

A água não evaporável após a liofilização será separada na análise dos resultados em dois grupos: a água quimicamente combinada, como sendo a água dos hidratos C-S-H e das fases aluminatos hidratados (monosulfoaluminato e AFt), e o hidróxido de cálcio (CH). As faixas de temperatura para cada fase e tempo de hidratação encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Faixas de temperatura de decomposição das fases C-S-H e aluminatos hidratados e CH.

Tempo (horas)	C-S-H e aluminatos (°C)	CH (°C)
0,25	28-360	360-450
0,50		
1		
2		
3		
4		375-460
5	28-375	375-485
6		

* As faixas de temperatura aumentam com o tempo devido à presença de cristais melhor formados em função do tempo de hidratação e, portanto, demandam maior quantidade de calor para a desidratação.

A Figura 3 mostra a curva DTG com identificação das 3 regiões de perdas de massa, típica de um cimento parcialmente hidratado. A região I refere-se à água quimicamente combinada (água dos hidratos C-S-H e das fases aluminatos hidratados), a região II refere-se à decomposição do hidróxido de cálcio (CH) e a região III refere-se à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3).

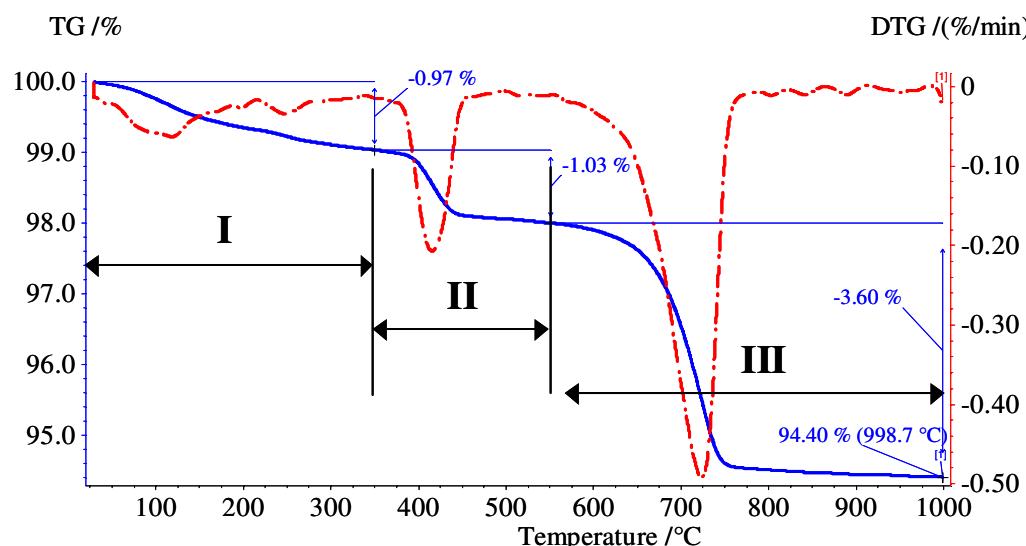


Figura 3 - Curva típica de perda de massa de um cimento hidratado parcialmente: I - referente à água quimicamente combinada (C-S-H e das fases aluminatos hidratados), II – referente à CH e III referente ao CaCO_3 .

3.4 Espectroscopia de Impedância

Essa técnica consiste em medir a capacidade de um material em resistir à passagem de uma corrente elétrica a partir de um campo elétrico senoidal e alternado, obtendo-se um valor de resistência (ohms) em função do tempo de hidratação. O equipamento utilizado foi um Impedancímetro HP 4194A. As freqüências variaram de 100 Hz a 1 MHz com aplicação de uma voltagem de 0,3 V.

O molde foi preparado utilizando-se um recipiente de plástico cilíndrico (diâmetro de 31 mm e altura de 49 mm) com tampa. Duas hastes de aço inoxidável de 2 mm de diâmetro e 35 mm de comprimento, espaçadas de 10 mm, conforme esquematizado na Figura 4. Um cuidado foi tomado para que toda a barra de aço fosse recoberta pela pasta, garantindo sempre a mesma altura.

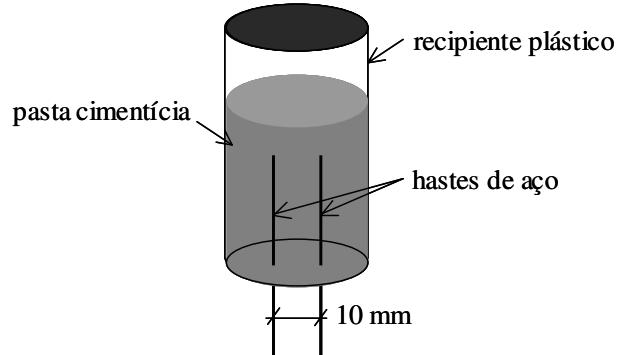


Figura 4 - Esquema ilustrativo do corpo-de-prova utilizado no ensaio de espectroscopia de impedância.

4 ANÁLISE DE RESULTADOS

A Figura 5 mostra os valores da componente elástica (G') e da taxa de calor liberado da pasta de cimento em função do tempo de hidratação.

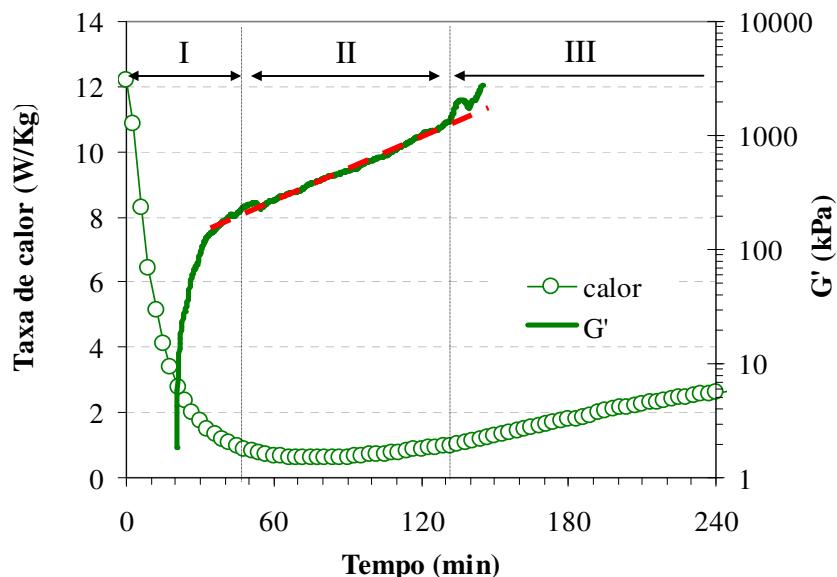


Figura 5 - Valores de G' em função do tempo durante o ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e freqüência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}) de uma pasta de cimento com relação água/cimento de 0,38. Valores de taxa de calor liberado durante ensaio de calorimetria e a identificação dos estágios de indução (I), indução ou dormente (II) e aceleração (III).

Com relação à componente elástica (G'), observa-se que existem 3 regiões bem definidas de comportamento. No início o valor é baixo e cresce até aproximadamente 50 minutos de hidratação. Após este período, a taxa de crescimento diminui, apresentando um aumento linear em relação à escala logarítmica de G' , destacado pela linha tracejada no gráfico. Esta taxa de crescimento indica

que, durante este período, o fenômeno de consolidação é lento. Em aproximadamente 130 minutos de hidratação o valor de G' volta a crescer rapidamente.

4.1 G' x calor de hidratação

A Figura 5 mostra a taxa de calor liberado durante a hidratação da pasta cimentícia e a identificação de 3 períodos (I - pré-indução, II - indução ou dormente e III - aceleração).

A rápida evolução inicial de calor corresponde ao calor de molhamento da superfície e início da dissolução dos aluminatos e sulfatos (TAYLOR, 1997). A curva ascendente com pico máximo de 12 W/kg (início da curva de calorimetria na Figura 5) não foi detectada pois, a mistura do cimento com a água foi feita fora do calorímetro minutos (aproximadamente 3 minutos) antes do início do ensaio. Quando a solubilidade dos aluminatos é reduzida na presença de sulfatos na solução, surge a curva descendente do estágio I. Observa-se que durante este período o valor de G' cresce. Em seguida, o calor liberado é baixo e quase constante, denominando de período de indução, no qual a taxa de crescimento de G' diminui.

Após aproximadamente 120 minutos, a liberação de calor aumenta expressivamente dando início ao período de aceleração (estágio III), coincidindo com o aumento acentuado de G' .

Estas relações de G' com o calor liberado é coerente com o resultado observado por Winnefeld e Holzer (2003).

4.2 G' x produtos hidratados

Com relação à formação de produtos hidratados, observa-se um ligeiro aumento, representado pela porcentagem de água não evaporável, durante o estágio I da Figura 6. Este aumento pode ter contribuído com o aumento de G' observado neste período.

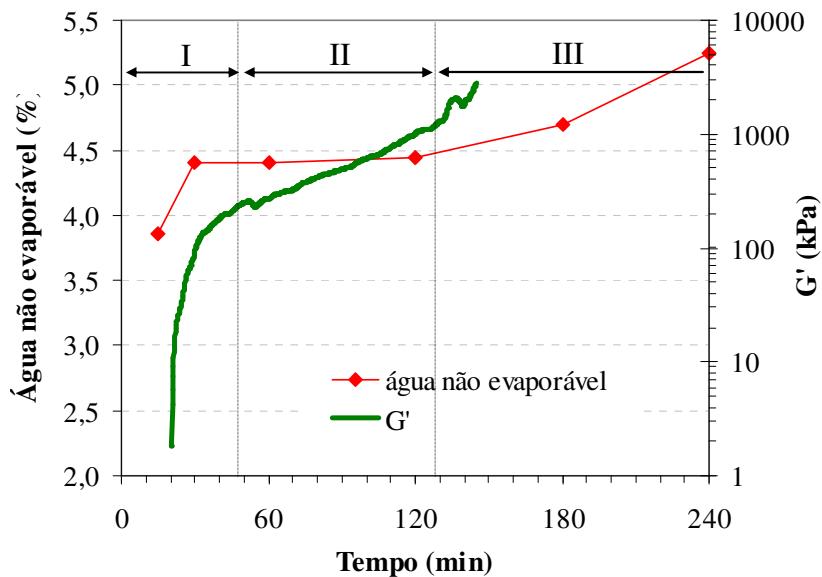


Figura 6 - Porcentagem de água não evaporável (C-S-H, fases aluminatos e CH), determinada por ensaio de termogravimetria em função do tempo de hidratação, de uma pasta de cimento com relação água/cimento de 0,38.. Valores de G' em função do tempo através de ensaio de varredura de tempo, com deformação de 10^{-4} e freqüência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}). Identificação dos estágios de indução (I), indução ou dormente (II) e aceleração (III) por ensaio de calorimetria.

De fato, a formação dos produtos durante os estágios I e II é mínima, isto indica que existem outros fatores responsáveis pela evolução de G' nestes períodos. Já, como esperado, o aumento intenso de G' no estágio III (aceleração) ocorreu com o aumento na formação do produtos hidratados, também constatado por Banfill, Carter e Weaver (1991), Schultz e Struble (1993) e Winnefeld e Holzer (2003).

4.3 G' x resistência à passagem de corrente elétrica alternada

Do ponto de vista físico, as partículas de cimento são partículas carregadas com cargas positivas e negativas, que se atraem dando origem a uma estrutura aglomerada (YOSHIOKA *et al.*, 2002). As forças de aglomeração atuantes são intensificadas com o tempo de hidratação por mecanismo de dissolução-precipitação, durante o qual a morfologia da superfície, a concentração iônica da solução e as cargas na superfície das partículas são modificadas continuamente.

A força iônica, uma das componentes responsáveis pelos fenômenos de aglomeração das partículas, pôde ser avaliada indiretamente, neste trabalho, pela medida de resistência do material à passagem de uma corrente elétrica alternada, cujos resultados encontram-se na Figura 7.

No estágio I e início do estágio II da Figura 7, a resistência à passagem de uma corrente elétrica diminui. Isso ocorre porque após o contato do cimento com a água inicia a dissolução das fases anidras liberando íons para solução. O ponto mínimo de resistência ($P_{mín}$), identificado pela seta, está relacionado ao fim da região de dissolução das fases. A localização deste ponto mostra que o mecanismo de dissolução vai além do estágio I, comentado no ensaio de calorimetria da Figura 5.

O aumento na concentração de íons aumenta a força iônica da solução, comprimindo a dupla camada elétrica da superfície, intensificando a aglomeração entre as partículas (VIALLIS-TERRISSE, NONAT e PETIT, 2001), e contribuindo, assim, com o aumento do valor de G' nestes estágios (I e II) observado na Figura 7.

Após o $P_{mín}$ de resistência, há um pequeno aumento no valor seguido de um patamar, caracterizado pelo equilíbrio entre a taxa de dissolução e precipitação. Após 120 minutos de hidratação, quando a taxa de precipitação torna-se maior que a taxa de dissolução, a quantidade de íons diminui na solução, resultando num aumento da resistência elétrica (CHRISTENSEN *et al.*, 1994; SALEM, 2002), fato comprovado pelo aumento na taxa de calor (Figura 5) e na formação de produtos hidratados (Figura 6).

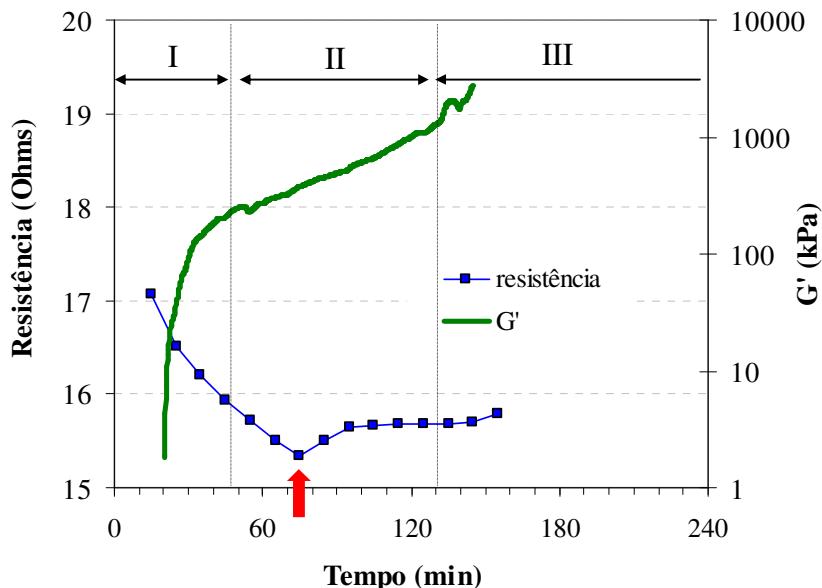


Figura 7 – Valores de resistência à passagem de uma corrente elétrica alternada em função do tempo de hidratação e identificação do ponto de resistência mínima ($P_{mín}$) de uma pasta de cimento com relação água/cimento de 0,38. Valores de G' em função do tempo por ensaio de varredura de tempo com deformação de 10^{-4} e freqüência 1 Hz, logo após ensaio de varredura de deformação (10^{-5} a 10^{-1}). Identificação dos estágios de indução (I), indução ou dormente (II) e aceleração (III) por ensaio de calorimetria.

4.4 Produtos hidratados x resistência à passagem de corrente elétrica

Comparando-se a porcentagem de produtos hidratados (C-S-H, aluminatos hidratados e CH) com os valores de resistência elétrica da pasta cimentícia durante o período de indução, destacado pelo quadrado tracejado na Figura 8, percebe-se que, a porcentagem de hidratos altera pouco, ao contrário

dos valores de resistência. Portanto, o aumento de G' parece ser mais influenciado pela força iônica do meio do que pela formação dos produtos hidratados, durante este período.

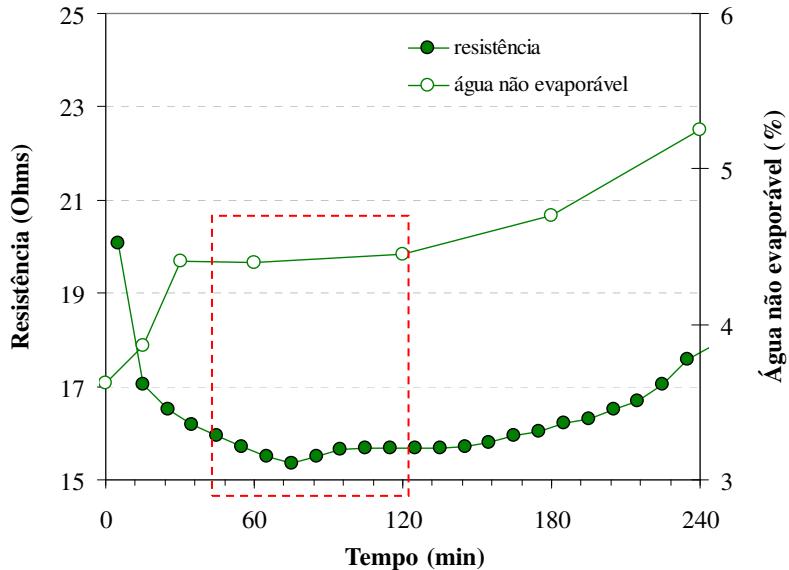


Figura 8 – Valores de resistência à passagem de uma corrente elétrica alternada e porcentagem de água não evaporável (C-S-H, fases aluminatos hidratado e CH) de uma pasta de cimento com relação água/cimento de 0,38, durante os primeiros 240 minutos de hidratação. O quadrado tracejado delimita o período de indução.

Apesar do pequeno volume de hidratos formados, segundo alguns autores (TAYLOR, 1997; ODLER, 1998; SCRIVENER, 1989), forma-se uma camada de C-S-H e um gel amorfó rico em alumina e sílica e pequenas agulhas de etringita (AFt) na superfície dos grãos, minutos após a mistura do cimento com a água, resultando em um aumento na área específica da partícula. Segundo Lea (1999), 1 a 2% de hidratos formados podem ser suficientes para aumentar em 10 vezes a área específica da partícula.

5 CONCLUSÃO

O aumento de consistência dos materiais à base de cimento foi quantificado neste trabalho através da evolução da componente elástica (G') com o tempo de hidratação de uma pasta de cimento com relação água/cimento de 0,38. Com relação à influência das reações químicas de hidratação e da força iônica do meio aquoso no aumento da componente elástica com o tempo, conclui-se que:

- durante o período de pré-indução o fenômeno de aglomeração predomina, intensificado pela reaglomeração das partículas de cimento após a ruptura, resultado da aplicação do ensaio de varredura de deformação; pela dissolução das fases anidras, com consequente aumento da força iônica da solução; por uma pequena porcentagem de produtos hidratados. Além disso, observou-se que o intervalo de dissolução das fases anidras ocorre não somente durante o período de pré-indução, mas, também, em parte do período de indução (dormente);
- durante o período de indução, o aumento da força iônica foi mais significativo, uma vez que as reações químicas são mínimas durante este período;
- durante o período de aceleração comprovou-se que o início da formação dos produtos hidratados, os quais intensificam ainda mais a aglomeração entre as partículas, coincide com o aumento expressivo do valor de G' ;
- destes dados, conclui-se que o fenômeno da hidratação dos cimentos constitui-se de duas etapas, uma primeira de aglomeração das partículas e, uma segunda, de ligação entre as partículas pelos hidratos formados, etapa em que se inicia a evolução da consistência e da resistência mecânica;
- a associação de diferentes técnicas para avaliar as reações de hidratação com técnicas de reometria oscilatória determinou como a hidratação do cimento afeta o comportamento reológico da pasta e pode ser utilizada para estudo da influência de aditivos e adições, usualmente empregados em materiais cimentícios.

6 REFERÊNCIAS

- BANFILL, P.F.G.; CARTER, R.E.; WEAVER, P.J. Simultaneous rheological and kinetic measurements on cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.21, n.6, p.1148-1154. 1991.
- BANFILL, P.F.G. Structure and rheology of cement-based systems. In: FLOW AND MICROSTRUCTURE OF DENSE SUSPENSIONS, 289, 1993, Pittsburgh. **Proceedings...** Pittsburgh, Pa.: Materials Research Society, 1993. p.149-160.
- BANFILL, P.F.G. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. **Construction and Building Materials**, v.8, n.1, p.43-50. 1994.
- BARNES, H.A.; HUTTON, J.F.; K. WALTERS, F.R.S. **An Introduction to Rheology**. 3.ed. Amsterdam: Editora Elsevier Science Publishers B.V., 1993. 199p.
- CHRISTENSEN, B.J., COVERDALE, R.T.; OLSON, R.A.; FORD, S.J.; GARBOCZI, E.J.; JENNINGS, H.M.; MASON, T.O. Impedance Spectroscopy of Hydration Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation, and Application. **Journal of American Ceramic Society**, v.77, p.2789-2804. 1994.
- LEA, F.M. The Chemistry of Cement and Concrete. 3ed. Chemical Publishing Company, 1970, 727p.
- MANSOUTRE, S.; COLOMBET, P.; VAN DAMME, H. Water retention and granular rheological behavior of fresh C3S paste as a function of concentration. **Cement and Concrete Research**, v.29, p.1441-1453. 1999.
- MANSOUTRE, S.; COLOMBET, P.; VAN DAMME, H. Water retention and granular rheological behavior of fresh C3S paste as a function of concentration. **Cement and Concrete Research**, v.29, p.1441-1453. 1999.
- NACHBAUR, L *et al.* Dynamic mode rheology of cement pastes. In: 2nd INTERNATIONAL RILEM WORKSHOP ON HYDRATION AND SETTING. Dijon, France. p 271-280, 1997.
- NACHBAUR, L. *et al.* Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p 183-192, 2001.
- ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: HEWLETT, P.C. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4ed. London: Arnold, 1998, Cap.6, p.241-297.
- PAPO, A.; CAUFIN, B. A Study of the Hydration Process of cement Pastes by means of Oscillatory Rheological Techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 21, p 1111-1117, 1991.
- SAAK, A.W.; JENNINGS, H.M.; SHAH, S.P. The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v.31, p.205-212. 2001.
- SALEM, Th. M. Electrical conductivity and rheological properties of ordinary Portland cement–silica fume and calcium hydroxide–silica fume pastes. **Cement and Concrete Research**, v.32, p.1473–1481. 2002.
- SCHULTZ, M.A. Rheological studies of fresh cement pastes. Urbana, Illinois, 1991. 192p **Tese (Engenharia Cerâmica) - Universidade de Illinois at Urbana-Champaign**.
- SCHULTZ, M.A.; STRUBLE, L.J. Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v.23, p. 273-282, 1993.

SCRIVENER, Karen L. The Microstructure of Concrete. In: MATERIALS SCIENCE OF CONCRETE I. Edited by Ian Skalny. Published by The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio. 1989.

STRUBLE, L.J.; LEI, W.G. Rheological Changes Associated with Setting of Cement Pastes. **Advanced Cement Based Materials**, v.2, p.224-230. 1995.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**, 2nd ed. Londres: Thomas Telford, 1997.

VIALLIS-TERRISSE, Hélène; NONAT, André; PETIT, Jean-Claude. Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.244, n.1, p.58-6. 2001.

WINNEFELD, F.; HOLZER, L. Monitoring early cement hydration by rheological measurements. In: PROCEEDINGS OF 11° INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). Durban, South Africa, 2003.

YOSHIOKA, Kazuhiro; TAZAWAB, Ei-ichi; KAWAIB, Kenji; ENOHATAC, Tomoyuki. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p 1507–1513, 2002.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo aporte financeiro, à DpUnion pelo empréstimo do reômetro AR2000 (TA Instrument), ao Laboratório de Microestrutura (LME) do Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da EPUSP, por disponibilizar a infra-estrutura necessária para realizar esta pesquisa e ao professor Rinaldo Gregorio Filho pela disponibilidade do Impedancímetro, localizado no Laboratório de Propriedades Elétricas, Departamento de Polímeros da Universidade Federal de São Carlos.