

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA
E DE MINAS

TESE DE DOUTORADO

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E
COMPORTAMENTO FÍSICO E MECÂNICO DE
CONCRETOS DE ALTO DESEMPENHO
PRODUZIDOS COM METACAULIM

Autor: Carlos Augusto De Souza Oliveira
Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos
Belo Horizonte, Dezembro de 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA
E DE MINAS

Carlos Augusto de Souza Oliveira

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPORTAMENTO
FÍSICO E MECÂNICO DE CONCRETOS DE ALTO DESEMPENHO
PRODUZIDOS COM METACAULIM

Tese de doutorado
apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2007

**A Deus,
a minha mãe, Maria José,
ao meu pai, em memória
e ao meu filho, Rafael.**

AGRADECIMENTOS

Ao encerrar mais uma etapa de minha vida acadêmica, como a de elaborar uma tese de doutorado, gostaria de deixar registrado a minha profunda gratidão:

A Deus, por me levar para este caminho, onde tive o privilégio de adquirir novos conhecimentos e conhecer pessoas brilhantes.

Ao Prof. Wander Luiz Vasconcelos, pela orientação, conhecimentos adquiridos e o apoio para comigo.

Aos Professores Abdias Magalhães Gomes, Adriana Guerra Gumieri pelos conhecimentos adquiridos, incentivo, amizade e apoio para comigo.

A Imaculada Batista Queiroga, mesmo surgindo num momento mais avançado desta pesquisa, proporcionou um grande apoio para concluir esta etapa.

Aos amigos (as), Weber Guadagnin Moravia, Adimilson Caetano, Mariana Moreira Cavalcanti Canut, Angela de Melo Ferreira, Sávia Cristina Lacerda Poubel Bastos, Eduardo Henrique Martins Nunes, pelo apoio, incentivo e afeto.

Aos funcionários, Isa Maria Marques, Marco Aurélio, Nilce Maria de Paula, Paulo, Alberto, Cléber, Geraldo Evaristo, João, Patrícia, Andréia, Hilda, Cida, e Nelson pelos momentos de alegria e apoio nos Departamentos de Engenharia de Materiais e Construção, Engenharia de Estruturas, Engenharia de Minas e Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

A CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

A Metacaulim do Brasil S. A., pelo fornecimento do metacaulim utilizado neste trabalho de pesquisa.

Ao Engenheiro Guilherme Gallo, pelo apoio junto à Metacaulim do Brasil S.A.

A Camargo Córrea Cimentos S. A., pelo fornecimento do cimento Portland utilizado neste trabalho de pesquisa.

Aos Engenheiros Roger Tadeu Cardoso e Bruno Mendes, pelo apoio junto à Camargo Córrea Cimentos S.A.

A BASF Construction Chemicals Brasil, pelo fornecimento do aditivo superplastificante.

A Engenheira Giovanna Ribeiro, pelo apoio junto à BASF Construction Chemicals Brasil.

A Britadora Santiago pelo fornecimento da brita de gnaisse.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	METACAULIM.....	4
3.1.1	Fontes para a obtenção do metacaulim	6
3.1.2	Características físicas e químicas dos materiais pozolânicos.....	7
3.1.3	Atividade pozolânica do metacaulim	10
3.1.3.1	Influência das condições de calcinação	11
3.1.3.2	Influência do método de produção	12
3.1.3.3	Influência da moagem	13
3.1.3.4	Influência da temperatura de cura.....	15
3.2	USO DE POZOLANAS NA FABRICAÇÃO DE CONCRETOS	15
3.2.1	Influência das pozolanas no estado fresco	17
3.2.1.1	Calor de hidratação	17
3.2.1.2	Trabalhabilidade e consumo de água	21
3.2.1.3	Exsudação.....	25
3.2.1.4	Tempo de pega	26
3.2.2	Influência das pozolanas no estado endurecido	28
3.2.2.1	Resistência à compressão	28
3.2.2.2	Resistência à tração.....	34
3.2.2.3	Módulo de elasticidade.....	36
3.2.2.4	Retração.....	37
3.2.2.5	Durabilidade	44
3.3	MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS.....	50
3.3.1	Pasta de cimento.....	53
3.3.2	Agregado.....	57
3.3.3	Região da zona de transição.....	59
4	MATERIAIS E MÉTODOS	66
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	66
4.1.1	Metacaulim	66
4.1.1.1	Análise química	66
4.1.1.2	Análise química por fluorescência de raios X	67

4.1.1.3	Microscopia eletrônica de varredura com analisador de raios X acoplado (EDS).....	68
4.1.1.4	Análise mineralógica	68
4.1.1.5	Análise térmica.....	68
4.1.1.6	Determinação da densidade por picnometria a hélio	68
4.1.1.7	Granulometria a laser.....	69
4.1.1.8	Determinação da superfície específica - método BET	69
4.1.1.9	Determinação da atividade pozolânica pelo método das argamassas e pelo método químico	69
4.1.2	Cimento	70
4.1.2.1	Análise química	70
4.1.2.2	Determinação da resistência à compressão axial.....	70
4.1.2.3	Determinação da massa específica, superfície específica e da distribuição do tamanho de partículas do cimento	71
4.1.2.4	Determinação da água da pasta de consistência normal e dos tempos de pega	71
4.1.2.5	Determinação do potencial hidrogeniônico do cimento e do metacaulim	71
4.1.3	Agregado miúdo	72
4.1.3.1	Constantes físicas do agregado miúdo	72
4.1.4	Agregado graúdo.....	73
4.1.4.1	Determinação da granulometria	73
4.1.4.2	Determinação da massa específica	73
4.1.4.3	Determinação da massa unitária.....	74
4.1.4.4	Porosidade aparente	74
4.2	DEFINIÇÃO DAS PROPORÇÕES DOS CONSTITUINTES DOS CONCRETOS ..	74
4.3	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS CONCRETOS NO ESTADO FRESCO	77
4.3.1.1	Determinação dos abatimentos do tronco de cone (“slump test”) dos concretos	77
4.3.1.2	Determinação da massa específica dos concretos.....	78
4.3.1.3	Avaliação do pH dos concretos no estado fresco	78
4.4	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS CONCRETOS NO ESTADO ENDURECIDO	79
4.4.1.1	Determinação da resistência à compressão dos concretos.....	79
4.4.1.2	Resistência à tração na flexão	79
4.4.1.3	Determinação do módulo de elasticidade estático dos concretos	80

4.4.1.4	Determinação da massa específica aparente e da absorção de água dos concretos no estado endurecido	80
4.4.1.5	Determinação do desgaste por abrasão dos concretos.....	83
4.4.1.6	Determinação do potencial hidrogeniônico dos concretos endurecidos	85
4.4.1.7	Determinação da retração dos concretos	86
4.5	AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS	88
4.5.1	Análise química dos concretos.....	89
4.5.2	Análise de microscopia eletrônica de varredura dos concretos	89
4.5.3	Análise de difração de raios X dos concretos	90
4.5.4	Análise de FTIR dos concretos	90
4.5.5	Análises térmicas dos concretos	92
4.5.6	Análise de porosimetria por intrusão de mercúrio dos concretos.....	92
4.6	ANÁLISE ESTEROLÓGICA DOS CONCRETOS	94
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO METACAULIM	99
5.1.1	Análise química por via úmida.....	99
5.1.2	Análise química por fluorescência de raios X.....	100
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	100
5.1.4	Análise de difração de raios X.....	102
5.1.5	Análise térmica	103
5.1.6	Análise físicas do metacaulim	105
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND CPV ARI	108
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA AREIA	109
5.4	CARACTERIZAÇÃO DA BRITA.....	111
5.5	COMPORTAMENTO DOS CONCRETOS NO ESTADO FRESCO.....	112
5.5.1	Abatimentos do tronco de cone (“slump test”) dos concretos	112
5.5.2	Análise do pH dos concretos no estado fresco	114
5.5.3	Massa específica dos concretos no estado fresco.....	115
5.6	COMPORTAMENTO DOS CONCRETOS NO ESTADO ENDURECIDO	115
5.6.1	Massa específica aparente dos concretos no estado endurecido.....	115
5.6.2	Resistência à Compressão Axial.....	116
5.6.3	Resistência à tração na flexão	120
5.6.4	Módulo de elasticidade estático	122
5.6.5	Desgaste por abrasão dos concretos.....	124
5.6.6	Absorção de água dos concretos	127

5.6.6.1	Absorção de água conforme norma MB 2611.....	127
5.6.6.2	Resultados da absorção de água e da porosidade aparente conforme a norma brasileira NBR 12766.....	129
5.6.6.3	Absorção de água por capilaridade segundo a metodologia portuguesa LNEC E 393.....	130
5.6.7	Potencial hidrogeniônico (pH) dos concretos endurecidos.....	133
5.6.8	Retração dos concretos.....	134
5.7	AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS CONCRETOS.....	137
5.7.1	Análise química dos concretos endurecidos.....	137
5.7.2	Microscopia eletrônica de varredura e análise por EDS dos concretos.....	138
5.7.3	Difração de raios X dos concretos.....	150
5.7.4	Análises térmicas dos concretos.....	154
5.7.5	FTIR.....	157
5.7.6	Porosimetria dos concretos.....	160
5.8	ANÁLISE ESTEREOLÓGICA DOS CONCRETOS.....	166
6	CONCLUSÕES.....	171
7	CONTRIBUIÇÕES ESPECÍFICAS DESTE TRABALHO.....	176
8	SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS.....	177
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	178

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 – Estrutura cristalina da caulinita.	5
Figura 3. 2 – Curvas termodiferencial e termogravimétrica da argila caulínica.	12
Figura 3. 3 – Comportamento do calor de hidratação em diferentes misturas.	20
Figura 3. 4 – Variação da trabalhabilidade de argamassas com diferentes teores de sílica ativa.	22
Figura 3.5 – Morfologia da sílica ativa obtida por microscopia eletrônica de transmissão.....	24
Figura 3. 6 – Variação do tempo de pega de pastas de cimento com diferentes porcentagens de sílica ativa.....	27
Figura 3. 7 – Comportamento da resistência à compressão, do concreto com sílica ativa e com metacaulim de alta reatividade.....	30
Figura 3. 8 – Comportamento da resistência à compressão do concreto com diferentes teores de sílica ativa e de metacaulim de alta reatividade.....	31
Figura 3. 9 – Relação entre resistência à compressão e deformação do concreto aos 287 dias com diferentes teores de substituições de metacaulim.....	32
Figura 3. 10 – Resistência à compressão dos concretos de referência e com adição de 10% de metacaulinita e sílica ativa.....	33
Figura 3. 11 – Comportamento da resistência à tração em concretos com MCAR e com sílica ativa.	34
Figura 3. 12 – Comportamento da resistência à tração na flexão e na compressão diametral de concretos produzidos com sílica ativa e MCAR.	35
Figura 3. 13 – Módulo de elasticidade em função do teor de substituição.	36
Figura 3. 14 – Representação esquemática da adsorção da água em um capilar de pasta de cimento.....	41
Figura 3. 15 – Espectro de raios X da reação do agregado de opala ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), na cura térmica em solução a 1N NaOH. a) após 3 dias de cura; b) após 14 dias de cura.	46
Figura 3. 16 – Seção polida de um corpo-de-prova de concreto.....	51
Figura 3. 17 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura de um concreto (Imagens obtidas nesta pesquisa).	51
Figura 3. 18 – Representação diagramática da zona de transição e da matriz de pasta de cimento do concreto.....	52

Figura 3. 19 - Cristais de hidróxido de cálcio (portlandita) formados na hidratação do cimento Portland.....	53
Figura 3. 20 – Produtos de hidratação do cimento. a) Cristais de etringita; b) cristais de monossulfato de cálcio.....	54
Figura 3. 21 – Fotomicrografia eletrônica de varredura típicas de cristais de etringita e de monossulfato hidratado.....	55
Figura 3. 22 – Morfologia típica do C-S-H (I) e da portlandita (CH).....	56
Figura 3. 23 – Representação esquemática de uma pasta de cimento bem hidratada de cimento Portland pozolânico.....	60
Figura 3. 24 – Índice de Orientação dos cristais de portlandita ao longo da espessura da zona de transição: Cimento francês CPA 55; b) cimento canadense tipo 10.....	62
Figura 3. 25 – Modelos para a zona de transição: a) modelo de BARNES et al; b) modelo de ZIMBELMAN (1985); c) modelo de OLLIVIER-GRANDET (1982); d) modelo de MONTEIRO (1985).	64
Figura 4. 1 – Fita pH e escala de cores para diferentes pHs.....	78
Figura 4. 2 – Teste de Resistência à tração na flexão.....	79
Figura 4. 3 – Corpos-de-prova prismáticos com dimensões de (7 x 7 x 28) cm.....	80
Figura 4. 4 – Avaliação da absorção d’água dos concretos segundo as metodologias: a) NBR 12766; b) MB – 2611; c) LNEC E 393.....	82
Figura 4. 5 – Amostras de concreto, na forma de paralelepípedo regulares. a) Concreto sem substituição de cimento por metacaulim; b) Concreto com 5% de substituição de cimento por metacaulim; c) Concreto com 15% de substituição de cimento por metacaulim.....	83
Figura 4. 6 – Máquina para ensaio de desgaste tipo “Amsler”.	84
Figura 4. 7 – Phgâmetro.	86
Figura 4. 8– Aparelho comparador.	88
Figura 4. 9 – Curva de intrusão e extrusão de mercúrio.....	93
Figura 4. 10 – Ilustração esquemática da intrusão e extrusão de mercúrio. As setas indicam a direção do fluxo de mercúrio.	93
Figura 4. 11 – Classificação geométrica dos poros da pasta de cimento.....	94
Figura 4. 12 – Seqüência de operações realizadas nas análises das imagens dos concretos.	96
Figura 4. 13 – Seção transversal das amostras de concretos na idade de 28 dias. a) CONC0%; b) CONC5%; c) CONC15%.	97

Figura 5. 1 – Fotomicrografias do metacaulim. a) 350 X, b) 3000X, c)3000X e d) 10000X.	101
Figura 5. 2 – Espectro de difração de raios X do metacaulim.	103
Figura 5. 3 – Termoanálises do metacaulim.....	104
Figura 5. 4 – Diagrama de pozolanicidade do metacaulim.....	106
Figura 5. 5 – Distribuição granulométrica do metacaulim.....	107
Figura 5. 6 – Ensaio de pH, método da fita de pH, dos concretos no estado fresco. a) CONC 0%; b) CONC 5% e c) CONC 15%.	114
Figura 5. 7 – Comportamento dos concretos com relação à resistência à compressão em função da idade.....	118
Figura 5. 8 – Modo de ruptura observado para corpo de prova do concreto com 15% de substituição de cimento por metacaulim, aos 91 dias de idade.....	119
Figura 5. 9 – Resistência à tração na flexão em função do teor de substituição de cimento por metacaulim, aos 28 dias de idade.....	121
Figura 5. 10 – Módulo de elasticidade dos concretos em função do teor de substituição de cimento por metacaulim.....	124
Figura 5. 11 – Influência do grau de solitação, teor de substituição na perda de massa dos concretos submetidos ao desgaste por abrasão.	126
Figura 5. 12 – Absorção de água dos concretos versus teor de substituição de cimento por metacaulim.....	129
Figura 5. 13 – Absorção de água e porosidade aparente em função do teor de substituição de cimento por metacaulim.....	130
Figura 5. 14 – Detalhe das amostras de concretos, após 7 dias de realização do ensaio de absorção de água por capilaridade.	132
Figura 5. 15 – Curvas de retração por secagem dos concretos.	135
Figura 5. 16 – Fotomicrografias por elétrons retroespalhados dos concretos aos 28 dias de idade, fator água/aglomerante de 0,35, e teores de substituições de cimento por metacaulim de: A) 0%; B) 5%; C e C1) 15%.	139
Figura 5. 17 – Fotomicrografias por elétrons retroespalhados dos concretos aos 91 dias de idade, fator água/aglomerante de 0,35, e teores de substituições de cimento por metacaulim de: A) 0%; B) 5%; C) 15%.	140
Figura 5. 18 – Fotomicrografias por elétrons retroespalhados do concreto com 15% de substituição de cimento por metacaulim aos 28 dias idade.....	143
Figura 5. 19 – Análise química via EDS do ponto 1.....	144
Figura 5. 20 – Análise química via EDS do ponto 2.....	144

Figura 5. 21 – Análise química via EDS do ponto 3.....	145
Figura 5. 22 – Análise da zona de transição do concreto CONC0%. A) idade de 28 dias; B) idade de 91 dias.....	146
Figura 5. 23 – Análise da zona de transição do concreto CONC5%. A) idade de 28 dias; B) idade de 91 dias.....	147
Figura 5. 24 – Análise da zona de transição do concreto CONC15%. A) idade de 28 dias; B) idade de 91 dias.....	148
Figura 5. 25 – Espectro de DRX do concreto CONC0% na idade de 28 dias.	150
Figura 5. 26 – Espectro de DRX do concreto CONC5% na idade de 28 dias.	150
Figura 5. 27 – Espectro de DRX do concreto CONC15% na idade de 28 dias.	151
Figura 5. 28 – Espectro de DRX do concreto CONC0% na idade de 91 dias.	151
Figura 5. 29 – Espectro de DRX do concreto CONC5% na idade de 91 dias.	152
Figura 5. 30 – Espectro de DRX do concreto CONC15% na idade de 91 dias.	152
Figura 5. 31 – Brita de gnaiss. a) detalhes dos agregados b) Ampliação do ponto "1" da Figura 5.33 a).....	153
Figura 5. 32 – Curvas de TG dos concretos.	155
Figura 5. 33 – Curvas de DTA dos concretos.....	156
Figura 5. 34 – Espectros de absorção do infravermelho dos concretos.....	157
Figura 5. 35 – Gráfico de intrusão cumulativo de mercúrio versus diâmetro médio de poros. (28 dias).	161
Figura 5. 36 – Gráfico de intrusão cumulativo de mercúrio versus diâmetro médio de poros. (91 dias).	162
Figura 5. 37 – Gráfico de intrusão incremental de mercúrio versus diâmetro médio de poros (28 dias).	162
Figura 5. 38 – Gráfico de intrusão incremental de mercúrio versus diâmetro médio de poros (91 dias).	163
Figura 5. 39 – Imagens das seções transversais do CONC15%. a) e c) Imagens originais; b) e d) Imagens após a etapa de segmentação. Aumento das imagens: 1,03; Área: 4309 mm ²	167
Figura 5. 40 – Brita de gnaiss.	169
Figura 5. 41 – Gráfico de distribuição de tamanhos dos agregados, gerado automaticamente pelo Quantikov para as amostras do CONC15%.	170

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1 – Exigências químicas exigidas por norma para as pozolanas.	7
Tabela III. 2 – Composição química típica de metacaulim de alta reatividade.	8
Tabela III. 3 – Exigências físicas para as pozolanas.	9
Tabela III. 4 – Média da resistência à compressão.	32
Tabela III. 5 – Carga elétrica passante de concreto com relação a/c de 0,4.	49
Tabela IV. 1 – Metodologias analíticas adotadas na caracterização química do metacaulim.	67
Tabela IV. 2 – Características físico-química do aditivo superplastificante.	75
Tabela IV. 3 – Quantidade de materiais nas misturas de concretos.	76
Tabela IV. 4 – Valores adotados como referência para o coeficiente de absorção de água por capilaridade dos concretos pesquisados, segundo metodologia LNEC E 393.	82
Tabela IV. 5 – Resultados do desgaste por abrasão de amostras de referência.	85
Tabela IV. 6 – Massa de amostra empregadas nas análises de FTIR dos concretos.	91
Tabela V. 1 – Análise química do metacaulim.	99
Tabela V. 2 – Análise química semiquantitativa por fluorescência de raios X.	100
Tabela V. 3 – Análise química por EDS do metacaulim.	102
Tabela V. 4 – Resultados da análise térmica.	104
Tabela V. 5 – Propriedades físicas do metacaulim.	105
Tabela V. 6 – Atividade pozolânica do metacaulim pelo método químico.	106
Tabela V. 7 – Resultados da granulometria a laser.	107
Tabela V. 8 – Características físicas, químicas e mecânicas do cimento CPV ARI. ...	108
Tabela V. 9 – Caracterização do agregado miúdo.	110
Tabela V. 10 – Caracterização do agregado graúdo.	111
Tabela V. 11 – Abatimento do tronco de cone dos concretos.	113
Tabela V. 12 – Massa específica aparente dos concretos no estado fresco.	115
Tabela V. 13 – Massa específica aparente dos concretos no estado endurecido.	116
Tabela V. 14 – Resultados de resistência à compressão axial dos concretos.	117
Tabela V. 15 – Resultados da resistência média à compressão axial (f_{cm}) dos concretos.	117
Tabela V. 16 – Resultados da resistência à tração na flexão dos concretos.	121
Tabela V. 17 – Resultados do módulo de elasticidade estático dos concretos.	123

Tabela V. 18 – Resultados do desgaste por abrasão dos concretos aos 28 dias.	125
Tabela V. 19 – Resultados da absorção de água dos concretos conforme norma MB – 2611.	128
Tabela V. 20 – Coeficientes de absorção de água dos concretos por capilaridade. ...	131
Tabela V. 21 – Potencial hidrogeniônico dos concretos endurecidos.....	133
Tabela V. 22 – Análise química via úmida dos concretos nas idades de 28 e 91 dias.	137
Tabela V. 23 – Análise química via EDS dos pontos identificados na Figura 5.16 (idade de 28 dias).	142
Tabela V. 24 – Análise química via EDS dos pontos identificados na Figura 5.17 (idade de 91 dias).	142
Tabela V. 25 – Perda de massa dos concretos referente a desoxidrilação do hidróxido de cálcio.....	156
Tabela V. 26 – Relação de bandas entre as fases portlandita e calcita.	159
Tabela V. 27 – Medidas obtidas no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.	160
Tabela V. 28 – Resultados do diâmetro limite e do diâmetro característico dos concretos.	165
Tabela V. 29 – Relações entre a porosidade total e a porosidade ink-bottle dos concretos.	166
Tabela V. 30 – Parâmetros geométricos dos grãos do CONC15%.	167
Tabela V. 31 – Parâmetros estereológicos métricos e morfológicos do CONC15%. .	168

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- a/aglo – Relação água/ aglomerante (cimento + pozolana), em massa
- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASTM – American Society for Testing and Materials (USA)
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- BS – British Standard
- C_2S – $2 CaO.SiO_2$ – Silicato dicálcio ou bicálcico
- C_3S – $3 CaO.SiO_2$ – Silicato tricálcio ou tricálcico
- $Ca(OH)_2$ – Hidróxido de cálcio ou portlandita
- $CaCO_3$ – Carbonato de cálcio ou calcita
- CaO – Óxido de cálcio
- CONC0% - Concreto sem substituição de cimento por metacaulim
- CONC5% - Concreto com 5% de substituição de cimento por metacaulim
- CONC15% - Concreto com 15% de substituição de cimento por metacaulim
- CP V ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
- C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado
- DIN – Deutsches Institut fur Normung, Berlin (Alemanha)
- DMC – Dimensão Máxima Característica
- DRX – Difração de raios X
- DTA OU ATD – Análise termo diferencial
- EDS – Energy Dispersive Spectrometry - Analisador dispersivo em energia
- H – H_2O
- IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
- MCAR – Metacaulim de alta reatividade
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MPa – MegaPascal
- NBR – Norma Brasileira Registrada
- S – SiO_2
- TG – Análise termogravimétrica

RESUMO

A relação estrutura-propriedade constitui a essência da moderna ciência dos materiais. Para o concreto, material com estrutura heterogênea e complexa, esta relação ainda não está bem estudada. O entendimento da estrutura dos concretos fabricados com pozolanas é importante para que se possa compreender as melhorias no seu desempenho. O metacaulim, pozolana silico aluminosa derivada normalmente da calcinação de alguns tipos de argilas, como os caulins, é um dos materiais que, atualmente, estão sendo empregados como adições minerais na produção de concretos. A maioria dos estudos realizados com esta adição mineral na fabricação de concretos avaliou apenas sua influência nas propriedades mecânicas. Neste trabalho foram avaliadas, além das propriedades mecânicas, as propriedades microestruturais dos concretos. Foram estudados concretos com teores de 0, 5 e 15% de substituição de cimento por metacaulim. As propriedades mecânicas dos concretos foram correlacionadas com as propriedades microestruturais. As análises térmicas e de espectrometria no infravermelho dos concretos demonstraram que, para a mesma relação água/aglomerante, o teor de hidróxido de cálcio dos concretos reduziu com o aumento do teor de metacaulim nas misturas, sendo este comportamento um dos responsáveis pelos melhores comportamentos físicos dos concretos fabricados com metacaulim em relação ao concreto de referência. De um modo geral, a baixa relação água/aglomerante adotada nos traços foi o principal motivo da semelhança física da estrutura dos concretos. A redução da porosidade e do diâmetro médio dos poros dos concretos com a evolução da hidratação e com a elevação do teor de substituição de cimento por metacaulim proporcionaram o refinamento da estrutura dos poros dos concretos, que, por sua vez, contribuiu para a densificação da microestrutura, corroborando para as melhorias observadas nas propriedades físicas e microestruturais dos concretos. As análises de pH mostraram que os teores de substituições de cimento por metacaulim estudados não contribuem para fenômenos de corrosão de armadura. Os resultados permitem concluir que o emprego de metacaulim na fabricação de concretos é tecnicamente viável na produção de concretos com alto desempenho e durabilidade.

ABSTRACT

Structure-property relationships represent the essence of the modern materials science. For concretes, materials with heterogeneous and complex structures, these relationships still are not well developed. The incorporation of different materials in its manufacture, such as pozzolans, has contributed, even more, the increase the complexity of its microstructure. The description of the structure of concretes manufactured with pozzolans, is important in order to understand its performance. The metakaolin, aluminosilicate material obtained from the calcination of some types of clays such as kaolinitic clays and kaolin, is one of the materials that recently are being used as mineral admixture in the production of high-performance concretes. The majority of the studies carried out with this mineral admixture, evaluated only its influence on the mechanical properties of concretes. In this work the microstructure of the concrete manufactured with metakaolin was evaluated. In this research, concrete was manufactured with 0, 10 and 15% cement replaced by metakaolin. The relationships between physical properties and microstructure of concretes were studied. The thermal analyses and of spectrometry in the infrared spectrometry data of the concrete showed that for the same water/agglomerate ration, the calcium hydroxide content reduced with the increase of metakaolin content in the concrete, being this behavior partially responsible for the improved physical behavior of the concrete manufactured with metacaolim when compared the reference concrete. In a general way, the low water/agglomerate ration was foud to be a major cause of the physical similarity of the structure of the concretes. The reduction of the porosity and the average diameter of the pores of the concrete with the hidration evolution and with the cement content replaced by metakaolin had provided a refinement of the pore structure of the concrete. This contributed to densification of the microstructure, corroborating the improvements observed in the physical and microstructural properties of the concrete. The pH analyses showed that the metakaolin contents did not contribute for the armor corrosion phenomena. The results allow us to suggest that the use of metakaolin is technically viable in the production of concrete with high performance and durability.

1 INTRODUÇÃO

Os avanços na tecnologia do concreto mostram que o uso de pozolanas, como o metacaulim, é essencial para a produção de concretos com excelentes propriedades físicas (POON et al., 2001).

Devido ao menor custo de obtenção, em relação ao cimento Portland, o uso de pozolanas na fabricação de concretos tornou-se bastante atrativo economicamente.

Quanto aos benefícios ecológicos, o volume total de subprodutos pozolânicos e cimentantes gerados no mundo pelos fornos das usinas termoelétricas, metalúrgicas e siderúrgicas excedem 500 milhões de toneladas a cada ano. Na maioria destes subprodutos, constata-se grande presença de elementos químicos poluentes que podem provocar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Contribuindo para o desenvolvimento sustentável, a construção civil, em especial na produção de concretos, apresenta-se como uma excelente opção para o uso desses materiais, visto que, geralmente, os metais existentes podem ser aprisionados pelos produtos de hidratação do cimento tornando-se estáveis.

Quanto aos benefícios na engenharia, podemos salientar que o aumento da resistência do concreto a níveis mais elevados, ou seja, de 50 MPa, usual no início da década de 80, para mais de 100 MPa, atualmente empregadas, somente foi possível, graças ao uso de aditivos superplastificantes e, sobretudo, ao emprego de um ou mais tipo de adições minerais, entre as quais pode-se citar as pozolanas representadas pela sílica ativa, cinza volante e cinza de casca de arroz.

Em função da potencialidade do uso do metacaulim como adição mineral, verifica-se um aumento na busca de maior conhecimento do comportamento do concreto com o uso desta pozolana. No Brasil, até o presente momento, foram realizados poucos trabalhos sobre o assunto, mesmo apresentando uma grande potencialidade para o uso do metacaulim em concretos. Dentre os trabalhos elaborados, podem-se destacar:

- ZAMPIERI (1989) pesquisou o metacaulim proveniente de argilas caulínicas calcinadas;

- BARATA (1998) estudou o rejeito da indústria de papel para a produção do metacaulim de alta reatividade;
- SOUZA (2003) verificou a influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência.

A nível internacional é crescente o número de publicações técnico/científicas relacionadas à esta pozolana. Segundo BARATA (1998) este crescimento deu-se, principalmente, a partir da metade da década de 90, com os trabalhos de CALDARONE et al. (1994) e ZANG e MALHOTRA (1995).

No entanto, os trabalhos publicados sobre o uso do metacaulim na fabricação de concretos enfatizaram as propriedades mecânicas e durabilidade dos concretos. Diante disso, constata-se a necessidade de realizar estudos avaliando a microestrutura dos concretos produzidos com o metacaulim, para que se possa entender melhor a sua influência nas propriedades dos concretos, e verificar a sua viabilidade técnica como material alternativo na produção de concretos.

2 OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo geral avaliar a microestrutura dos concretos de açtp desempenho produzidos com metacaulim, bem como verificar as variações nas propriedades físicas e mecânicas decorrentes da inclusão desta pozolana como substituição parcial à massa de cimento Portland.

Quanto aos objetivos específicos pretende-se:

- Caracterizar o metacaulim comercialmente encontrado no mercado brasileiro;
- Verificar as alterações na microestrutura dos concretos fabricados com metacaulim;
- Estabelecer correlações entre microestrutura e propriedades físicas, mecânicas e de durabilidade dos concretos;
- Verificar a influência do metacaulim no pH dos concretos nos estados fresco e endurecido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os estudos sobre concretos contendo metacaulim encontram-se, atualmente, em um estágio menos avançado que os concretos contendo outras adições minerais. Constatam-se poucos trabalhos visando o uso desta adição ao concreto, principalmente no Brasil, justificando, como ponto de partida deste trabalho, a revisão bibliográfica apresentada.

3.1 METACAULIM

O metacaulim é uma pozolana silico aluminosa derivada normalmente da calcinação, entre 600 e 900 °C, de alguns tipos de argilas, como as argilas caulínicas e os caulins (POON et al., 2001; SOUZA, 2003; GLEIZE et al., 2007).

A primeira forma de obtenção desta pozolana foi por meio da calcinação de argilas caulínicas. Recentemente, segundo METHA e MALHOTRA (1996), tem-se obtido esta pozolana através da calcinação e da moagem de argilas especiais como o caulim muito puro.

O termo caulim, originado da palavra chinesa “*kauling*” (colina alta), é empregado para designar um grupo de silicatos hidratados de alumínio, incluindo, principalmente, os minerais caulinita e haloisita. Este material foi descoberto na região montanhosa de Jauchau Fu (Província Jiangxi), na China e era conhecido como “china clay” (MONTE et al, 2003).

Os caulins são silicatos aluminosos hidratados, cuja composição química aproxima-se de $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, o que corresponde a cerca de 45,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 , 13,96% de H_2O e outros elementos em menor quantidade como o ferro, titânio, manganês, magnésio, potássio e sódio (MONTE et al, 2003).

O caulim pertence ao grupo 1:1 dos argilo-minerais, sendo seu subgrupo composto pelos minerais caulinita, diquita, nacrita e haloisita. A designação 1:1 está relacionada ao fato da rede atômica desses minerais ser formada, essencialmente, por uma camada de sílica tetraédrica (quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo de silício)

ligada a uma camada de alumina octaédrica (oito átomos de oxigênio ligados a um átomo de alumínio), como mostra a Figura 3.1 (MONTE et al, 2003).

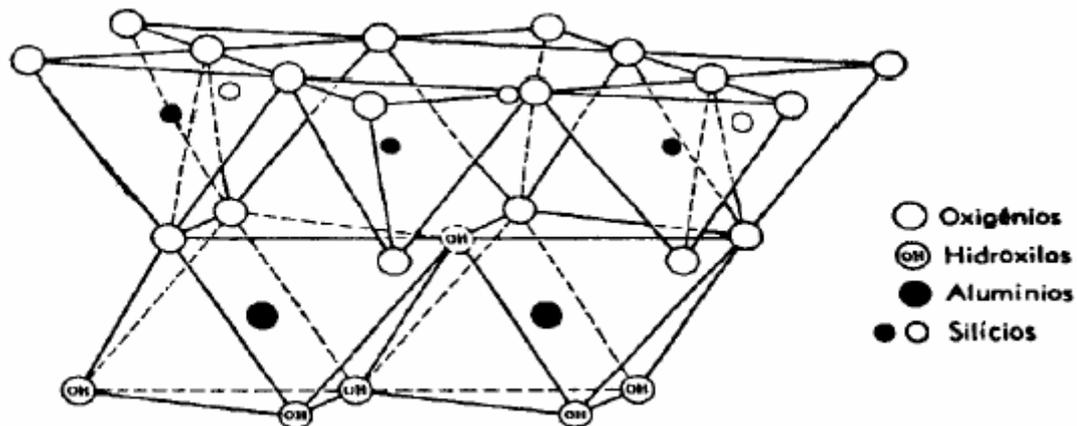


Figura 3. 1 – Estrutura cristalina da caulinita.

Fonte: GRIM (1962); MITCHELL (1976); MONTE et al (2003).

As reservas mundiais de caulim são bastante abundantes e de ampla distribuição geográfica. Porém, apenas 4 países detêm cerca de 95,0 % de um total estimado de, aproximadamente, 14,2 bilhões de toneladas: Estados Unidos (53,0%), Brasil (28,0%), Ucrânia (7,0%) e Índia (7,0%). As reservas brasileiras de caulim atingiram, em 2000, um total em torno de 4,0 bilhões de toneladas, das quais 2,2 bilhões são medidas. Os Estados do Amazonas, Pará e Amapá são as Unidades da Federação com maior destaque, participando, respectivamente, com 63,4; 18,9; e 8,9 % do total das reservas (DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL, 2001).

É importante mencionar que o prefixo “meta” é utilizado para denotar mudança. Essa palavra é de origem grega e significa “além de”. Cientificamente, esse prefixo é utilizado para denotar a última hidratação de uma série. No caso do metacaulim, a mudança que ocorre é a desoxidrilação advinda da “queima” por período definido.

3.1.1 Fontes para a obtenção do metacaulim

Empresas americanas produzem metacaulim através do beneficiamento de argilas caulínicas e posterior calcinação em baixas temperaturas (BARATA, 1998). Esta forma de produção consiste, primeiramente, no peneiramento a úmido de argilas caulínicas de modo que as fases inertes sejam removidas. Posteriormente, o material lavado é calcinado a uma temperatura específica. Após a queima, realiza-se a moagem da argila calcinada até que a mesma alcance o diâmetro médio de aproximadamente 1,5 μm .

BARATA (1998) produziu esta adição mineral por meio da calcinação na faixa de temperatura entre 700 e 800 °C do rejeito do processo de produção de uma mistura que beneficia caulim para ser utilizado como cobertura (“*coating*”) na indústria de papel. Segundo o autor, quando este rejeito é calcinado nesta faixa de temperatura torna-se um material extremamente reativo e, possivelmente, pode ser empregado na produção de concretos de alto desempenho.

Independente da fonte que origina o metacaulim, as características físicas e químicas da matéria-prima são importantes para a obtenção de uma pozolana com boa reatividade.

Segundo SOUZA (2003), não basta apenas que a argila apresente elevados teores de caulim para que se obtenha um metacaulim de elevada reatividade. A temperatura de queima ou calcinação é extremamente importante e afeta diretamente a atividade pozolânica do produto resultante.

Alguns autores denominam o metacaulim de alta superfície específica como metacaulim de alta reatividade. A alta superfície específica desta pozolana (na ordem de 850 m^2/kg) lhe confere alta reatividade com os produtos da hidratação do cimento Portland.

MASSAZZA e COSTA (1979) afirmam que a atividade pozolânica do metacaulim está diretamente relacionada com a superfície específica nas primeiras idades de hidratação do cimento, sendo que, em idades posteriores, essa atividade pozolânica está relacionada aos teores de sílica e alumina reativa, o que ratifica a grande

influência da moagem, principalmente, no que se refere às primeiras idades, na aceleração da atividade pozolânica e, conseqüentemente, no desenvolvimento das resistências.

3.1.2 Características físicas e químicas dos materiais pozolânicos

No Brasil, os materiais pozolânicos tais como os provenientes do metacaulim, devem estar em conformidade com as exigências químicas estabelecidas pela Norma Brasileira Registrada (NBR) 12653 – Materiais pozolânicos. Na Tabela III.1 são apresentadas algumas exigências químicas descritas pela NBR 12653, bem como as exigências das normas internacionais Indian Standards Institution (IS) 13444 — “Specification for burnt clay pozzolan”, e American Society for Testing and Materials (ASTM) C 618 — “Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture Portland cement concrete”.

Tabela III. 1 – Exigências químicas exigidas por norma para as pozolanas.

Exigências químicas	IS 1344 (1968)	ASTM C 618 (1991)	NBR 12653 (1992)
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ – % min.	70	70	70
SiO ₂ – % min.	40	-	-
CaO – % máx.	10	-	-
MgO – % máx.	3	-	-
SiO ₃ – % máx.	3	4	4
Na ₂ O + K ₂ O – % máx.	3	-	-
Teor de umidade – % máx.	-	3	3
Álcalis solúveis em água – % máx.	0,1	-	-
Álcalis disponíveis em Na ₂ O – % máx.	-	1,5	1,5
Material solúvel em água – % máx.	1	-	-
Perda ao fogo – % máx.	5	10	10

De acordo com a norma NBR 12653, o metacaulim é classificado como material pozolânico da classe N. Nesta classe estão os materiais naturais e artificiais que obedecem os requisitos químicos e físicos desta norma, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, “cherts” silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas.

SOUZA (2003) faz uma ressalva quanto a algumas exigências das normas citadas na Tabela III.1. Segundo o autor, quando se visa a utilização de metacaulim de alta reatividade (área específica da ordem de 12.000 m²/kg), o teor mínimo de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ deve ser elevado a 90%. Outro valor questionado pelo autor foi o referente à perda ao fogo máxima, a qual sugere, que seja diminuída para o máximo de 3%. A definição desses valores tem como base as literaturas referentes ao assunto e objetiva assegurar uma maior atividade pozolânica do metacaulim de alta reatividade. A Tabela III.2 apresenta uma composição química típica do metacaulim de alta reatividade obtida por MEHTA e MALHOTRA (1996) e por SOUZA (2003)

Tabela III. 2 – Composição química típica de metacaulim de alta reatividade.

Elementos químicos expressos na forma mais estável	Porcentagem em massa	
	MALHOTRA e MEHTA (1996)	SOUZA (2003)
SiO ₂	51,52	49,17
Al ₂ O ₃	40,18	43,70
Fe ₂ O ₃	1,23	2,06
CaO	2,00	0,01
MgO	0,12	0,23
Álcalis	0,53	1,96
Perda ao fogo	2,01	2,70

Segundo SANTOS (1992) e ZAMPIERI (1989), a composição química, mesmo não sendo um parâmetro adequado para avaliação da pozolanicidade (pois impossibilita a diferenciação entre a sílica cristalina e não cristalina), apresenta-se como uma forma de controle de produção ou de recepção de uma argila, com relação à sua origem ou procedência. Contudo, para que este controle seja eficaz, há a necessidade de se ter valores mínimos para os compostos avaliados, visando a garantia da atividade pozolânica, principalmente no que se refere aos valores de SiO₂ e Al₂O₃ (SOUZA 2003).

LEA (1971) ressalta que argilas com maiores teores de Al_2O_3 resultam num metacaulim com maior atividade pozolânica.

BATTAGIN (1987), citando como exemplo a caulinita, também relaciona a maior presença do Al_2O_3 aos maiores teores deste argilomineral, que são os componentes verdadeiramente ativos por tratamento térmico, pois quanto maior o teor de SiO_2 , a partir de uma determinada faixa de composição química, maior é a presença de materiais com pouca atividade pozolância, como o quartzo. AMBROISE et al. (1993) e SALVADOR (1995) apud SOUZA (2003), também constataram a maior reatividade com a cal para o tipo de argila com maior teor de Al_2O_3 .

Quanto às exigências físicas, o metacaulim deve estar em conformidade com as exigências da NBR 12653, apresentadas na Tabela III.3.

Tabela III. 3 – Exigências físicas para as pozolanas.

Propriedades	Classes de material pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira 45 μ m, % máx.	34	34	34
Índice de atividade pozolânica:			
- com cimento Portland aos 28 dias em relação ao controle, % min;	75	75	75
- com cal aos 7 dias, em MPa;	6,0	6,0	6,0
- água requerida, % máx..	115	110	110

A classificação do material pozolânico apresentada na Tabela III.3, é descrita pela norma NBR 12653:

- Classe N: Pozolanas naturais e artificiais que obedecem os requisitos químicos e físicos desta norma, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, “cherts” silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas;
- Classe C: Cinza volante produzida pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas que obedece aos requisitos da NBR 12653;

- Classe E: Qualquer pozolana cujos requisitos diferem das classes anteriores, conforme estabelecido na NBR 12653. Vale mencionar que alguns materiais que se enquadram nesta classe podem apresentar propriedades aglomerantes.

Segundo a norma NBR 12653, o material pozolânico deve atender as exigências físicas e química estabelecidas, caso contrário, o material deve ser rejeitado.

A norma IS 13444 (1968), no que refere às exigências físicas para pozolana comum do tipo do metacaulim, estabelece que a superfície específica mínima, obtida pelo método de Blaine, deve ser de 320 m²/kg, e o limite máximo de material retido na peneira 325 mesh (45 µm) deve ser 12%, valor inferior ao limite máximo de 34 % especificado pela norma brasileira NBR 12653.

3.1.3 Atividade pozolânica do metacaulim

A atividade pozolânica de um material está relacionada à sua composição mineralógica, ou seja, ao teor de sílica amorfa ou não cristalina. No caso das argilas termicamente ativadas, esse componente está associado à porcentagem de argilomineral presente.

É sabido que a ativação térmica ao ar de muitos minerais argilosos leva, por desidratação, à uma quebra total ou parcial das estruturas cristalinas do mineral para formar uma fase de transição com alta reatividade. Um exemplo típico é a obtenção do metacaulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ou AS_2), que ocorre com a calcinação de argilas ricas em caulinita.

AMBROISE et al. (1993) e MURAT (1983b) ressaltam que a atividade pozolânica das argilas calcinadas dependem da natureza (tipo, grau de cristalização e composição mineralógica) e do conteúdo do argilomineral presente, da finura do material e das condições de calcinação (equipamento, tempo e temperatura). Além do que, limita-se diante da presença de minerais pozolanicamente inertes como quartzo, feldspato, óxidos e hidróxidos de ferro, entre outros. A influência de cada um dos fatores citados na atividade pozolânica da argila calcinada será descrita nos próximos itens.

3.1.3.1 Influência das condições de calcinação

As condições de calcinação da caulinita têm sido objeto de estudo desde o século 19, uma vez que a calcinação exerce influência direta na atividade pozolânica do metacaulim.

A influência da calcinação pode ser dividida em três aspectos: a temperatura ótima, o tempo de calcinação e o método utilizado na calcinação. Quanto à temperatura ótima, é consenso nas várias pesquisas relacionadas ao assunto que no caso de argilas caulínicas, os valores ideais encontram-se entre 650 e 850 °C (SAAD et al., 1982; MURAT e COMEL, 1983; DAVIES, 1985; AMBROISE et al., 1993; CORDEIRO e DÉSIR, 2001; SOUZA, 2003). Segundo SOUZA (2003), o intervalo obtido nestes trabalhos vai ao encontro do estipulado pela norma indiana IS 1344 (1968), que especifica o intervalo de 700 a 800 °C. HE et al. (1995), estudando a influência da temperatura, constatou para argilas montmoriloníticas que a maior atividade pozolânica é obtida quando a calcinação é realizada a 830 °C.

A preocupação em restringir a temperatura máxima de calcinação é justificada por alguns autores pelo fato que em temperaturas superiores a 900 °C o metacaulim (ou metacaulinita) tende a cristalizar-se novamente formando espinélio Al/Si, que após 1100 °C forma a mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e a cristobalita (SiO_2), apresentando uma menor superfície específica e pouca ou praticamente nenhuma atividade pozolânica (GRIM, 1962; SANTOS, 1992; ANDRIOLO, 1984; SCANDIUZZI e ANDRIOLO, 1986).

De acordo com SOUZA (2003), uma das formas de se verificar o efeito da temperatura de calcinação na atividade pozolânica do metacaulim é o monitoramento pela análise térmica diferencial (ATD). Na Figura 3.2 são apresentadas as curvas termodiferencial e termogravimétrica de uma amostra de argila caulínica, onde, segundo BATTAGIN (1987) apud SOUZA (2003), constata-se que a temperatura de desidroxilação da caulinita (550 °C) é evidenciada no pico da reação endotérmica, que estende-se até 980 °C, representando o início da recristalização do retículo desordenado com nucleação da mulita, indicando a perda da atividade pozolânica potencial. O pico de reação a 40 °C representa a perda de umidade por parte da argila caulínica. Segundo COOK (1986), a temperatura de desidroxilação da caulinita ocorre num patamar

inferior ao intervalo ótimo definido para a sua calcinação, para que se possa garantir a sua total amorfização.

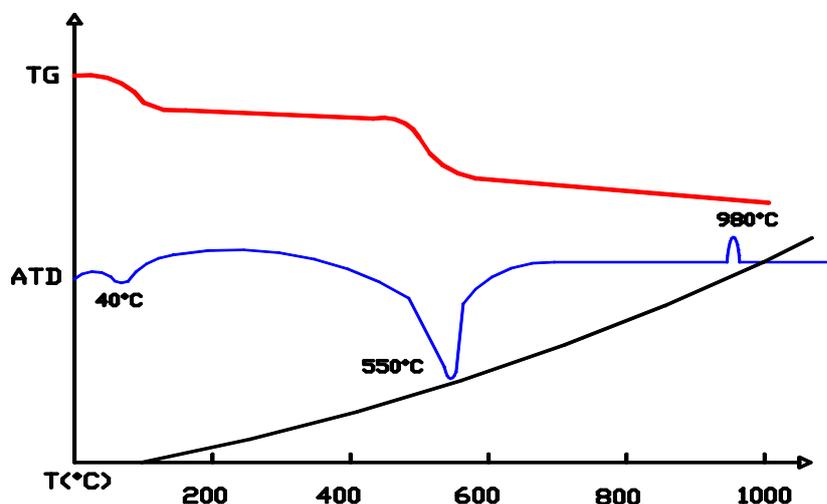


Figura 3. 2 – Curvas termodiferencial e termogravimétrica da argila caulinitica.

Fonte: BATTAGIN (1987) apud SOUZA (2003).

SCANDIUZZI e ANDRIOLO (1986) ratificam as vantagens da ATD no controle da produção do metacaulim, visto que não havendo pico endotérmico entre 500 °C e 560 °C, a argila estará bem calcinada, pois já foi formada a metacaulinita. Os autores acrescentam, entretanto, a necessidade de apresentação do pico exotérmico a 950 °C, pois significa que a transformação da metacaulinita em compostos cristalinos ainda não ocorreu. SOUZA (2003) ressalta que outro fator importante é o tempo utilizado para a realização desta etapa. COOK (1986), em estudo experimental, afirma que longos períodos de exposição a temperaturas acima da faixa de desidroxilação resultam na recristalização da estrutura da argila.

3.1.3.2 Influência do método de produção

SOUZA (2003) menciona que outro ponto de influência na atividade pozolânica é o método de produção, onde normalmente se emprega a nível industrial, o uso do forno rotativo ou de leito fluidizado. Uma das grandes diferenças entre estes fornos é que, no segundo, o tempo de calcinação é reduzido a poucos minutos (GUPTA e RAO,

1978; COOK, 1986 apud SOUZA 2003). Contudo, em qualquer um dos processos de calcinação, a faixa de temperatura localiza-se entre 700 °C e 850 °C (MURAT e COMEL, 1983).

A influência do método de produção na reatividade pozolânica do metacaulim foi avaliada por MURAT e COMEL (1983). Neste trabalho, os autores constataram que o processo de calcinação mostrou-se menos eficiente no forno rotativo em relação ao forno fixo, o que, conseqüentemente, resultou numa menor amorficidade e menor reatividade do material proveniente do forno rotativo. Os autores acrescentam ainda que o processo de calcinação, obtido através do uso de forno rotativo, necessitou de um menor tempo de calcinação. Contudo, devido à elevada finura da caulinita e às características mineralógicas da matéria-prima, teve-se uma maior aglomeração das partículas. A maior aglomeração decorrente do uso de forno rotativo também foi constatada por AMBROISE et al. (1994).

3.1.3.3 Influência da moagem

Segundo COOK (1986) e SALVADOR (1995), um dos fatores que também pode influenciar a atividade pozolânica é a moagem. Segundo os autores, esta etapa se faz necessária pela excessiva aglomeração das partículas, normalmente existente nas argilas durante o processo de calcinação tanto em fornos rotativos quanto nos de leito fluidizado, pelo fato de necessitarem de horas ou de minutos para a calcinação. Esta etapa, segundo COOK (1986) citado por SOUZA (2003), corresponde de 25% a 30 % do custo total necessário para a produção do metacaulim, daí a necessidade de se buscar a sua redução. Acredita-se que, quando da produção do metacaulim de alta reatividade, material com alta superfície específica, tenha-se um maior custo do processo de moagem, visto que tem-se a necessidade de obtenção de uma menor granulometria.

SOBRINHO (1970) e SAAD et al. (1982) constataram que na produção do metacaulim proveniente da calcinação de argilas caulíníticas, há a necessidade da moagem ser realizada até a obtenção de uma superfície específica de 850 m²/kg, para melhorar o desenvolvimento das propriedades pozolânicas.

Segundo SOUZA (2003), mesmo com as melhorias obtidas com o aumento da superfície específica para patamares na ordem de 850 m²/kg, outros autores visando a obtenção de um metacaulim com alta reatividade, partiram para valores ainda maiores, no que se refere a esta característica física.

Argilas com altos teores de minerais com extrema dureza e que não sofrem a influência da calcinação, como por exemplo, o quartzo, exigem a necessidade de várias horas de moagem para que o metacaulim obtenha a granulometria específica, visando a melhoria de sua atividade pozolânica (SOUZA, 2003). A obtenção de uma menor granulometria do metacaulim pode garantir, segundo SAMPAIO et al. (2001), um maior efeito na cinética de consumo do hidróxido de cálcio e no desenvolvimento da resistência. Esta situação pôde ser verificada por CORDEIRO e DÉSIR (2001), que analisando a reatividade de diferentes granulometrias de metacaulim, obtiveram os melhores resultados nas pozolanas com maior superfície específica.

Em trabalho experimental em concretos, ZHANG E MALHOTRA (1995) constataram a alta reatividade do metacaulim com superfície específica de 16.800 m²/kg, na fabricação de argamassas com teores de substituição de 10% e 20%, em massa, de cimento, por este material. O mesmo comportamento foi observado por AMBROISE et al. (1994), porém, utilizando o metacaulim com superfície de 2000 m²/kg. WILD et al. (1997) relatam que a finura tem grande influência nas melhorias existentes nas primeiras idades do concreto e pouca influência nas resistências em idades superiores a 90 dias.

Decorrentes da elevada finura deste material, nos concretos com metacaulim com elevada superfície específica, como o metacaulim de alta reatividade, tem-se também os efeitos filler de nucleação e de densificação da zona de transição (SOUZA, 2003). Segundo SOUZA (2003), o efeito filler foi relatado por vários autores (KOSTUCH et al., 2000; KHATIB e WILD, 1996; DELVASTO e MORALES, 2000; POON et al.; 2001) pela diminuição da porosidade de pastas, argamassas e concretos, com diferentes teores de substituição de metacaulim de alta reatividade. FRIAS e CABRERA (2000) acrescentam que este efeito é mais intenso após o primeiro dia. O aumento de densidade e a melhoria da resistência da zona de transição em relação à mistura de referência, foram ratificadas por ASBRIDGE et al. (2002) em pastas com diferentes relações água/(cimento + metacaulim de alta reatividade). SOUZA (2003) ressalta que

não se pode descartar o efeito da atividade pozolânica nas primeiras idades, visto que todas pozolanas de alta reatividade já apresentam reação nas primeiras idades.

3.1.3.4 Influência da temperatura de cura

Além dos fatores anteriormente relacionados, a temperatura em que se processa a reação pozolânica também pode influir na atividade pozolânica do metacaulim, mais especificamente em sua velocidade de reação. OLIVEIRA et al. (1995) estudaram a cinética da reação entre o metacaulim e o hidróxido de cálcio, onde constataram que o aumento da temperatura proporciona também um aumento de cinética de reação. Os autores também constataram que a taxa de reação torna-se bastante lenta depois de ter sido consumido cerca de 80 % de hidróxido de cálcio nas temperaturas de reação de 45 °C e 75 °C.

3.2 USO DE POZOLANAS NA FABRICAÇÃO DE CONCRETOS

ISAIA (1995) ressalta que o uso de pozolanas teve como motivo principal, nos seus primórdios, a diminuição dos custos ou aumento da resistência. No entanto, o autor observou através de pesquisas de laboratório, que ao longo do tempo as adições minerais tornaram-se importantes para garantir uma maior durabilidade das estruturas de concreto com elas executadas.

As adições pozolânicas tiveram grande impulso ao serem usadas em concretos de cimento Portland porque, além dos aspectos técnicos, proporcionam vantagens econômicas, e substituem um material nobre (clínquer Portland), além de conferirem melhores características de qualidade. Segundo SWAMY (1986), apud ISAIAS (1995), a maioria das adições minerais são sub-produtos industriais considerados resíduos e, seu emprego nos concretos representa elevados benefícios pela economia, menor custo de energia, proteção ambiental e conservação dos recursos naturais. Em termos técnicos, as vantagens se consubstanciam pelo aumento da estanqueidade e da durabilidade das estruturas, obtidos pelo refinamento dos poros.

MEHTA (1989) apud ISAIAS (1995), relata que a tendência atual é o emprego cada vez maior de elevados teores de adição de pozolanas em concretos estruturais,

trazendo, como conseqüência, menores consumos de cimento, melhoria da trabalhabilidade, menor calor de hidratação e aumento da durabilidade.

ISAIAS (1995) ao analisar trabalhos apresentados em conferências internacionais sobre o uso de adições minerais no concreto ressalta a importância que as pozolanas estão adquirindo, em escala ascendente. O autor destaca que nestes eventos o número é crescente de autores participantes, de diferentes países e de trabalhos publicados que versam sobre a influência das pozolanas sobre o incremento da durabilidade do concreto.

Vale ressaltar que a introdução de pozolanas no concreto resulta em uma série de alterações em suas propriedades, tanto no estado fresco como no estado endurecido. Estas propriedades tendem a refletir a ação física, principalmente no que se refere ao tamanho das partículas que via de regra são mais finas que as do cimento Portland, bem como a ação química resultante da atividade pozolânica e a atuação em conjunto das duas ações.

As reações químicas envolvidas quando se introduz adições minerais ao concreto, segundo SABIR et al. (2001), têm sido bastante discutidas pela comunidade científica. Embora existam inúmeras teorias para justificar a reatividade das pozolanas, é universalmente aceito que a principal reação cimentícia ocorre pela dissolução da sílica vítrea/amorfa, produzindo sílica em solução na água do poro, que, então, reage com o hidróxido de cálcio (CH) para formar gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

A alumina, também presente nas pozolanas, dissolve-se em ambiente de pH elevado. Uma pequena quantidade dessa alumina é incorporada ao gel de C-S-H. No entanto, a maior parte reage para formar aluminato de cálcio hidratado (CAH) e sílico-aluminato de cálcio hidratado (CASH), normalmente cristalinos, que contribuem não só para o processo cimentício como também para a resistência mecânica (SABIR et al., 2001; TAYLOR, 1997).

Os produtos cristalinos formados dependem, principalmente, da relação AS/CH e da temperatura de reação. Adicionalmente, se algum carbonato é encontrado livre, pode ocorrer a formação de carbo-aluminatos.

Para o metacaulim, os níveis ótimos de substituição do cimento Portland por essa pozolana estão associados à natureza e proporção dos diferentes minerais componentes da argila e, ainda, da temperatura e tempo de reação dos produtos que são formados no sistema cimento Portland-metacaulim.

Muitos estudos têm sido conduzidos no sentido de examinar as reações de hidratação e para determinar os níveis de reatividade do metacaulim relativamente às condições de processamento e à pureza da argila utilizada na sua obtenção.

As argilas (caulim) utilizadas na obtenção do metacaulim devem ser purificadas e refinadas através de técnicas padrões de processamento de minerais, pois as impurezas podem reduzir a reatividade do produto final.

A temperatura de ativação térmica, que varia entre 700 e 800 °C, é de máxima importância e depende das características do mineral utilizado.

Estudos realizados têm mostrado que quanto mais rica em caulim (90% ou mais), for a argila utilizada, maiores são os valores de resistência à compressão e menores os níveis de hidróxido de cálcio (CH) encontrados nos concretos endurecidos (SOUZA, 2003).

Os itens 3.2.1 e 3.2.2 abordam os efeitos da incorporação de adições minerais nas propriedades do concreto, tanto no estado fresco quanto endurecido.

3.2.1 Influência das pozolanas no estado fresco

A influência das adições minerais no concreto no estado fresco serão descritas neste sub-item.

3.2.1.1 Calor de hidratação

O significado do calor de hidratação do cimento em tecnologia de concreto é múltiplo. O calor de hidratação pode, muitas vezes, ser um problema (por exemplo, em estruturas de concreto massa), e outras tantas vezes um auxílio (por exemplo, em

concretagem durante o inverno, quando a temperatura ambiente pode ser muito baixa para fornecer energia de ativação para as reações de hidratação) (MEHTA e MONTEIRO, 1994). A quantidade total de calor e as taxas de liberação de calor pela hidratação dos compostos individuais podem ser usadas como índices de suas reatividades.

O calor de hidratação é influenciado pela finura do aglomerante cimento Portland e da adição mineral utilizada na fabricação de concretos. Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), devem ser estabelecidos alguns limites para a finura dos materiais cimentícios, devido ao calor liberado nas suas reações.

Normas americanas e indianas impõem valores mínimos de finura às argilas calcinadas (superfície específica e/ou resíduo na peneira 45 μm). A norma indiana IS 1344 estabelece um limite de 12% de material retido na peneira 325 mesh (45 μm) e uma superfície Blaine mínima de 3200 cm^2/g . A norma americana ASTM 618 especifica apenas que o percentual máximo retido na mesma peneira deve ser de 34%. MEHTA e MONTEIRO (1994) comentam que o percentual máximo de 20% para partículas maiores que 45 μm é adequado para assegurar qualidade e uniformidade do material.

SAAD et al. (1982), utilizando metacaulim com superfície específica de 850 m^2/kg na produção de concreto massa, obtiveram uma diminuição do calor de hidratação, principalmente nas primeiras idades. Os autores justificaram que este comportamento deveu-se aos altos níveis de substituição de cimento por metacaulim, adotados na ordem de 30% a 50%.

Segundo SOUZA (2003), este comportamento tende a ser diferente quando se usa metacaulim com alta superfície específica. AMBROISE et al. (1994) verificaram aumentos do calor de hidratação, em relação à mistura de referência, de 1, 6 e 8 $^{\circ}\text{C}$, em pastas com substituições de 10, 20 e 30% de metacaulim com alta superfície específica, respectivamente, confirmando, deste modo, o efeito acelerador desta pozolana sobre o processo de hidratação de cimento. Este comportamento também foi obtido por BAI e WILD (2002) quando do uso de teores de substituição de 10% e 15% em argamassas.

Estes estudos evidenciam um panorama semelhante ao observado quando do uso da sílica ativa, ou seja, não oferece possibilidade de diminuição do calor de hidratação para estes materiais (SOUZA, 2003).

ZHANG e MALHOTRA (1995), num trabalho experimental em concretos que envolveu uma mistura de 10 % de metacaulim com alta superfície específica, outra com 10 % de sílica ativa, verificaram temperaturas semelhantes na mistura de referência e com sílica, sendo estas, um pouco inferiores as obtidas com o metacaulim. Na mistura com metacaulim a temperatura máxima ocorreu em torno das 15 horas de hidratação, enquanto que nas demais, a temperatura máxima ocorreu às 19 horas (sílica ativa) e às 20 horas (referência). As maiores temperaturas nas mistura com o metacaulim mantiveram-se até o fim do ensaio, ou seja, até o sexto dia. Os autores creditam estes resultados à alta reatividade do metacaulim com o Ca(OH)_2 . Os resultados deste trabalho estão apresentados na Figura 3.3.

SABIR et al. (2001), utilizando argamassas, também constataram ligeiro aumento no calor de hidratação nas argamassas com sílica e metacaulim com alta superfície específica, em relação à argamassa de referência.

A comparação entre argamassas com sílica ativa e com metacaulim de alta reatividade, em relação ao calor de hidratação, também foi o foco principal do trabalho realizado por FRIAS et al. (2000), onde constatou-se que as argamassas com 10% e 30% de metacaulim apresentaram um incremento na temperatura de 10 % a 15 %, em relação à argamassa de referência, e ligeiramente superiores aos obtidos com sílica ativa. Segundo os autores, o incremento de temperatura na argamassa com metacaulim de alta reatividade ocorreu entre a 18^o e 30^o hora de hidratação, intervalo semelhante ao observado por FRIAS e CABRERA (2001). FRIAS et al. (2000) apud SOUZA (2003) acrescentam que o metacaulim de alta reatividade é um típico exemplo em que o efeito da reação pozolânica é compensado pelo efeito diluição decorrente da substituição de cimento Portland.

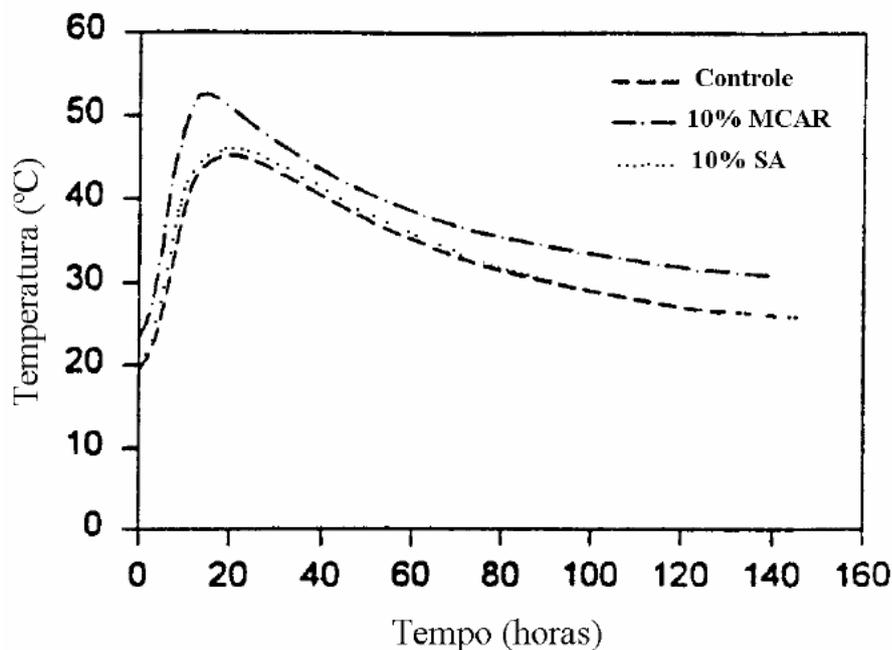


Figura 3.3 – Comportamento do calor de hidratação em diferentes misturas.

Fonte: ZANG E MALHOTRA (1995)

Utilizando metacaulim de alta reatividade em conjunto com a cinza volante, BAI e WILD (2002) obtiveram menores valores para o calor de hidratação.

No Brasil, durante a construção da barragem de Jupιά¹ (Mato Grosso do Sul), utilizou-se o metacaulim no concreto-massa dessa barragem, em níveis de substituição da ordem de 30 a 50% da massa de cimento, ocasionando uma redução na elevação adiabática da mistura. Segundo SAAD et al. (1982), esta redução está relacionada aos altos níveis de substituição de cimento por metacaulim.

SOUZA (2003) relata que os comportamentos discrepantes entre os resultados apresentados por diversos pesquisadores relacionados à influência do metacaulim no calor de hidratação pode ser decorrente de diferenças existentes na sua pureza e na sua granulometria. Segundo este autor, esta situação evidencia claramente a necessidade de um maior número de pesquisas visando esclarecer, de modo mais

¹ A barragem de Jupιά, localizada no estado de Mato Grosso do Sul, foi a primeira obra de concreto do Brasil em que foi empregado a argila calcinada.

preciso, a influência das características físicas e mineralógicas do metacaulim nesta propriedade.

3.2.1.2 Trabalhabilidade e consumo de água

A trabalhabilidade do concreto é definida pela norma americana ASTM C 125², como a propriedade que determina o esforço necessário para manipular uma quantidade de concreto fresco com uma perda mínima de homogeneidade. O termo manipular inclui as operações das primeiras idades como lançamento, adensamento e acabamento.

De acordo com MEHTA e MONTEIRO (1994) trabalhabilidade é uma propriedade composta de pelo menos dois componentes:

1. A fluidez, que descreve a facilidade de mobilidade;
2. A coesão, que descreve a resistência à exsudação ou à segregação.

MEHTA e MONTEIRO (1994) ressaltam que devido à natureza composta desta propriedade, e à sua dependência do tipo de construção e dos métodos de lançamento, adensamento e acabamento, nenhum método único de ensaio pode ser projetado para medir trabalhabilidade.

Universalmente, a trabalhabilidade do concreto é determinada pelo ensaio de abatimento do tronco de cone (“slump test”). Para o mesmo propósito, o segundo método em ordem de importância é o ensaio de Vebe, que tem mais significado para misturas secas.

A trabalhabilidade do concreto é influenciada pelo consumo de água, granulometria dos agregados, aditivos químicos e adições minerais. Vários trabalhos avaliaram a influência desses fatores nesta propriedade, especialmente na demanda de água.

SOUZA (2003), resalta que o uso de pozolanas em concretos, como o metacaulim, sílica ativa e cinza volante, resulta normalmente no aumento da demanda de água, quando comparado com o concreto sem uso de adição mineral, para a obtenção da

² AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. ASTM C 125 – Definitions of Terms Relating to Concrete Aggregates. Philadelphia, 1993.

mesma consistência. O aumento na demanda de água no concreto devido ao uso do metacaulim pode ser constatado nos trabalhos realizados por BASHEER et al. (1999) e QIAN e LI (2001).

Este aumento na demanda de água está associado a elevada superfície específica destas pozolanas em relação ao cimento Portland.

RAO (2003) avaliou a trabalhabilidade de argamassas produzidas com adição mineral de sílica ativa e observou que a trabalhabilidade diminui com o aumento do teor de sílica ativa. O autor acredita que esta diminuição está relacionada com a alta superfície específica desta pozolana. Os resultados desta pesquisa pode ser visualizado graficamente na Figura 3.4.

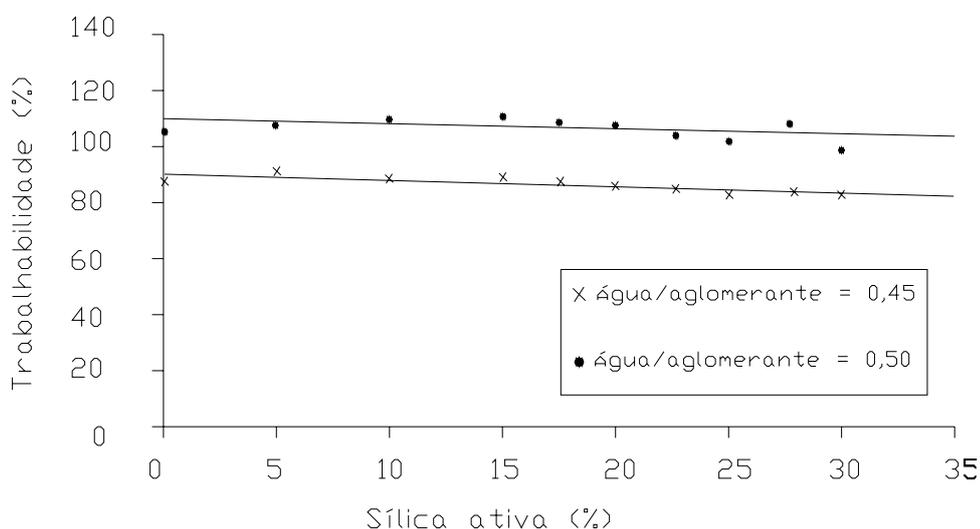


Figura 3. 4 – Variação da trabalhabilidade de argamassas com diferentes teores de sílica ativa.

Fonte: RAO (2003).

SABIR et al. (1999), relatando o aumento da demanda de água em concretos com metacaulim, verificaram que os testes padronizados de trabalhabilidade (abatimento do tronco de cone, Vebe, fator de compactação) não foram capazes de quantificar a influência nas propriedades do estado fresco dos concretos fabricados com esta pozolana, em especial nas misturas com baixa relação a/aglo, haja visto que estas misturas, mesmo aparentando estarem relativamente secas, exibiam uma boa coesão e compacidade quando vibradas.

Segundo SOUZA (2003), na comparação da demanda de água obtida com o metacaulim com as demais pozolanas, são observados poucos dados para que se possam fornecer conclusão a respeito do assunto. CALDARONE et al. (1994), comparando a demanda de água de concretos com o metacaulim e com sílica ativa, constataram uma diminuição de 25 a 35% no consumo de aditivo superplastificante no concreto com o metacaulim.

Aditivos superplastificantes, também chamados de aditivos redutores de água de alta eficiência, por serem capazes de reduzir o teor de água do concreto de três a quatro vezes, consistem de tensoativos aniônicos de cadeia longa, massa molecular elevada (20000 a 30000), com um grande número de grupos polares na cadeia do hidrocarboneto. Quando adicionados à mistura, são adsorvidos pelas partículas de cimento. O tensoativo confere uma forte carga negativa, a qual auxilia a reduzir, consideravelmente, a tensão superficial da água circundante e aumentar acentuadamente a fluidez do sistema (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

O consumo deste aditivo na fabricação de concretos com metacaulim foi avaliado por vários autores. CALDARONE e GRUBER (1995) obtiveram uma redução de 28% na demanda de superplastificante no concreto com metacaulim, em relação ao concreto com sílica ativa. Avaliando teores de substituição de 5, 10, 15 e 20%, CHRISTODOULOU (2000) chegou a uma redução média de 20% no consumo de superplastificante com o uso do metacaulim em relação à sílica ativa. Por outro lado, ZHANG e MALHOTRA (1995), em outro trabalho experimental com o uso do metacaulim e da sílica ativa no concreto, em teores de substituição na ordem de 10% sobre a massa de cimento, chegaram à conclusão que o tipo de adição não resultou em variação no consumo de superplastificante. BARATA (1998), estudando concretos com teores de adição de 10% tanto para a sílica quanto para o metacaulim, constatou que para $a/(c+MCA)$ de 0,39 e 0,47, o consumo de superplastificante no concreto com metacaulim diminuiu em aproximadamente 30% e 17%, respectivamente, em comparação ao obtido no concreto com a sílica ativa. Contudo, para a relação $a/(c+MCA)$ de 0,64 o consumo de superplastificante no concreto com sílica ativa foi de 40% do obtido com o uso do metacaulim. Acredita-se que este comportamento deve-se a forma esférica da sílica ativa, conforme apresentada na Figura 3.5.

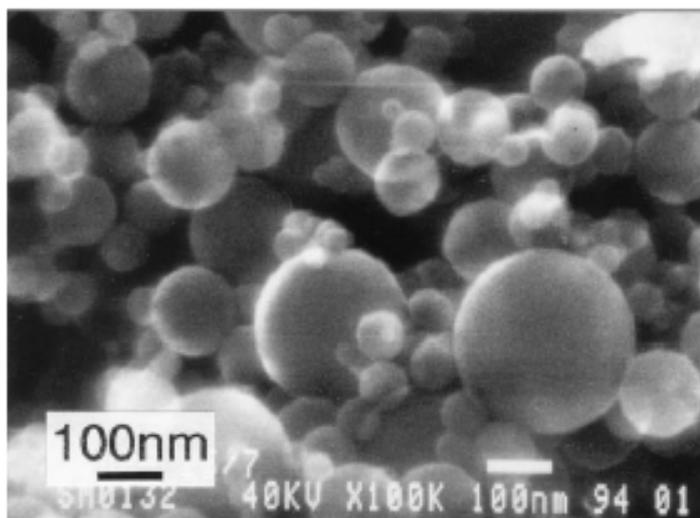


Figura 3.5 – Morfologia da sílica ativa obtida por microscopia eletrônica de transmissão.

Fonte: MITCHELL et al. (1998).

Segundo SOUZA (2003), mesmo com ausência de resultados conclusivos, acredita-se que pelo fato da granulometria do metacaulim ser, em média, dez vezes superior à da sílica ativa, a sua adoção tende a requerer um menor consumo de superplastificante, pois em poucas situações há um maior consumo deste aditivo, por parte do concreto com o metacaulim.

AÏTCIN e NEVILLE (1993) apontam que a trabalhabilidade do concreto diminui devido à tendência de floculação entre os grãos de cimento e à conseqüente retenção de água entre esses grãos, resultando em um aumento do atrito interno da mistura durante o adensamento. Devido às cargas elétricas superficiais nas partículas de cimento, decorrente do uso dos superplastificantes, há uma separação dessas partículas, que se desfloculam e aumentam a fluidez da mistura de tal modo que uma relação água/cimento muito baixa pode ser suficiente para uma adequada trabalhabilidade.

COLLEPARDI (1994) apud FERREIRA (1999) menciona dois problemas relacionados com o uso de superplastificantes: (1) a tendência da perda rápida de consistência depois da adição, que reduz o efeito benéfico da alta trabalhabilidade na hora da colocação do concreto; (2) a ação dos superplastificante é muito dependente do tipo de cimento e da temperatura do concreto.

O problema da perda rápida da plasticidade do concreto é essencialmente devido à compatibilidade do cimento com o superplastificante (AÏTCIN e NEVILLE, 1993). Estes aditivos, quando colocados no concreto, são usados em uma proporção geralmente superior a 0,8% e inferior a 5% da massa do cimento, variando conforme a consistência desejada do concreto (DAL MOLIN e WOLF, 1990).

3.2.1.3 Exsudação

Segundo MEHTA (1994), a exsudação é definida como um fenômeno cuja uma manifestação externa é o aparecimento de água na superfície após o concreto ter sido lançado e adensado, porém, antes de ocorrer a sua pega.

Uma forma de avaliar a taxa de exsudação de uma mistura de concreto é preconizada pela norma americana ASTM C 232³. Este ensaio consiste em colocar e consolidar uma amostra de concreto num recipiente de 250 mm de diâmetro e 280 mm de altura e, em seguida, a água de exsudação acumulada na superfície é retirada em intervalos de 10 minutos durante os primeiros 40 minutos de ensaio e, daí em diante, em intervalos de 30 minutos. A exsudação é expressa em termos da quantidade de água acumulada na superfície, em relação à quantidade de água existente na amostra.

A uso de pozolanas, tais como a sílica ativa, metacaulim, cinza da casca de arroz e cinza volante, proporcionam uma redução na exsudação dos concretos. Segundo BARATA (1998), isto é devido a um melhor empacotamento dos grãos do cimento pelas partículas extremamente finas das pozolanas, reduzindo os canais ascendentes de água.

De acordo com SOUZA (2003), o uso da pozolana metacaulim resulta numa exsudação extremamente inferior à obtida no concreto de referência. Neste caso, tem-se novamente como origem de tal comportamento a extrema finura dessa adição, que provoca o melhor empacotamento dos grãos, reduzindo o número de canais ascendentes de água.

³ AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. ASTM C 232 – Standard Test Method for Blending of Concrete. Philadelphia, 1993.

O comportamento da exsudação em concretos com o uso de metacaulim foi estudado por SAAD et al. (1982) que constataram, com teores de substituição de até 50% desta adição mineral, que a exsudação é reduzida à metade, quando comparada com o concreto de referência.

BASHEER et al. (1999), avaliando a influência da adição de metacaulim na trabalhabilidade do concreto, verificaram que mesmo com menores valores de abatimento, a mistura apresenta facilidade de lançamento e adensamento e acabamento. Esta maior facilidade evidenciada com o uso de metacaulim é decorrente de sua distribuição granulométrica. Esta distribuição pode ser controlada durante a sua produção, tornando-se, deste modo, uma vantagem do metacaulim quando comparada com outras pozolanas, como a sílica ativa, que não possuem este controle. Contudo, deve-se ressaltar que apesar das vantagens decorrentes do controle sobre a sua granulometria, tem-se por outro lado o fato da moagem agregar custo à produção do metacaulim (SOUZA, 2003).

3.2.1.4 Tempo de pega

O termo pega implica na solidificação da pasta plástica de cimento ou do concreto. Para o cimento Portland, o começo da solidificação, ou início de pega, marca o instante em que a pasta torna-se não trabalhável. De acordo com MEHTA e MONTEIRO (1994), este instante é o limite de manuseio deste material. Já o fim de pega, tempo necessário para solidificar completamente a pasta, é caracterizado pelo início de desenvolvimento de resistência mecânica. Estudos demonstram que os tempos de pega do concreto são influenciados pelas adições minerais tais como: sílica ativa, cinza volantes, cinza de casca de arroz e metacaulim.

BROOKS et al (2000) mostraram que o metacaulim, sílica ativa e cinza volante agem no sentido de retardar o tempo de pega de concretos de elevada resistência, e que esse retardamento é tanto maior quanto maior o nível de substituição. Para o metacaulim, os autores observaram que para teores acima de 10% há um aumento no tempo inicial e final de pega dos concretos. Entretanto, para substituições maiores que 15% de metacaulim, os pesquisadores observaram uma diminuição nos tempos de pega. Segundo eles, este comportamento pode ser devido ao aumento da

demanda de água com a elevação do nível de substituição de metacaulim, o qual pode ter contribuído para a formação de uma fase ligante que é mais densa, e para a aceleração da pega dos concretos.

RAO (2003), investigando a performance de argamassas produzidas com sílica ativa, conclui que o tempo de pega inicial diminui com o aumento do teor desta pozolana. Segundo o autor, para pequenos teores desta adição mineral, os tempos de pega não sofreram influência, mas para teores acima de 30% de sílica ativa, o tempo de pega inicial foi apenas de 30 min. O autor ressalta que este baixo tempo de pega inicial é devido aos altos teores de sílica ativa adotados, os quais provocaram a falsa pega da pasta. A Figura 3.6 mostra as variações obtidas nos tempos de pega com a adição mineral de sílica ativa na pasta de cimento.

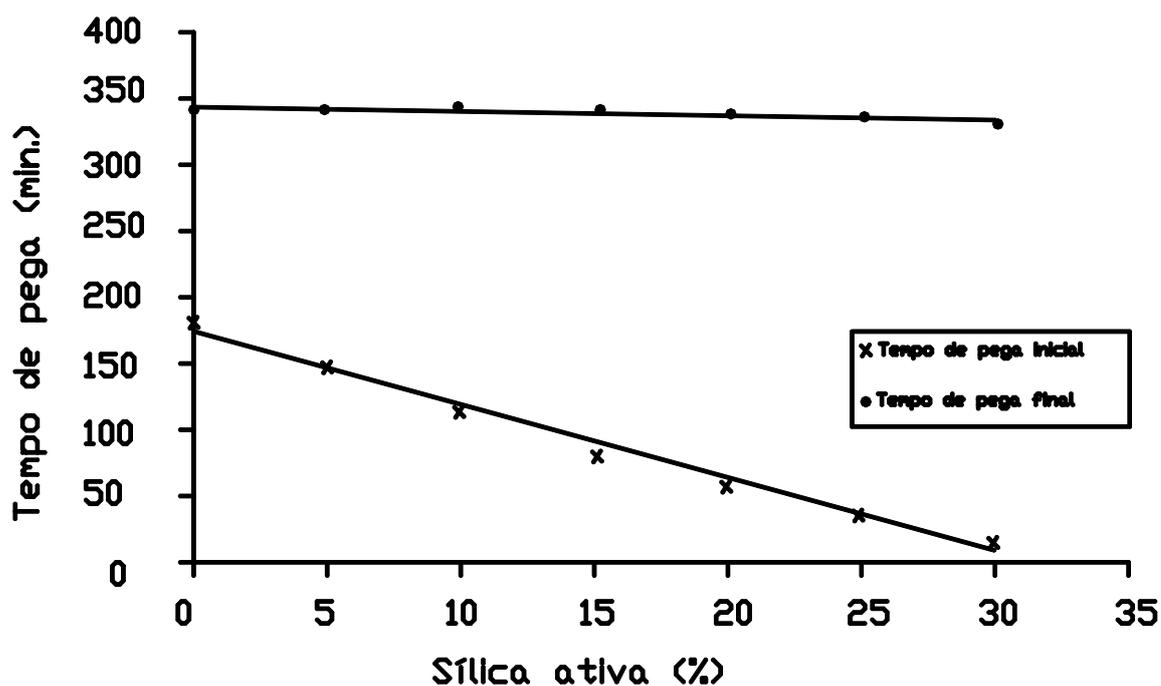


Figura 3. 6 – Variação do tempo de pega de pastas de cimento com diferentes porcentagens de sílica ativa.

Fonte: RAO (2003).

3.2.2 Influência das pozolanas no estado endurecido

Neste item é apresentada uma revisão sobre a influência das adições minerais no concreto endurecido.

3.2.2.1 Resistência à compressão

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de investigar o comportamento mecânico de pastas, argamassas e concretos quando parte do cimento é substituída por, sílica ativa, cinza volante, cinza de casca de arroz e metacaulim.

Estudos realizados têm demonstrado que, adequadamente utilizado, o metacaulim promove um aumento na resistência à compressão nas idades iniciais de cura do concreto.

WILD et al. (1996), utilizando a substituição parcial de cimento Portland por metacaulim de alta reatividade (superfície específica de 12000 m²/kg), em teores metacaulim de 0%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% na produção de concreto, constataram que até o décimo quarto dia há uma melhora na resistência à compressão. Os autores dizem que a melhoria da resistência no primeiro dia é creditada, principalmente, à aceleração do processo de hidratação do cimento, combinado com a contribuição do efeito filler. Eles acrescentam, que neste primeiro dia, o efeito filler pode ser diluído quando adota-se altos consumos de metacaulim de alta reatividade. Entre o sétimo e o décimo quarto dia, a melhoria da resistência à compressão é influenciada pela reação pozolânica.

WILD e KHATIB (1997) apud SOUZA (2003), verificando a resistência relativa de argamassas e pastas, relacionando a resistência da mistura com metacaulim de alta reatividade com mistura de controle, obtiveram os melhores valores ao 14^o dia com melhorias na ordem de 40% sendo que nas outras idades também ocorreram melhorias, independente do teor de substituição. Neste trabalho, os autores constataram que após o 28^o dia há a evidência, principalmente nas pastas, de reações

secundárias do metacaulim de alta reatividade, sem que contudo tenha-se verificado um aumento na resistência relativa da mistura.

SABIR et al. (1999), estudando misturas de 10% e 20% de metacaulim de alta reatividade, também constataram uma maior eficiência desta adição no décimo quarto dia, sendo que, após esta idade, houve um declínio desta eficiência, chegando, após um ano, a valores semelhantes de resistência à compressão, em relação à mistura de referência. Por outro lado, no trabalho de CURCIO et al. (1998), utilizando argamassas com teor de substituição de 15 %, verificou-se que as melhorias na resistência estenderam-se até o vigésimo oitavo dia. KOSTUCH et al. (1993) também constataram melhorias após o vigésimo oitavo dia, contudo, após um ano, obtiveram resultados similares entre o concreto de referência e os com teores de substituição de 10% e 20% de metacaulim alta reatividade.

SABIR et al. (2001) produziram concretos com 5% e 10% de substituição de cimento por metacaulim de alta reatividade que resultaram ganho na resistência à compressão até idades de 365 dias. Os autores relataram que para os mesmos níveis de substituição de cimento por material pozolânico, os concretos com metacaulim de alta reatividade apresentaram resistências maiores que os concretos com sílica ativa. Os autores identificaram três fatores principais que justificam esse aumento de resistência do concreto com metacaulim em relação ao com sílica ativa. O primeiro fator é o efeito "filler" (preenchimento), que ocorre imediatamente, seguido da aceleração da hidratação do cimento Portland, que ocorre dentro de 24 horas, e, finalmente, a reação pozolânica que tem seu efeito máximo dentro dos 7 a 14 primeiros dias para todos os níveis de substituição de metacaulim, entre 5% e 30%. Observaram-se, no entanto, que para níveis de substituição acima de 15%, os ganhos de resistência são relativamente cada vez menores.

ZHANG e MALHOTRA (1995), comparando o desenvolvimento da resistência à compressão do concreto com o metacaulim de alta reatividade em relação a outras pozolanas de alta reatividade, conforme a Figura 3.7, constataram que a mistura de 10% de metacaulim apresentou maiores resistências até o sétimo dia e resistência um pouco inferiores no vigésimo oitavo dia, em relação á mistura com sílica ativa. Na comparação com mistura de referência, a mistura com metacaulim de alta reatividade manteve-se sempre com resistência superiores. Segundo SOUZA (2003), esses

resultado foram semelhantes aos obtidos por TAYLOR e BURG (1999) ao utilizarem o teor de adição de 7% tanto para a mistura com sílica ativa, como para a mistura com metacaulim de alta reatividade.

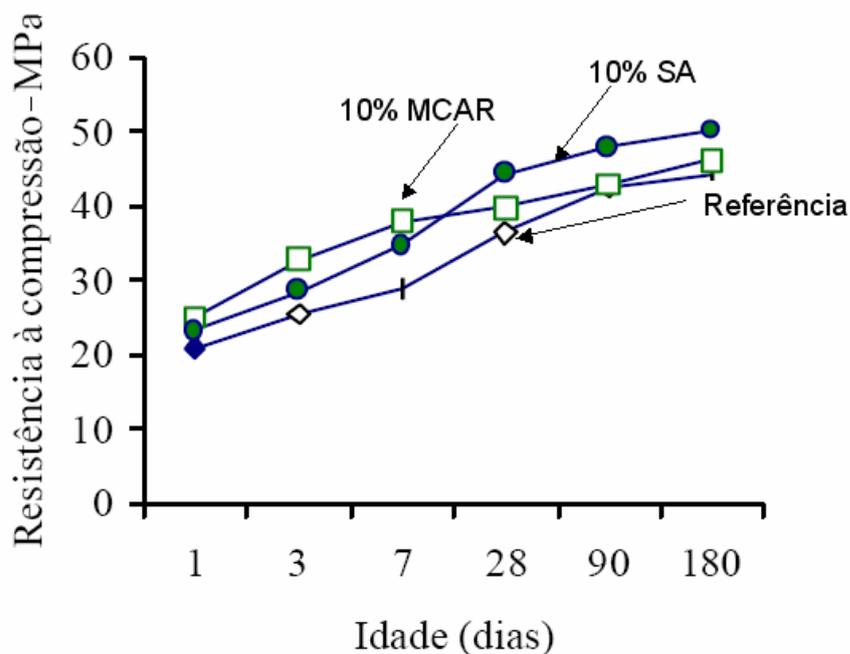


Figura 3. 7 – Comportamento da resistência à compressão, do concreto com sílica ativa e com metacaulim de alta reatividade.

Fonte: ZANG e MALHOTRA (1995) apud SOUZA (2003).

CALDARONE et al. (1994) identificaram um comportamento diferente na comparação entre cinco tipos de misturas: sem adição, com 5% de metacaulim de alta reatividade, com 10% de metacaulim de alta reatividade, com 5 % de sílica ativa e com 10% de sílica ativa, todos com a mesma relação $a/(C+MCAR)$, igual a 0,40. Neste trabalho, constatou-se em quase todas as idades analisadas um comportamento ligeiramente superior das misturas com metacaulim de alta reatividade em relação às misturas com sílica ativa. Na comparação com o concreto de referência, houve em todas as idades uma melhoria da resistência à compressão do concreto com metacaulim, tanto para o teor de 5% quanto para o teor de 10%. Na Figura 3.8 pode-se visualizar estes resultados. QIAN e LI (2001), adotando uma relação $a/(c+MCAR)$ de 0,38 em misturas

com 5% e 10% de metacaulim de alta reatividade, obtiveram melhorias semelhantes às obtidas por CALDARONE et al. (1994).

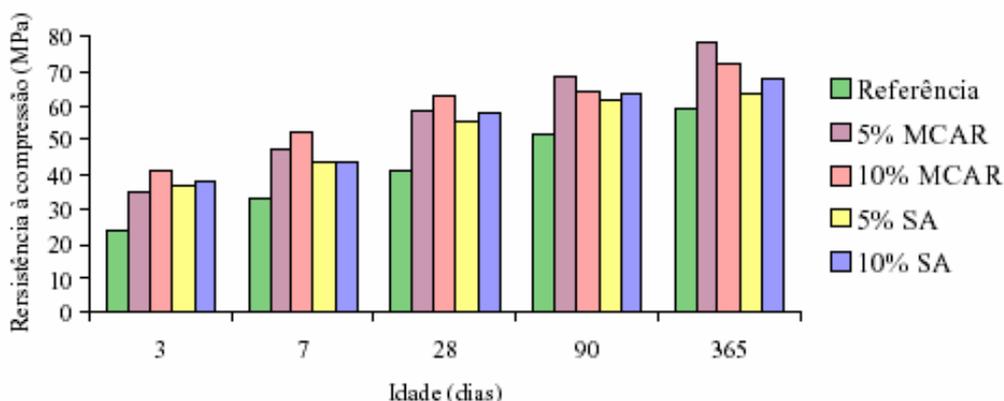


Figura 3. 8 – Comportamento da resistência à compressão do concreto com diferentes teores de sílica ativa e de metacaulim de alta reatividade.

Fonte: CALDARONE et al. (1994) apud SOUZA (2003).

SABIR et al. (2001) investigou a interferência da temperatura durante a cura do concreto com metacaulim e concluiu que quando curado a 50°C, ocorre um ganho na resistência no concreto nas primeiras idades (7 dias), comparativamente ao concreto curado a 20°C. Ainda, verificou que o percentual de substituição de metacaulim reduz-se de 10% para 5% quando se tem um concreto com relação água/aglomerante igual a 0,35 curado a 20°C e um concreto com relação água/aglomerante de 0,45 e temperatura de cura de 50°C, respectivamente.

QUIAN e LI (2001) estudaram as relações entre tensão e deformação para concreto de alto desempenho produzidos com adição mineral de 0, 5, 10 e 15% de metacaulim. Para o fator água/aglomerante de 0,38, os autores concluíram que:

- A resistência a compressão dos concretos aumentou com a elevação do teor de metacaulim nas misturas;
- Para teores de 10 e 15% de metacaulim, a resistência à compressão dos concretos aos três dias foi maior que a resistência aos 28 dias da mistura de referência (sem adição mineral). Segundo os autores, este

comportamento confirma que o metacaulim têm influência direta na resistência à compressão nas idades iniciais do concreto. Estes resultados são apresentados na Tabela III. 4 e na Figura 3.9.

Tabela III. 4 – Média da resistência à compressão.

% de metacaulim nos concretos	Média da Resistência à Compressão (MPa)		
	3 dias	28 dias	60 dias
0	27,9	37,8	58,0
5	36,3	45,7	62,4
10	39,1	63,8	66,5
15	42,2	69,7	77,8

Fonte: QUIAN e LI (2001).

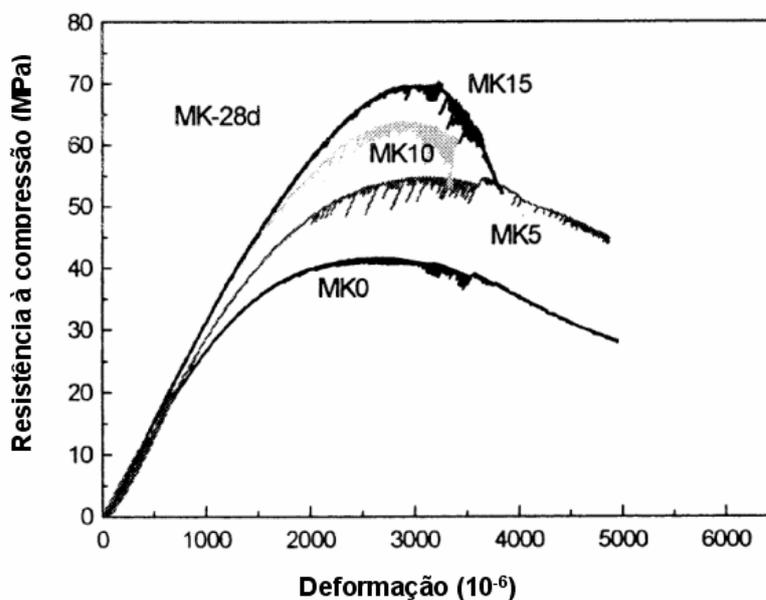


Figura 3. 9 – Relação entre resistência à compressão e deformação do concreto aos 28 dias com diferentes teores de substituições de metacaulim.

Fonte: QUIAN e LI (2001).

BARATA e DAL MOLIN (2002) estudaram a metacaulinita proveniente da calcinação e moagem do resíduo do beneficiamento do caulim. Avaliando a influência dessa pozolana na resistência à compressão, eles concluíram que para concretos com

relações água/aglomerante média e elevada (0,47 e 0,64), as resistências à compressão dos concretos com metacaulinita foram 40% superior às dos concretos de referência. Para concretos com relação água/aglomerante reduzida (0,39), esse aumento foi apenas de 9%. Conforme os autores, isto se deve à baixa resistência do agregado graúdo empregado (seixo de cava), o qual acabou sendo o limitador da resistência dos concretos. Realizando testes comparando a metacaulinita produzida com a sílica ativa, eles observaram que os valores de resistência dos concretos foram similares para todas as relações água/aglomerante estudadas. Na Figura 3.10 pode-se visualizar os resultados.

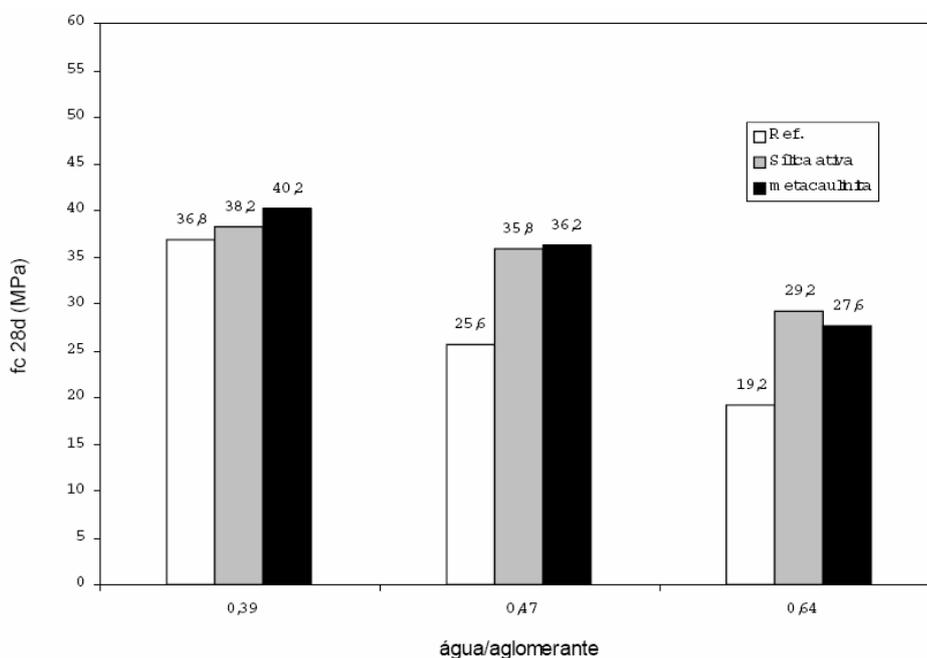


Figura 3. 10 – Resistência à compressão dos concretos de referência e com adição de 10% de metacaulinita e sílica ativa.

Fonte: BARATA e MOLIN (2002)

De acordo com BARATA e DAL MOLIN (2002), o aumento da resistência à compressão dos concretos produzidos com metacaulinita em relação aos concretos de referência é devido à extrema finura desta adição mineral e da presença de fase pozolanicamente ativa (caulinita desordenada estruturalmente). Essa conclusão, está de acordo com as afirmações de diversos pesquisadores comparando que a metacaulinita proporciona às misturas de concreto os mesmos efeitos (“filler” e

pozolânico) que a sílica ativa. Conseqüentemente, seu uso pode se tornar viável para as mesmas aplicações – produção de concretos de alto desempenho.

3.2.2.2 Resistência à tração

Segundo SOUZA (2003), no caso do uso de metacaulim de alta reatividade, consta-se tanto para o concreto convencional quanto para o de alta resistência, a carência de um maior número de pesquisas referentes à sua influência na resistência à tração, o que tem como conseqüência a ausência de resultados que possam evidenciar com clareza o seu comportamento. Dentre estas poucas pesquisas, destacam-se as realizadas por CALDARONE et al. (1994) e ZANG e MALHOTRA (1995).

No estudo realizado por CALDARONE et al. (1994), utilizou-se vigas de 15 cm x 15 cm x 51 cm para a obtenção da resistência à tração na flexão nas seguintes idades 7, 28 e 90 dias. Neste trabalho, foi comparado o desempenho da mistura com a adição 10% de metacaulim de alta reatividade, com o obtido na mistura com 10% de sílica ativa e com a mistura de referência (sem a adição mineral), cujos valores pode ser visto na Figura 3.11.

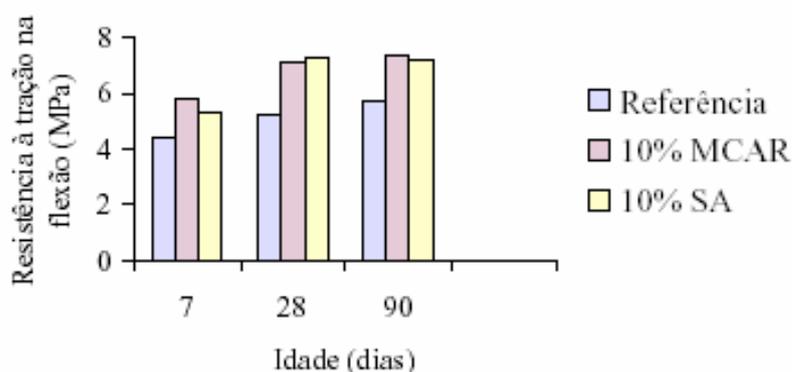


Figura 3. 11 – Comportamento da resistência à tração em concretos com MCAR e com sílica ativa.

Fonte: CALDARONE et al. (1994)

De acordo com os resultados obtidos por CALDARONE et al. (1994), tem-se nas misturas com sílica ativa e com o metacaulim de alta reatividade (MCAR) um melhor

desempenho em relação à mistura de referência. Na comparação entre os resultados obtidos com a sílica ativa e com MCAR, constata-se que as misturas apresentam valores semelhantes, sendo que as maiores diferenças entre os resultados foram obtidas no sétimo dia. Esta diferença se deve, possivelmente, à grande contribuição exercida pela MCAR às propriedades mecânicas nos primeiros quatorze dias de idade do concreto.

Em relação ao estudo realizado por ZHANG e MALHOTRA (1995), o uso de um teor de substituição de 10%, tanto para a mistura com MCAR quanto para a mistura com sílica ativa, sendo realizado o teste de tração por compressão diametral, para corpos-de-prova cilíndricos de 15,2 cm x 30,5 cm, e o ensaio de tração na flexão, com uso de vigas de 7,6 cm x 10,2 cm x 40,6 cm. Nesta pesquisa, os resultados foram obtidos somente no vigésimo oitavo dia de idade e podem ser visualizados na Figura 3.12, onde constata-se, novamente, os maiores valores nas misturas com sílica ativa e com o MCAR, em relação ao concreto de referência. Na comparação do comportamento entre as misturas com adições, verificou-se uma ligeira superioridade dos resultados obtidos com MCAR.

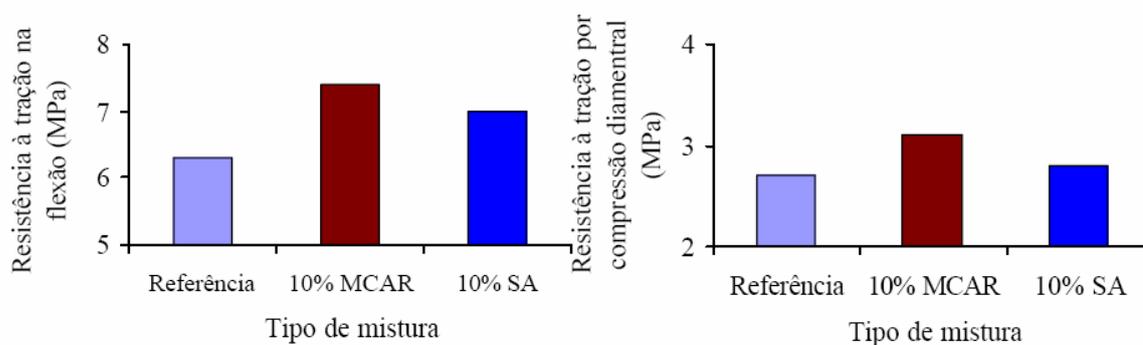


Figura 3. 12 – Comportamento da resistência à tração na flexão e na compressão diametral de concretos produzidos com sílica ativa e MCAR.

Fonte: ZHANG e MALHOTRA (1995).

QUIAN e LI (2001) relatam a necessidade de variação do teor de substituição entre 10% e 15%, quando tem-se o objetivo de se obter um melhor desempenho na resistência à tração, decorrente do uso de MCAR no concreto.

3.2.2.3 Módulo de elasticidade

De acordo com várias experiências, o módulo de elasticidade do concreto é pouco influenciado pelo uso de adições minerais (MEHTA e MONTEIRO 1994; MEHTA e MALHOTRA, 1996), apresentando maior sensibilidade às variações de quantidade e rigidez do agregado e pela resistência à compressão (relação a/c e cura). Assim, na medida em que as pozolanas influenciam na resistência mecânica, também o módulo de elasticidade será afetado na mesma proporção.

Ao pesquisar a literatura atual observou-se poucos trabalhos referentes ao módulo de elasticidade e ao coeficiente de Poisson de concretos com adição de metacaulim.

SOUZA (2003) estudou o efeito da adição de metacaulim de alta reatividade (MCAR) no módulo de elasticidade do concreto na idade de 28 dias. Com teores de substituição de 5%, 10%, 15% e 20% de metacaulim de alta reatividade no concreto, o autor obteve uma melhoria nesta propriedade. Segundo o autor, mesmo com a melhoria dos resultados obtidos, com o aumento do teor de substituição de MCAR, esta situação não se manteve constante para as demais idades estudadas, e está relacionada à média das relações água/(c+MCAR) empregadas. Na Figura 3.13 pode-se visualizar graficamente os resultados obtidos nesta pesquisa. O autor ainda ressalta que, a não manutenção da melhoria observada na Figura 3.13 demonstra que interações como o teor de substituição x relação água/(c+MCAR) e teor de substituição x idade são importantes para o comportamento desta propriedade.

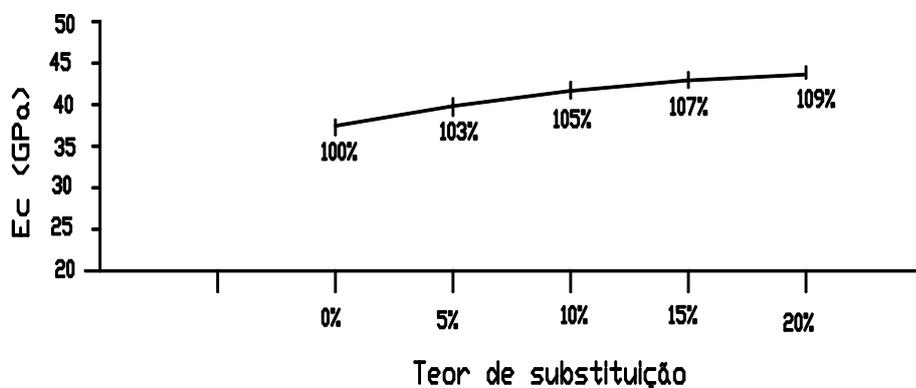


Figura 3. 13 – Módulo de elasticidade em função do teor de substituição.

Fonte: SOUZA (2003).

ISAIA (1995) avaliou nas idades de 28 dias e 91 dias o módulo de elasticidade (E_C) de concretos com adição de cinza volante (CV), sílica ativa (SA) e cinza de casca de arroz (CCA). Nos concretos com sílica ativa, observou-se acréscimos do E_C , com tendências de aumento à medida que se elevou o teor dessa pozolana. Os aumentos foram, em média, de 10% para os concretos com 10% de SA e de 13% para 20% de SA. Conforme o autor, esses resultados foram similares aos obtidos por ALFES (1993) que constatou o maior acréscimo de E_C para teores em torno de 10% de SA. Em relação a adição de CV, o autor constatou que os concretos apresentaram, em média, valores abaixo dos concretos de referência (sem adição), reduzindo-se à medida que aumentou o teor de cinza. Para os concretos com cinza de casca de arroz os resultados mantiveram-se intermediários entre CV e SA, constatando-se acréscimos médios em torno de 5%. Ao se empregar conjuntamente CV e SA, o módulo de elasticidade decresceu ligeiramente em relação à SA pura e se manteve aproximadamente estável nas misturas de CV e CCA.

ISAIA (1995) observou uma relação direta entre a evolução do módulo de elasticidade com o índice de atividade pozolânica, isto é, módulos menores para reatividades mais baixas e maiores para mais altas.

Conforme ISAIA (1995), os efeitos das pozolanas CV, SA e CCA sobre o E_C podem ser explicados por meio de dois mecanismos: aumento do volume de pasta à medida que cresce o teor de pozolanas e reforço da interface pasta/agregado pelos efeitos microfiller e pozolânico. ISAIA (1995) menciona que o primeiro efeito ocorre em função do método de dosagem adotado para o material cimentante que, quando adota-se por substituição em massa do cimento por pozolana, acarreta-se um aumento no volume de pasta devido à menor massa específica das pozolanas. Já o segundo efeito depende da reatividade e finura da pozolana utilizada.

3.2.2.4 Retração

A condição em que se encontra a água nas misturas cimentícias, no estado fresco e endurecido, representa um importante papel nos mecanismos responsáveis pela retração de concretos e argamassas.

A matriz cimentícia dos concretos é composta, principalmente, por silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e vazios, que podem estar saturados, secos ou parcialmente preenchidos por água. A movimentação da água presente no interior dos concretos faz com que se tenha uma deformação de sua estrutura, a qual irá depender da forma como a água está ligada e do tipo de poro em que a água está contida.

Os poros na estrutura do concreto são basicamente classificados em *poros de gel* e *poros capilares* (YOUNG, 1988). Os poros de gel são os poros da estrutura interna do C-S-H e têm diâmetro compreendido na faixa denominada dos microporos ($\varnothing < 2\text{nm}$); já os poros capilares correspondem aos formados pelos vazios intergranulares (BUIL e OLLIVIER, 1992) e têm diâmetro compreendido na faixa de mesoporos e macroporos (respectivamente, $2 < \varnothing < 50\text{ nm}$ e $\varnothing > 50\text{ nm}$).

Quanto à água contida na pasta endurecida dos concretos, ela é classificada em função do diâmetro dos poros em que ela se localiza e da sua dificuldade de remoção, sendo atualmente classificada em:

- **Água quimicamente combinada:** é a água retida nos produtos hidratados do aglomerante, removida apenas em temperaturas acima de 100°C.
- **Água interlamelar:** é a água que ocupa os espaços entre as camadas internas da estrutura do C-S-H, removida quando em ambiente com umidade relativa em torno ou abaixo de 11% de umidade (TAYLOR, 1997).
- **Água adsorvida:** é a água que em razão da força de atração molecular permanece fisicamente retida na superfície dos produtos sólidos do aglomerante, presente nos microporos e nos mesoporos.
- **Água capilar:** é a água contida nos maiores poros capilares, especificamente na faixa de macroporos, também denominada água livre em razão da baixa tensão superficial. Sua remoção não implica na variação de volume.

Os principais mecanismos causadores da retração são:

- **Mecanismo de tensão:** Este mecanismo está fundamentado no efeito físico da retração por depressão capilar. A pressão do líquido que se encontra dentro de capilares é denominada pressão capilar. A tensão superficial e o raio de curvatura da superfície formada pelo líquido (menisco) são parâmetros com os quais se calcula a pressão capilar, de acordo com a equação de Laplace (Equação 1).

$$P_c = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

P_c = Pressão capilar;

σ = Tensão superficial;

R_1 e R_2 = São os raios de curvatura do menisco nas direções ortogonais.

A pressão capilar exerce uma força de atração (F_a) entre as paredes do capilar ou entre duas partículas separadas por um líquido que preenche o capilar. Em um ambiente com umidade relativa igual a 100%, tem-se uma pressão de vapor saturante em equilíbrio com a pressão capilar. Quando o material poroso é exposto a um ambiente com umidade relativa abaixo de 100%, ocorre desequilíbrio entre a pressão de vapor parcial e a pressão capilar, causando evaporação do líquido que forma o menisco para que seja atingido um equilíbrio (QUAGLIANO e VALLARINO, 1985). A pressão capilar de equilíbrio é expressa pela equação 2:

$$p_c = \frac{M_V}{\rho_a RT} \cdot \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

P_c = pressão capilar;

M_V = massa de um mol de água;

ρ_a = densidade da água;

R = constante geral dos gases perfeitos;

T = temperatura;

(p/p_0) = umidade relativa.

Com a evaporação da água em ambientes com umidade relativa abaixo de 100%, ocorre a diminuição do raio do menisco até ser atingida a pressão de equilíbrio, como estabelecido pela equação de Kelvin. De acordo com a equação de Laplace, a diminuição do raio do menisco provocará um aumento da pressão capilar e, conseqüentemente, da força de atração entre as partículas, manifestada pela retração do material (WITTMANN, 1982; YOUNG, 1988; BASTOS, 2001).

Há um estágio limite onde a resistência à tração da água é excedida, não sendo mais possível existir o menisco. YOUNG (1988) sugere que a pressão capilar só é significativa em poros com diâmetro abaixo de 35 nm, atingindo um valor máximo em poros em torno de 2,5 nm em ambiente com umidade relativa entre 40% e 50%. XI JENNINGS (1989) confirmam que o estágio limite é atingido para poros com 2,5 nm, em ambiente com 40% de umidade relativa.

- **Mecanismo de variação da tensão superficial:** Está associado ao desequilíbrio de forças na superfície dos materiais resultando em tensões de tração na superfície livre ou na interface entre dois materiais; sendo a interface sólido-líquido, a tensão superficial provoca a compressão do sólido. Em um material poroso, com umidade abaixo de 40%, a secagem progressiva reduz o filme de água adsorvida à superfície das partículas sólidas e, por conseqüência, aumenta a tensão superficial entre a água e a superfície sólida. Isto provoca uma compressão da superfície sólida que se manifesta por uma contração da massa. Como os materiais cimentícios em geral têm uma grande área específica, a diminuição da umidade relativa aumenta a tensão superficial na interface sólido-líquido, que pode resultar em uma retração significativa do material.

- **Mecanismo de variação da pressão de separação:** Com a secagem progressiva do material poroso, ocorre a formação de meniscos em poros capilares, no entanto, admite-se que neste mesmo poro existem superfícies sólidas muito mais próximas do que o admitido pela teoria de depressão capilar. Neste caso, uma tensão normal resulta das camadas de água adsorvidas sobre as duas superfícies formadas pelo estreitamento do poro (Figura 3.14), impedindo que haja uma maior aproximação entre as superfícies sólidas (XI JENNINGS, 1989). Esta tensão é designada pressão de

separação⁴. Em virtude do estabelecimento do equilíbrio com a umidade relativa, a água sai do capilar e há diminuição da espessura das camadas de água adsorvida. Isto resulta na diminuição da tensão de separação e, conseqüentemente, resulta em retração. Apesar de estar relacionado à perda de água em poros capilares em ambientes com umidade relativa acima de 50% (WITTMANN, 1982), o mecanismo de variação da pressão de separação também é considerado como a principal causa da retração em razão da perda da água interlamelar, o que seria uma contradição, pois a perda desta água somente ocorre em ambiente com umidade relativa inferior a 11% (TAYLOR, 1997).”

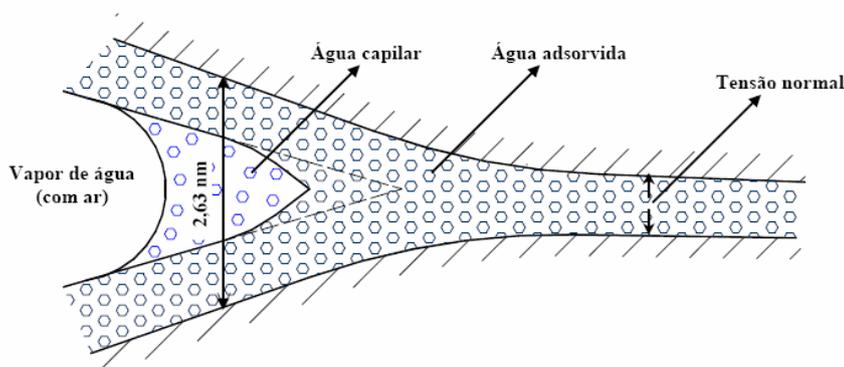


Figura 3. 14 – Representação esquemática da adsorção da água em um capilar de pasta de cimento.

Fonte: YOUNG (1988).

Segundo NETO (2002) existem dificuldades no entendimento do fenômeno da retração em razão da complexidade dos diferentes mecanismos atuantes e de fatores que podem influenciar o fenômeno. Com base nas descrições dos mecanismos

⁴ Na literatura nacional, freqüentemente se encontra este mecanismo denominado como pressão de desligamento, o que seria uma tradução literal da expressão em inglês, disjoining pressure. Esta denominação também se deve à explicação do mecanismo ser baseada na adsorção de água de acordo com o modelo de Munich. Neste estudo, adotou-se o termo pressão de separação por descrever de uma forma mais adequada o mecanismo do fenômeno da dessorção.

associados à perda de água, pode-se resumir que no decorrer da secagem do material ocorre:

- Perda da água capilar contida nos poros de maior diâmetro (macroporos), porém, sem atingir valores significativos de tensão capilar;
- Início da formação de meniscos na faixa de mesoporos e do conseqüente aumento da tensão capilar. Ao mesmo tempo, a difusão da água contida em poros com diâmetro menor, porém conectados, também provoca uma variação da pressão de separação;
- Em ambientes com umidade relativa baixa, os diâmetros de poros pequenos (40% de umidade relativa e 2,5 nm), atingem um estágio onde não é possível existir o menisco. A partir desse instante, a variação dimensional se dá em razão da variação de tensão superficial da água adsorvida na superfície sólida e da variação da pressão de desligamento da água interlamelar do C-S-H.

Em geral, vários mecanismos podem atuar causando deformação volumétrica, porém, pode-se simplificá-los para exemplificar a deformação nos concretos (Equação 3):

$$\varepsilon = \varepsilon_{rs} + \varepsilon_f + \varepsilon_{ra} + \varepsilon\Delta t + \varepsilon_c \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

ε = deformação total

ε_{rs} = deformação resultante da retração por secagem

ε_f = deformação resultante da fluência

ε_{ra} = deformação resultante da retração autógena

$\varepsilon\Delta t$ = deformação resultante da variação de temperatura

ε_c = deformação resultante da carbonatação

As retrações em materiais cimentícios podem ser classificadas nos seguintes tipos:

1. **Retração plástica:** A retração plástica é a redução do volume do concreto fresco, quando o mesmo ainda se encontra no seu estado plástico. Este

fenômeno ocorre por aproximadamente duas horas, iniciando após a evaporação da água existente sobre a superfície do concreto e terminando normalmente de forma rápida, com o endurecimento do concreto. Se a retração não é uniforme ou há resistência a este movimento, tem-se como resultado o aparecimento de tensões na superfície do concreto, que via de regra ocasiona fissuras, sendo, deste modo, denominadas fissuras por retração plástica (COHEN et al., 1989).

2. **Retração por secagem:** A retração de secagem é a parte da retração total associada com a redução do volume ocasionado pela perda de umidade interna do concreto por transferência com o meio ambiente. Ela consiste em um importante indicador de desempenho para o concreto. Quanto menor for a tendência de um concreto retrair, seja em função da secagem ou por outro motivo, menor também é o risco de ocorrência de fissuras, que consistem em portas abertas para a penetração de agentes agressivos que venham estar presentes no meio ambiente. Isso sem falar no impacto estético que o surgimento de fissuras pode vir a proporcionar em uma edificação (NETO, 2002).
3. **Retração química:** diminuição dimensional em razão do volume de produtos hidratados ser inferior ao volume de produtos anidros. Também denominada de *contração Le Chatelier*, autor da descoberta do fenômeno.
4. **Retração autógena:** definida como a mudança de volume sob temperatura constante, e sem perda de umidade da mistura cimentícia para o meio ambiente, é causada pela redução da umidade relativa no interior dos poros em decorrência da evolução da hidratação do cimento (POWERS, 1968). Neste tipo de retração, ocorre o consumo da água dos capilares em razão das reações de hidratação resultando na retração do material. Este mecanismo também é conhecido como auto-secagem. TAZAWA et al. (2000) sugere que o resultado macroscópico da retração autógena seja a soma da retração química mais o efeito físico da autosecagem, que seria a retração por depressão capilar.
5. **Retração ou contração térmica:** A reação entre o cimento e a água é exotérmica, gerando calor, liberado para o ambiente, sendo parte deste calor liberado nas idades iniciais quando a mistura cimentícia ainda é suscetível a

deformações; em grandes volumes parte deste calor é acumulada ocasionando uma expansão térmica. Quando a taxa de hidratação diminui, a temperatura diminui e, como consequência, tem-se a retração térmica ou contração térmica, que pode causar sérios danos a determinadas estruturas (WITTMANN, 1982).

Cabe citar que nesta pesquisa somente foi avaliada a deformação resultante da retração por secagem dos concretos.

A retração por secagem e a retração autógena são causadas, principalmente, pelo mesmo mecanismo de tensão capilar. A causa da retração por secagem é a perda da umidade para o ambiente e a retração autógena para as reações de hidratação.

HELENE e MEDEIROS (2004) citam que a retração por secagem consiste em um importante indicador do desempenho do concreto. Quanto menor for a tendência de um concreto retrair, seja em função da secagem ou por qualquer outro motivo, menor também será o risco de ocorrência de fissuras, que consistem em portas abertas para a penetração de agentes agressivos que venham estar presentes no meio ambiente. Isso sem falar no impacto estético que o surgimento de fissuras pode vir a proporcionar em uma edificação.

Segundo DAL MOLIN (1995), as fissuras decorrentes da retração plástica ou do processo de dessecação superficial tendem a ocorrer quando não é realizada a cura do concreto e quando a velocidade de evaporação de água na superfície for maior que a taxa de reposição de água pelo fenômeno de exsudação. Como as pozolanas altamente reativas causam uma significativa diminuição do fenômeno da exsudação, ou seja, diminuição da ascensão de água à superfície do concreto, há possibilidade de se ter o aumento das fissuras, principalmente quando a taxa de evaporação é elevada (KHAYAT e AÏCTIN, 1993).

3.2.2.5 Durabilidade

A expressão “durabilidade do concreto” é usualmente empregada para caracterizar em termos gerais, a resistência do concreto ao ataque de agentes agressivos físicos e químicos. A natureza, a intensidade e os mecanismos implicados em cada um desses

diversos ataques podem variar consideravelmente, e essa é a razão pela qual a expressão durabilidade do concreto é muito vaga (AÏTCIN, 2000).

Segundo a ASTM E 632 (1996), a durabilidade é a capacidade de manter em serviço um produto, componente, montagem ou construção durante um determinado período de tempo especificado.

De acordo com ISAIA (1995), atualmente, a durabilidade das estruturas de concreto está sendo encarada num sentido mais amplo do que, até então, se concebia. Nota-se mudança de enfoque, não na durabilidade propriamente dita, mas na expansão de seu conceito a quase todos os tipos de concreto e condições ambientais.

Atualmente, devido à existência de grande quantidade de estruturas de concreto com problemas de durabilidade, é cada vez maior a tendência da utilização de concretos com excelentes propriedades relacionadas à trabalhabilidade, resistência, estabilidade dimensional e, principalmente, à durabilidade. Estes concretos são designados pela literatura técnica atual como concretos de alto desempenho. O termo “concreto de alto desempenho” é usualmente utilizado na literatura para descrever misturas de concreto que possuem alta trabalhabilidade, alta resistência e baixa permeabilidade (MEHTA e MALHOTRA, 1996).

Os componentes do concreto de alto desempenho são os mesmos, em princípio, que os utilizados em concreto convencional (FERREIRA, 1999). Entretanto, é necessário um maior controle de qualidade, tanto em relação a materiais, como em relação a alguns procedimentos executivos.

Normalmente os concretos de alto desempenho apresentam um consumo elevado de cimento Portland, o que provoca aumento do calor de hidratação, que pode ser reduzido com uso de materiais pozolânicos (cinza volante, sílica ativa, cinza de casca de arroz, metacaulim, entre outros).

Genericamente, pode-se dizer que o emprego de materiais pozolânicos em concretos tem como o objetivo melhorar o seu desempenho e a substituição reduzir o consumo de cimento, geralmente, por questão de custo ou durabilidade.

A incorporação de materiais pozolânicos, seja substituindo ou como adição à massa de cimento, aumenta a vida útil de argamassas e concretos de cimento Portland, desde que seja efetuada uma cura adequada. Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), este fato ocorre porque o hidróxido de cálcio (CH), produzido das reações de hidratação de cimento, reage com a pozolana para formar produtos de hidratação secundários, como os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H de baixa densidade) que preenchem os vazios capilares grandes e refinam a estrutura dos poros; conseqüentemente, a permeabilidade do sistema é reduzida e há um aumento na resistência mecânica e na durabilidade. Os autores citam que outro aspecto positivo da reação pozolânica é a redução do teor de CH da matriz de cimento, tornando-a mais resistente ao ataque de sulfatos e à ocorrência da reação álcali-agregado.

A reação álcali-agregado é a reação entre os íons alcalinos do cimento Portland (ou de outras fontes) e certos constituintes silicosos presentes no agregado. Os produtos dessa reação são expansivos e podem se manifestar através de: expansões, movimentações diferenciais, fissurações, exsudação de gel e redução da resistência mecânica do concreto. As Figuras 3.15a) e 3.15b) ilustram a microestrutura de um concreto com a patologia de reação álcalis-agregado.

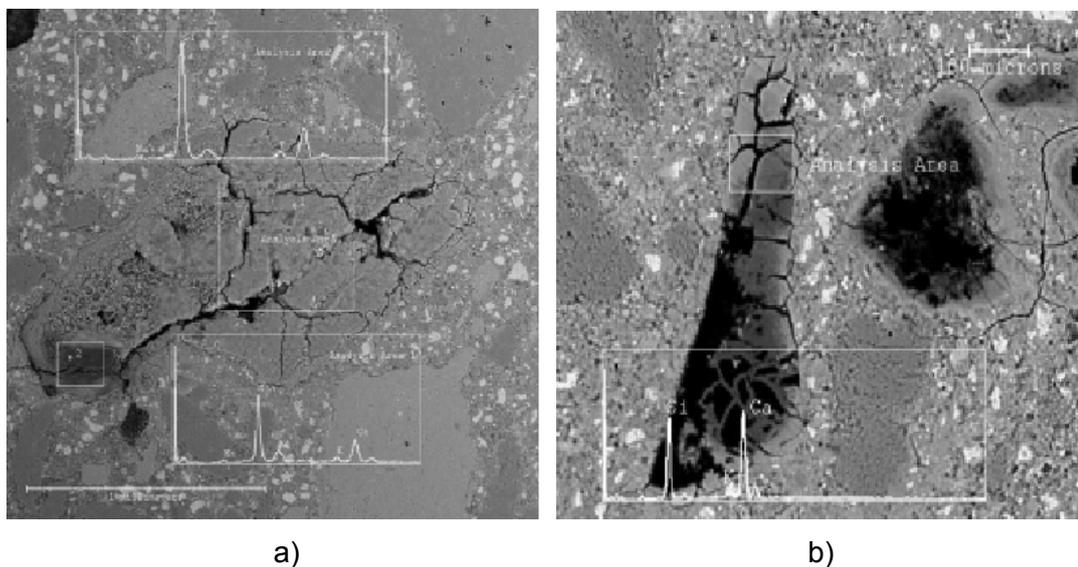


Figura 3. 15 – Espectro de raios X da reação do agregado de opala ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), na cura térmica em solução a 1N NaOH. a) após 3 dias de cura; b) após 14 dias de cura.

Fonte: AQUINO et al. (2001).

A importância da reação pozolânica para a tecnologia dos concretos é que ela reduz o teor de Ca(OH)_2 nos poros do concreto, o qual tem influência direta sobre a velocidade da reação álcali-agregado e sobre as características físicas dos produtos formados dessa reação. Esta redução na concentração do hidróxido de cálcio (CH) devido à reação pozolânica, torna as adições minerais uma importante alternativa para evitar o surgimento da patologia de expansão do concreto devido a reação álcali-silica.

Com relação ao consumo de CH pela reação pozolânica com o metacaulim, KOSTUCH et al. (1993) afirmam que teores de substituição de 20% de cimento por metacaulim removem por completo o CH do concreto aos 28 dias de idade. ORIOL e PERA (1995) relatam que incorporações de 30% a 40% de metacaulim são necessárias para consumir todo o CH disponível em pastas com relação água/aglomerante de 0,5, curadas por 28 dias em solução saturada de cal. WILD et al. (1997) observaram que, após um ano de hidratação, pastas com 15% de metacaulim ainda apresentavam 50% do conteúdo de CH de pastas sem pozolanas. Os autores acreditam que o metacaulim seja menos eficiente que a sílica ativa na remoção de CH e sugerem que sejam empregados níveis de substituição acima de 15% para que haja a completa remoção do referido produto de hidratação.

Segundo ZAMPIERI (1989), as reações pozolânicas entre a metacaulinita e o hidróxido de cálcio são, em essência, reações de dissolução e formação de novas fases. Assim sendo, a metacaulinita, principalmente devido ao grande desequilíbrio físico-químico (desordenação atômica) oriundo do processo térmico, ao entrar em contato com o meio fortemente alcalino das pastas hidratadas de cimento Portland (pH em torno de 13,5), provoca a dissolução do silício e do alumínio na superfície de suas partículas, que, posteriormente, reagem com o excesso de cálcio existente, cristalizando em aluminatos, silicatos e alumino-silicatos de cálcio hidratado.

WILD et al. (1997) determinaram o consumo de hidróxido de cálcio e o desenvolvimento da resistência em pastas e argamassas de cimento Portland com metacaulim, que foram curados em água a 20°C. O cimento Portland foi substituído por metacaulim nas proporções de 0, 5, 10 e 15%. O percentual de hidróxido de cálcio existente nas pastas e argamassas foi determinado através de análise termogravimétrica (TG) e observou-se que a taxa mínima de hidróxido de cálcio encontrado, em percentual relativo a massa de cimento Portland, ocorreu aos 14 dias.

Isto significa que, naquela idade, a quantidade de hidróxido de cálcio consumida através de reação com o metacaulim é maior que a quantidade produzida pela hidratação do cimento Portland. Para idades de até 365 dias observa-se, ainda, a existência de hidróxido de cálcio, até mesmo para substituições de 15%, o que sugere um percentual de substituição acima deste teor para total eliminação do hidróxido de cálcio. Esse percentual ótimo é determinado dependendo da pureza do metacaulim e da quantidade de hidróxido de cálcio produzida pelo cimento Portland, o que depende, por sua vez, da sua composição.

O consumo de adições minerais envolve uma questão bastante polêmica no meio científico. Alguns autores cogitam a possibilidade de que a reação pozolânica venha reduzir a alcalinidade da solução dos poros do concreto (redução do pH), e com isso, destruir a película passivadora do aço, favorecendo a ocorrência de corrosão (HELENE, 1993; YAMATO et al., 1993). No intuito de contribuir para o esclarecimento dessa discussão, COLEMAN e PAGE (1997) investigaram a solução dos poros de pastas de referência e com várias porcentagens de metacaulim. De acordo com os resultados, teores de substituição de 10 e 20% de cimento proporcionaram reduções no pH da solução dos poros, entretanto, não a ponto de afetar diretamente a estabilidade do filme passivador que protege a armadura contra a corrosão, uma vez que o pH da solução com 20% de metacaulim (para 100 dias de cura) ficou em torno de 13,2, sendo superior ao pH de 12,5, valor correspondente à solução saturada de CH (ZHANG e GJORV, 1991).

Investigações iniciadas há mais de três décadas por LONGUET et al. (1973) indicam que o pH da solução dos poros de uma pasta ou concreto é determinado, em primeira instância, pela presença de hidróxido de sódio e de potássio, e, em segundo lugar, do hidróxido de cálcio. ISAIA (1995) explica que a concepção convencional de que o pH da solução dos poros do concreto origina-se da solução saturada de hidróxido de cálcio não é correta pois, embora seja moderadamente solúvel, produz ação tampão (*"buffering action"*).

A corrosão da armadura nas estruturas de concreto está condicionada à destruição da camada de passivação existente sobre a superfície do aço, cuja ocorrência está ligada a duas causas principais (ISAIA 1995): a presença de quantidade suficiente de cloretos e a diminuição da alcalinidade da solução dos poros do concreto.

Pesquisas avaliando a resistência à penetração de cloretos em concretos confeccionados com pozolanas obtiveram bons resultados. CALDERONE et al. (1994) mostraram, através do ensaio de penetração acelerada de íons cloretos (ASTM 1202, 1992)⁵, que a resistência à penetração de cloretos no concreto com adição de 10% de metacaulim de alta reatividade foi substancialmente superior à do concreto de referência e similar à da mistura com 10% de sílica ativa. Comportamento semelhante foi constatado por ZHANG e MALHOTRA (1995) com metacaulim de mesma procedência da pesquisa anterior. Na Tabela III.5 são apresentados os valores de resistência à penetração de cloretos obtidos nas duas pesquisas experimentais. De acordo com os resultados, os concretos com incorporação de metacaulim de alta reatividade, independente da forma de utilização (adição ou substituição), apresentam valores de carga elétrica passante inferiores a 1000 Coulombs. Segundo a norma americana ASTM C 1202 (1992), essas misturas de concreto podem ser classificadas como alta resistência à penetração de cloretos.

Tabela III. 5 – Carga elétrica passante de concreto com relação a/c de 0,4.

Misturas	ZHANG e MALHOTRA*		CALDARONE et al. **
	28 dias	90 dias	56 dias
	Carga Elétrica		
Referência	3175 C	1875 C	4832 C
Metacaulim de alta reatividade - 10%	390 C	300 C	754 C
Sílica ativa – 10%	410 C	360 C	878 C

Observações:

* Misturas com substituição de cimento por metacaulim.

** Misturas com adição de metacaulim à massa de cimento.

Fonte: CALDARONE et al. (1994); ZANG e MALHOTRA (1995)

No que diz respeito às propriedades do concreto no estado fresco quanto ao estado endurecido, pode-se salientar, em primeiro lugar, que os benefícios técnicos da incorporação de partículas finamente divididas dentro de uma mistura de concreto tende a melhorar a trabalhabilidade, e reduzir a exigência de água para uma dada

⁵ AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. ASTM C 1202 – Test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration. Philadelphia, 1992.

consistência e/ou em grandes volumes (quantidades elevadas). Em segundo lugar, em geral, há um aumento na resistência final, redução da permeabilidade, e aumento da durabilidade a ataques químicos. Em terceiro lugar, uma melhorada resistência à fissuração térmica é obtida devido ao mais baixo calor de hidratação de cimentos misturados e é aumentada a capacidade de resistência à tração do concreto contendo adições minerais.

O conhecimento das características do ambiente onde o concreto será submetido é importante na garantia de sua maior durabilidade. Diante disso, a nova versão da norma brasileira NBR 6118 (2003) determina parâmetros de dosagens para os concretos, conforme a classe de agressividade ambiental que a estrutura estará submetida. Essa norma sugere que se adote como resistência à compressão mínima para o concreto armado, os valores de 20 MPa, para a classe de agressividade ambiental I, e de 40 MPa, para a classe de agressividade ambiental IV. Quanto à relação água/aglomerante, é recomendado o valor máximo 0,65 (classe de agressividade ambiental I) e o valor máximo de 0,45 (classe de agressividade ambiental IV).

3.3 MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS

O progresso no campo dos materiais resultou principalmente do reconhecimento do princípio de que as propriedades de um material têm origem na sua estrutura interna, em outras palavras, as propriedades podem ser modificadas por mudanças adequadas na estrutura do material.

As relações estrutura-propriedade constituem a essência da moderna ciência dos materiais. Embora o concreto seja o material estrutural mais amplamente empregado, a sua estrutura é altamente heterogênea, dinâmica e complexa, fato que dificulta a compreensão das relações estrutura-propriedade para este material.

Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994) a natureza heterogênea e dinâmica do concreto é a principal razão porque os modelos teóricos de relação estrutura-propriedades, de modo geral, tão importantes na previsão do comportamento de materiais de engenharia, são de pouco uso, no caso do concreto.

A nível macroscópico, a macroestrutura dos concretos apresenta-se como uma estrutura grosseira, sendo visíveis a olho nu, duas regiões: agregados graúdos de diferentes formas e tamanhos, e o meio ligante, o qual consiste de uma massa contínua de pasta endurecida (Figura 3.16).

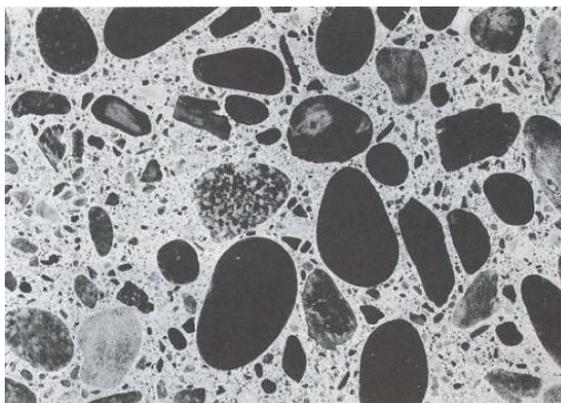


Figura 3. 16 – Seção polida de um corpo-de-prova de concreto.

Fonte: MEHTA e MONTEIRO (1994).

A nível microestrutural começam a aparecer as complexidades da estrutura dos concretos, onde se verifica, que o concreto é um material polifásico (Figura 3.17).

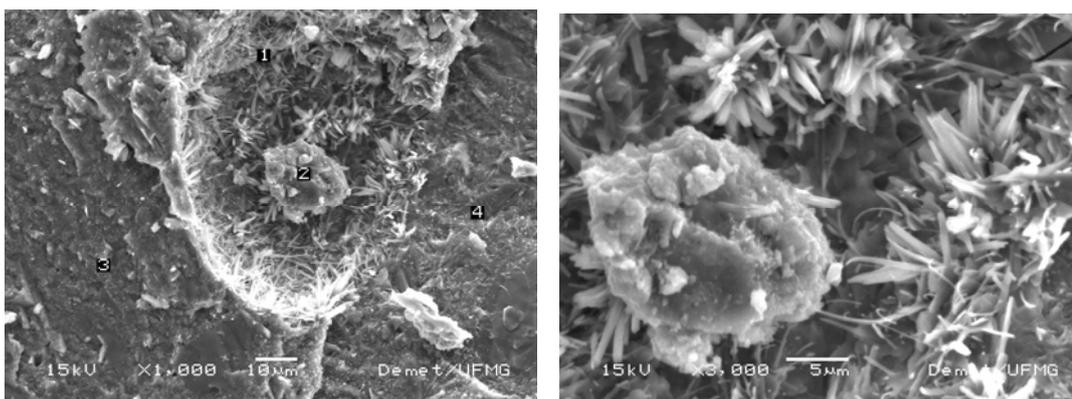


Figura 3. 17 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura de um concreto (Imagens obtidas nesta pesquisa).

Visando facilitar o entendimento da microestrutura dos concretos e sua influência nas propriedades mecânicas e na durabilidade, os pesquisadores dividiram a microestrutura dos concretos em três regiões: região do agregado, que pode conter

vários minerais, além de microfissuras e vazios; região da matriz de pasta de argamassa ou de cimento, com natureza complexa e dinâmica; matriz da zona de transição, que segundo MEHTA e MONTEIRO (1994) representa a região interfacial entre as partículas de agregado graúdo e a pasta de cimento, sendo uma camada delgada, tipicamente de 10 a 50 μm de espessura ao redor do agregado graúdo.

A região da zona de transição é geralmente considerada o elo mais fraco em relação as outras duas regiões do concreto, e conseqüentemente, exerce uma influência muito maior sobre o comportamento mecânico do concreto. Conforme MEHTA e MONTEIRO (1994), na Figura 3.18 é apresentado um modelo esquemático da região da zona de transição e da matriz de pasta de cimento do concreto.

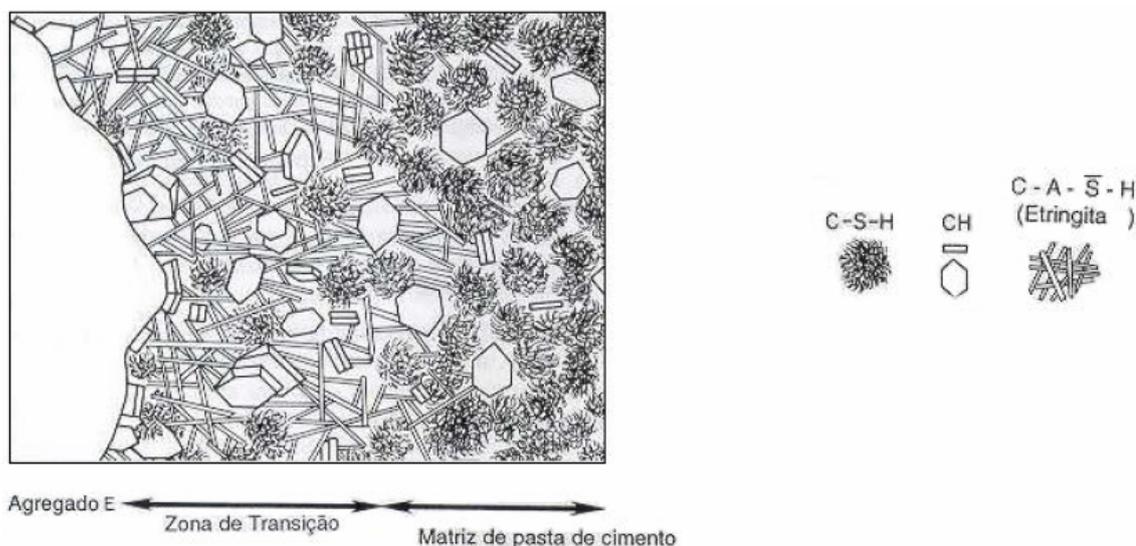


Figura 3. 18 – Representação diagramática da zona de transição e da matriz de pasta de cimento do concreto.

Fonte: MEHTA e MONTEIRO (1994).

O conhecimento dos elementos da microestrutura do concreto é essencial no entendimento de propriedades importantes do concreto, tais como a resistência à compressão, módulo de elasticidade, retração, porosidade e durabilidade.

A seguir é apresentada uma revisão dos elementos gerais da microestrutura do concreto.

3.3.1 Pasta de cimento

De acordo com DIAMOND (1976) apud RIGO (1998), as fases cristalinas presentes na microestrutura das pastas de cimento do concreto são:

- a) CH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$: portlandita ou hidróxido de cálcio. São cristais trigonais com $a_0 = 0,37 \text{ nm}$ e $c_0 = 0,49 \text{ nm}$. A estrutura contém camadas de octaedros $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ligados, com grupos OH não constituindo pontes de hidrogênio. A morfologia dos cristais muda durante o curso da hidratação e é essencial aos vários reagentes adicionados. As partículas de CH, nas primeiras idades, aparecem como placas hexagonais finas (Figura 3.19), muitas vezes com dezenas de micrometros de espessura. Após esta formação inicial, os depósitos de hidróxido de cálcio crescem massivamente, perdendo seu contorno hexagonal, e invadem e encapsulam (envolvem) outras regiões da pasta contendo gel e outros constituintes. As pastas maduras são marcadas por depósitos extensos deste material, facilmente reconhecidos pelos planos paralelos e superfícies de aspecto liso, exceto onde sofrem fratura. Na vizinhança das partículas do agregado os depósitos de CH apresentam morfologia complexa.

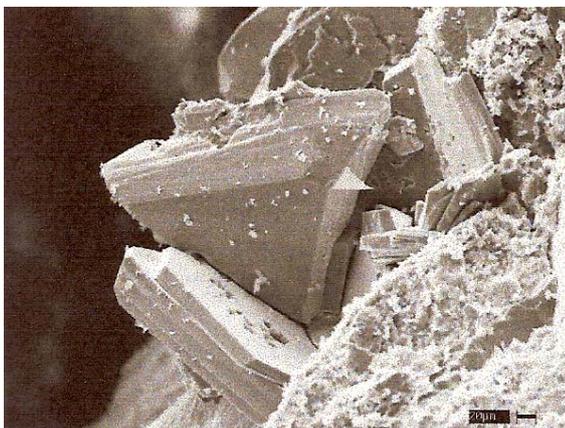


Figura 3. 19 - Cristais de hidróxido de cálcio (portlandita) formados na hidratação do cimento Portland.

Fonte: FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S.A.

- b) Etringita ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$): cristais trigonais com $a_0 = 1,12 \text{ nm}$ e $c_0 = 2,45 \text{ nm}$. Possui estrutura em colunas de $\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ dispostas paralelamente ao eixo c (eixo de agulha), com íons sulfato e moléculas de água presentes entre as

colunas adjacentes. Outros compostos que têm estruturas semelhantes são agrupadas sob o termo AF_t . A etringita aparece na microestrutura dos concretos em dois aspectos morfológicos. Na primária são bastões estreitos relativamente longos (4-5 μm) com os lados paralelos e sem ramificações (Figura 3.20a). A forma secundária é proveniente de ataques de sulfato do exterior, tendendo a ser bastões curtos, espessos e com sessão transversal hexagonal. O monossulfato se apresenta em placas hexagonais (Figura 3.20b).

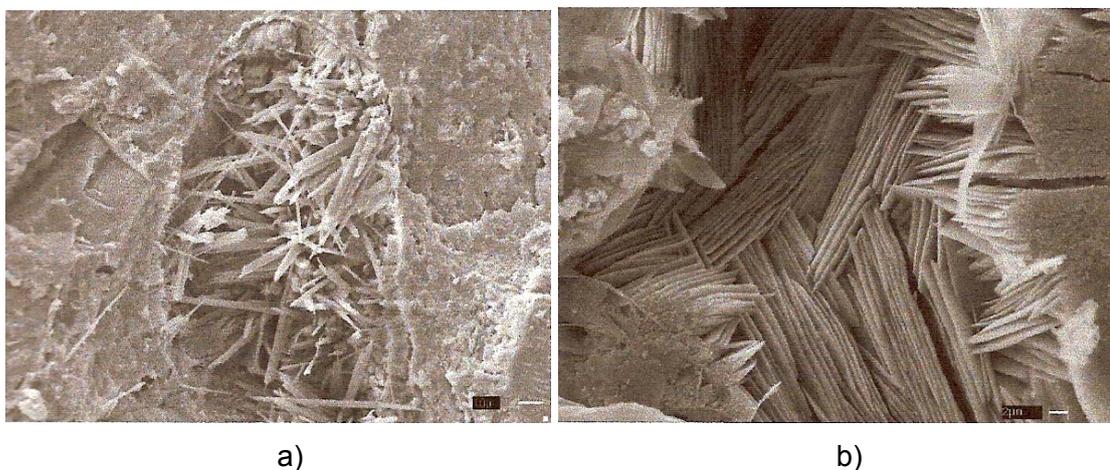


Figura 3. 20 – Produtos de hidratação do cimento. a) Cristais de etringita; b) cristais de monossulfato de cálcio.

Fonte: FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S.A.

Na Figura 3.21 é apresentada uma fotomicrografia eletrônica de varredura de cristais hexagonais típicos de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita formados pela mistura de soluções de aluminato de cálcio e de sulfato de cálcio. Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994) a presença de monossulfato hidratado em concreto de cimento Portland torna o concreto vulnerável ao ataque por sulfato.

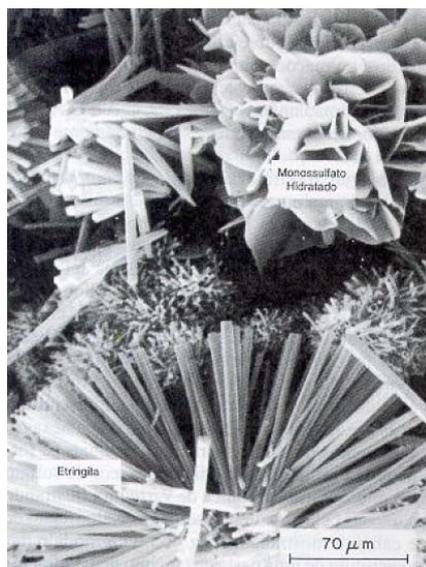


Figura 3. 21 – Fotomicrografia eletrônica de varredura típicas de cristais de etringita e de monossulfato hidratado.

Fonte: METHA e MONTEIRO (1994).

- c) Aluminato de cálcio monossulfatado – 12 hidratos: cristais trigonais com $a_0 = 0.58 \text{ nm}$ e $c_0 = 2.68 \text{ nm}$. Em camadas de $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ separadas por sítios para moléculas de água e íons sulfato. Usa-se o termo AF_m para designar os compostos com estrutura semelhante ao monossulfato.
- d) C_4AH_{13} (tetracálcio aluminato-13-hidratos): é encontrado ocasionalmente nas pastas de cimento nas quais pequenas quantidades de gesso foram empregadas.
- e) C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, “ C_4AF ”: presentes na pasta recém-formada, diminuindo de quantidade à medida que a hidratação avança.

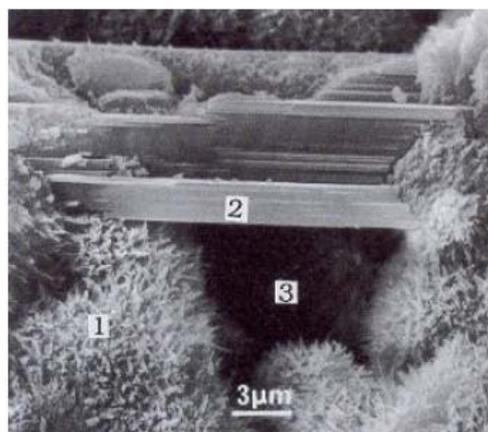
A pasta de cimento apresenta algumas fases quase-amorfas, mas a principal é o C-S-H gel, que apresenta a maior proporção em peso da pasta endurecida (entre 60% e 70%). Como fases menos importantes, tem-se o material vítreo residual do clínquer, alguns complexos orgânicos, e pequenos grupos de hidróxido de cálcio amorfo.

A fase C-S-H gel é muito difícil de ser caracterizada no nível atômico por não apresentar composição estequiométrica fixa e por sua característica quase-amorfa. A

relação CaO/SiO_2 (C/S) varia muito na literatura podendo ir de 0,8 a 3 (LEA, 1970; RIGO, 1998). A verdadeira natureza do arranjo atômico do C-S-H gel é ainda uma questão aberta. Segundo RIGO (1998), em vários trabalhos, alguns pesquisadores sustentam que o C-S-H gel é formado por camadas do tipo da torbemorita⁶, mas imperfeitamente alinhadas e possivelmente “amarrotadas”, as quais podem se expandir ou contrair na direção normal ao plano da camada pela adição ou remoção de água dos espaços entre camadas. Mas isso é ainda uma hipótese.

O C-S-H é encontrado em diversos tipos morfológicos, difíceis de serem identificados e classificados. Dentre as classificações existentes, apresenta-se abaixo a de DAIMOND (1976):

1. Gel C-S-H (I): mais clara que os grãos de cimento; apresentam-se na forma de fibras (partículas aciculares, cristais tubulares), com dimensões típicas de 0,5 a 2 μm no comprimento e menos de 0,2 μm na largura (Figura 3.22). Essas fibras apresentam-se agrupadas, com cada agrupamento partindo de um núcleo comum, como dendritas, e este comportamento está relacionado com a forma de crescimento dos cristais.



- 1: C-S-H
 2: Ca(OH)_2 ou (C-H)
 3: Vazio Capilar

Figura 3. 22 – Morfologia típica do C-S-H (I) e da portlandita (CH).

⁶ A torbemorita ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) é um mineral bem cristalizado de relação C/S (em moles) igual a 0,83, tendo estrutura de camadas cristalinas de planos distorcidos de CaO_2 associados a infinitas cadeias paralelas de sílica condensada tetraédrica de cada lado do plano.

2. Gel C-S-H (II): conhecida também com os nomes “estrutura reticular”, “estrutura conectada”, “morfologia em favo de mel”. Esta estrutura envolve o crescimento de partículas alongadas com, aproximadamente, as mesmas dimensões de seção transversal das partículas de C-S-H (I), mas com largura típica de $0,5 \mu\text{m}$, que se interceptam entre si e aparentemente se interpenetram nos pontos de interseção. Assim, é gerada uma rede contínua reticular interconectada em três dimensões.
3. Gel C-S-H (III): pequenas partículas irregulares achatadas, muitas vezes medindo não mais do que $0,3 \mu\text{m}$. Constituem uma razoável porção do produto total de hidratação.
4. Gel C-S-H (IV): também chamado de produtos internos, porque são recobertas por outros compostos com o avanço da hidratação.

Em geral, as partículas de C-S-H (I) são dominantes em pastas de cimento imaturas, com géis de C-S-H (II) aparecendo ocasionalmente. Partículas de C-S-H (III) aparecem especialmente com o avanço da hidratação, embora alguns grãos achatados sejam visíveis aqui e ali na pasta até mesmo nas primeiras idades.

3.3.2 Agregado

O agregado é predominantemente responsável pela massa unitária, módulo de elasticidade, e estabilidade dimensional do concreto. Estas propriedades do concreto dependem em larga extensão da densidade e resistência do agregado, que por sua vez, são determinadas mais por características físicas do que por características químicas da estrutura do agregado.

Os agregados geralmente usados nos concretos são divididos em dois grupos pelo seu tamanho: agregados finos ou miúdos (areias naturais ou artificiais), geralmente com partículas de diâmetros menores do que $4,8 \text{ mm}$, e agregados grosseiros ou graúdos (pedras britadas ou não, naturais ou artificiais), cujas partículas podem ter diâmetros médios variando entre $9,5 \text{ mm}$ e 50 mm . Além de os tornarem economicamente viáveis, os agregados conferem grande estabilidade de volume e durabilidade aos concretos. As características dos agregados, tais como resistência,

tamanho, forma, textura da superfície, distribuição granulométrica, mineralogia e propriedades térmicas, têm comprovada influência na durabilidade e no comportamento mecânico do concreto em vários níveis.

MEHTA e MONTEIRO (1994) analisam a influência dos agregados graúdos sobre as propriedades dos concretos através de algumas características fundamentais: tamanho, granulometria, textura e mineralogia. Algumas observações feitas por esses estão listadas a seguir.

- Agregados menores ($\phi = 9,5$ mm, p. ex.) levam a concretos com resistências à compressão maiores. Para um fator a/c constante, a razão entre as resistências à tração e à compressão aumentará com a redução do $\phi_{\text{máx}}$ do agregado graúdo.
- Mantendo-se constantes o $\phi_{\text{máx}}$ do agregado graúdo e o fator a/c, a variação na granulometria pode provocar variação na consistência e nas características de exsudação da mistura de concreto.
- Agregados de textura rugosa ou agregados britados costumam conduzir a maiores resistências (especialmente a resistência à tração) nas primeiras idades que agregados lisos ou que sofreram intemperismo natural, de mineralogia similar.
- Agregados à base de sílica produzem concretos de resistência mais alta do que agregados calcários.

O conhecimento das características físico-químicas dos agregados torna-se importante quando se visa a produção de concretos de alto desempenho.

Na produção de concretos de elevado desempenho as propriedades mecânicas do agregado graúdo tornam-se importantes, uma vez que a resistência desses concretos é limitada pela resistência do agregado, e pela aderência pasta-agregado, enquanto, que nos concretos convencionais, a resistência é limitada pela resistência da argamassa e pela aderência argamassa-agregado graúdo.

Uma vez que os agregados ocupam em torno de 70% do volume do concreto e a sua qualidade influencia diretamente nas propriedades físicas e na durabilidade do concreto, mais atenção os tecnologistas pesquisadores do concreto tem dado a esta matéria-prima.

3.3.3 Região da zona de transição

Nas argamassas e concretos endurecidos pode-se considerar vários tipos de interfaces (LARBI, 1993):

- Entre várias fases que compõem a pasta de cimento;
- Entre a pasta de cimento e os materiais pozolânicos anidros ou parcialmente anidros;
- Entre a pasta de cimento e as barras de armadura;
- Entre a pasta de cimento e as partículas de agregado;
- Entre a pasta de cimento e as fibras que estiverem presentes nos concretos especiais.

Geralmente, a interface de maior interesse é a zona de transição entre a pasta de cimento e as partículas de agregado.

A zona de transição é considerada pela maioria dos pesquisadores como uma região de interface ao redor do agregado (em argamassa e concreto) com espessura de até 150 μm , no qual tem um decréscimo, a partir da superfície do agregado, para o interior da pasta de cimento, da concentração de etringita e portlandita, do nível de porosidade, da taxa de Ca/Si e dos valores de microdureza. Também ocorre um aumento, no mesmo sentido de orientação, da concentração de C-S-H e de grão de cimentos anidros (RIGO, 1998).

Uma vez que a zona de transição é considerada como o elo mais fraco do concreto, diversos materiais têm sido empregados na fabricação de concretos com o intuito de melhorar as propriedades físicas e químicas nesta interface.

O emprego de pozolanas, seja substituindo ou como adição à massa de cimento, tem proporcionado melhorias físico-química na interface agregado pasta de cimento,

corroborando para o aumento da resistência e da durabilidade do concreto. Essas melhorias ocorrem porque o CH, produzido das reações de hidratação de cimento, reage com a pozolana para formar produtos de hidratação secundários (C-S-H de baixa densidade) que preenchem os vazios grandes (Figura 3.23), refinam a estrutura dos poros e reduzem a espessura e a microfissuração da zona de transição; conseqüentemente, a permeabilidade do sistema é reduzida e há um aumento na resistência mecânica e na durabilidade do concreto (ALEXANDER, 1995; SOUZA, 2003).

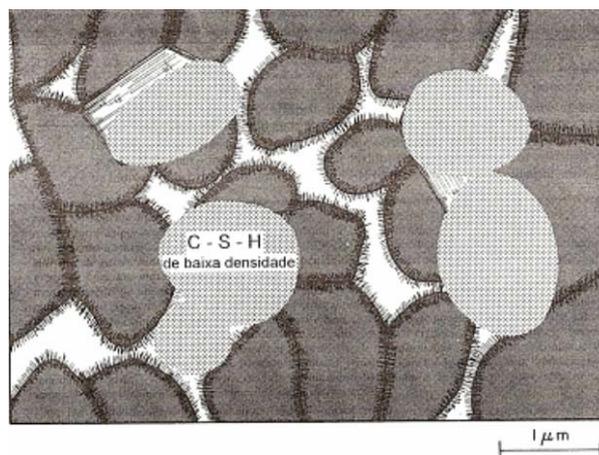


Figura 3. 23 – Representação esquemática de uma pasta de cimento bem hidratada de cimento Portland pozolânico.

Fonte: METHA e MONTEIRO (1994).

A porosidade da zona de transição está diretamente relacionada com as características dos produtos de hidratação formado nesta interface formação de fases.

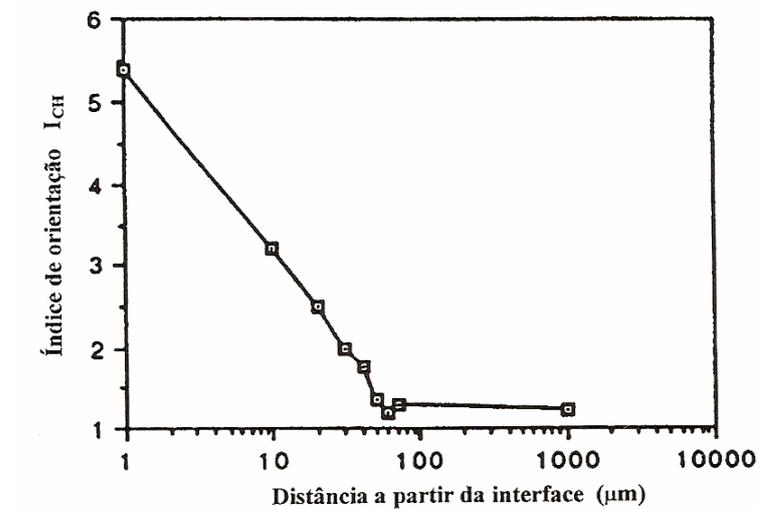
Geralmente, tem-se encontrado junto ao agregado uma camada, contínua ou não, de portlandita com os planos cristalinos {001} paralelos à interface (MASSAZA, 1986). Segundo BRETON (1993), dependendo do tipo de cimento utilizado, esse fato pode não ocorrer, como mostrado na Figura 3.24b). Ao se afastar do agregado os cristais de portlandita não apresentam orientações definidas (Figura 3.24). Conforme RIGO (1998), com base nesses dados, foram surgindo vários modelos da estrutura da região de interface agregado-pasta de cimento. BARNES et al. (1978, 79) usando analisadores dispersivos de raios X, chegam ao seguinte modelo (Figura 3.25a):

- a) Formação de um filme duplo junto ao agregado, relativamente poroso nas primeiras idades e denso em idades avançadas, constituindo de uma camada de $0,5 \mu\text{m}$ de Ca(OH)_2 em contato com a superfície do agregado, seguido de um fino depósito de $0,5 \mu\text{m}$ de gel de C-S-H na forma de fibras curtas. Este filme duplo, portanto, teria em média, $1,0 \mu\text{m}$ de espessura;
- b) A seguir ao filme duplo viria a zona de transição propriamente dita, de aproximadamente $50 \mu\text{m}$ de espessura, com grande número de partículas de C-S-H, cristais grandes de Ca(OH)_2 e etringita (fase AF_t).

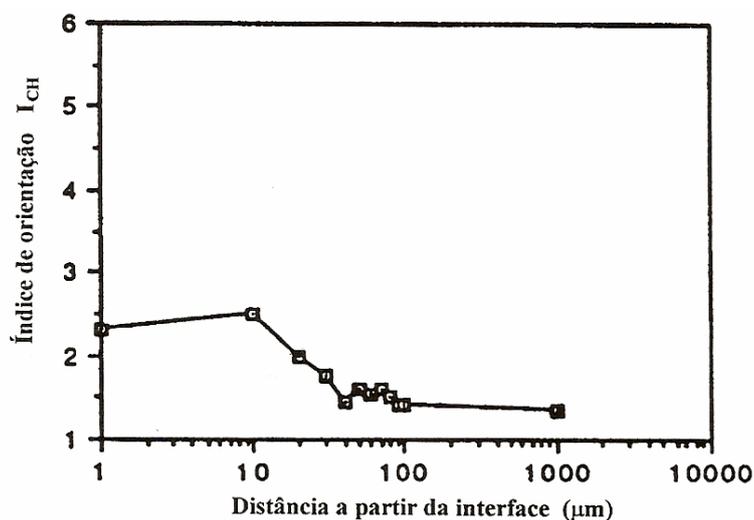
Além do modelo de BARNES (1978), os principais modelos encontrados na literatura são os de OLLIVIER e GRANDET (1982) (Figura 3.25c), ZIMBELMAN (1985) (Figura 3.25b) e MONTEIRO (1985) (Figura 3.25d). Todos eles concordam em que as principais diferenças entre a zona de transição e a matriz de cimento são a presença de hidratados maiores e mais bem cristalizados, principalmente, portlandita e etringita, e a maior porosidade.

Segundo BRETON (1993) a maior porosidade zona de transição esta relacionada ás seguintes causas:

- 1) Formação de um filme de água sobre a superfície do agregado, impedindo que os grãos de cimento anidros entrem em contato com a interface;
- 2) Floculação dos grãos de cimento em contato com o agregado, resultando em alta porosidade local;
- 3) Efeito parede, que está relacionado ao arranjo entre os grãos junto à superfície, originando uma porosidade maior do que no interior da matriz.



a)



b)

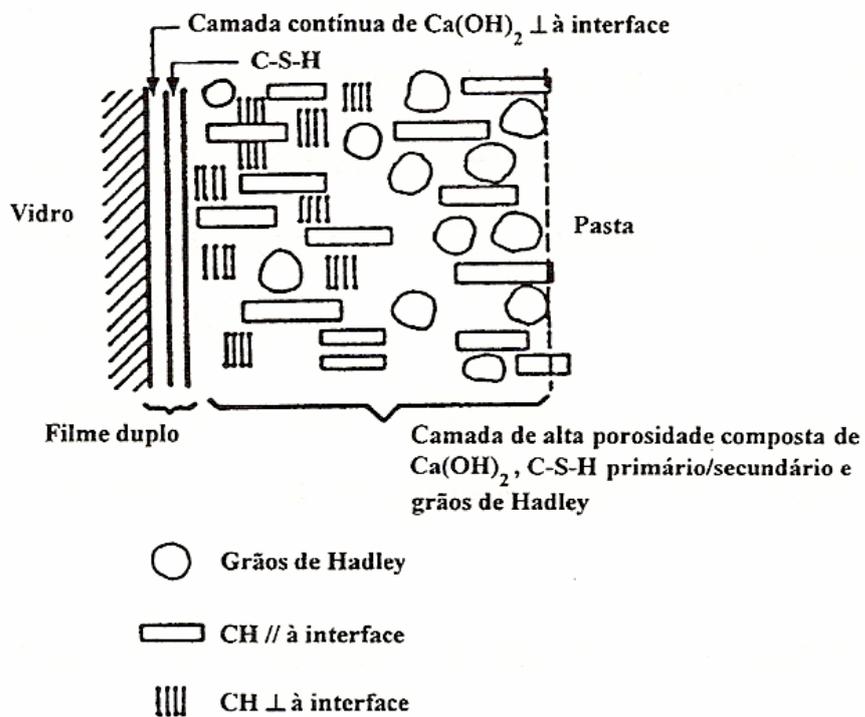
Figura 3. 24 – Índice de Orientação dos cristais de portlandita ao longo da espessura da zona de transição⁷: Cimento francês CPA 55; b) cimento canadense tipo 10.

Fonte: BRETON et al. (1993) apud RIGO (1998).

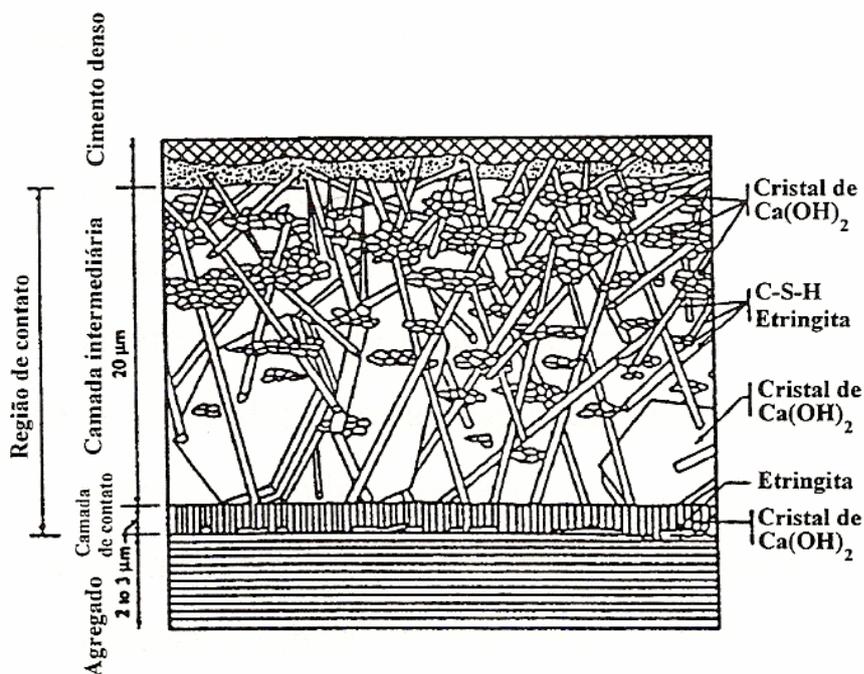
⁷ O **índice de orientação** dos cristais de portlandita é calculado através de difração de raios X, medindo-se a intensidade dos planos {001} e {101} após sucessivas abrasões na zona de transição (LARBI, 1993). Para cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não orientados, a razão entre os picos de intensidade $I\{001\}$ e $I\{101\}$ é 0,74. O índice de orientação, I_{CH} , é definido como:

$$I_{CH} = (I\{001\}/I\{101\})/0,74.$$

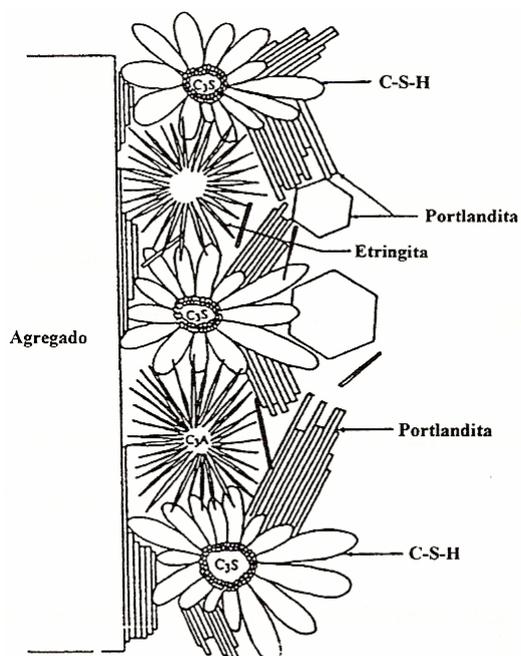
Os valores de I_{CH} maiores do que 1,0 indicam a orientação preferencial desses cristais, de tal maneira que os eixos c são perpendiculares à superfície do agregado.



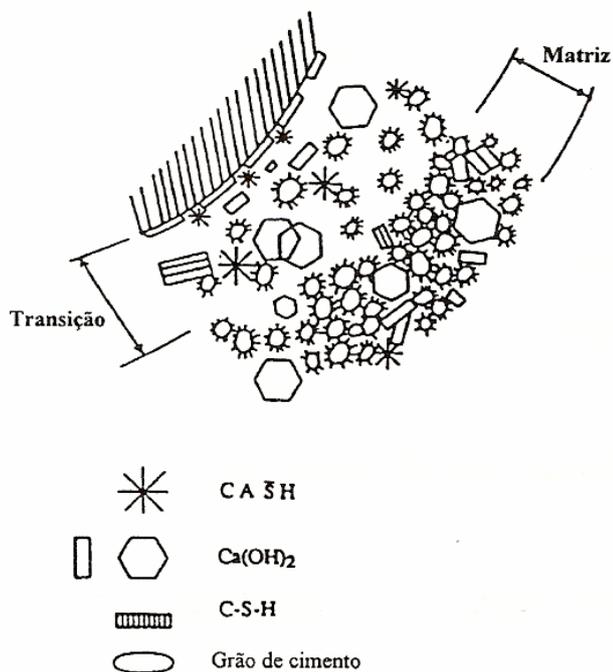
a)



b)



c)



d)

Figura 3. 25 – Modelos para a zona de transição: a) modelo de BARNES et al; b) modelo de ZIMBELMAN (1985); c) modelo de OLLIVIER-GRANDET (1982); d) modelo de MONTEIRO (1985).

Fonte: BRETON et al. (1993) apud RIGO (1998).

WINSLOW (1994) cita em seu trabalho que a porosidade mais aberta que aparece no concreto em decorrência da presença do agregado estaria essencialmente nas regiões de interface que envolve cada agregado. O autor ainda ressalta que, considerando-se as distâncias de 20 a 30 μm de algum agregado, 20 a 40% da pasta de cimento que compõe as argamassas e concretos constituem regiões de interface.

A porosidade das regiões de interface nas argamassas e concretos pode ser controlada, ou seja, reduzindo o tamanho dos poros e a conectividade, por um fator a/c suficientemente baixo e pela utilização de pozolanas, que tem a propriedade de dissolver os cristais de portlandita (CH), uma das principais causas da porosidade (AÏTCIN e ALBINGER, 1989).

Com base nesta revisão bibliográfica, verifica-se que as propriedades físicas, mecânicas e químicas dos concretos são diretamente influenciadas pela sua microestrutura. A qualidade dos materiais empregados nos concretos e a metodologia de dosagem e de cura adotadas são imprescindíveis na formação de uma estrutura interna compacta, capaz de responder aos diversos tipos de ações de agentes externos, sejam eles físicos e/ou químicos.

A seguir serão apresentadas as metodologias de ensaios adotadas nas análises das propriedades físicas, químicas e microestruturais dos concretos produzidos nesta pesquisa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e as metodologias de ensaios que foram adotadas nesta pesquisa. Nos próximos itens são descritos, de maneira detalhada, cada etapa seguida, assim como as metodologias empregadas na determinação das características físicas, químicas e microestruturais dos materiais, dos procedimentos de dosagem, moldagem e preparação dos corpos-de-prova utilizados nesse trabalho.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Nos itens 4.2.1 a 4.2.4.4 deste capítulo é apresentada a metodologia de ensaio adotada na caracterização das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

4.1.1 Metacaulim

A amostra de metacaulim estudada nesta pesquisa é proveniente da calcinação de argilas cauliníticas, e encontra-se comercialmente disponível no mercado brasileiro.

4.1.1.1 Análise química

A caracterização química das amostras de metacaulim foi realizada no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Na Tabela IV.1 são listadas as metodologias adotadas nas análises químicas das amostras.

Tabela IV. 1 – Metodologias analíticas adotadas na caracterização química do metacaulim.

Elementos	Metodologia
Si	Gravimetria, Desidratação com ácido perclórico
Al	Digestão por fusão alcalina, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
Fe	Digestão por fusão alcalina, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
Ca	Digestão por fusão alcalina, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
Mg	Digestão por fusão alcalina, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
Ti	Digestão por fusão alcalina, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
Na	Digestão ácida, por microondas, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
K	Digestão ácida, por microondas, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
P	Digestão ácida, determinação por Espectrometria de Absorção Molecular
S	Combustão direta, com detecção por infravermelho, equipamento CS 244 - LECO
PPC	Queima, a 950 °C, até peso constante.

4.1.1.2 Análise química por fluorescência de raios X

Na análise de fluorescência do metacaulim utilizou-se um espectômetro de raios-X Philips, modelo PW-2500. Esta técnica permitiu a análise química qualitativa das amostras, e foi realizada pelo Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

4.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura com analisador de raios X acoplado (EDS)

Nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do metacaulim foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6360 LV, sendo as amostras colocadas no porta amostra metálico com fita condutora.

4.1.1.4 Análise mineralógica

Para determinação das fases cristalinas presentes na amostra de metacaulim, utilizou-se o Difrátômetro da marca PHILIPS, modelo PW- 3710 (radiação $\text{CuK}\alpha$, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV, varredura com passo de 0,060 e tempo de coleta de 1,0 segundo por passo).

4.1.1.5 Análise térmica

Esta análise tem o objetivo de caracterizar a amostra de metacaulim através das curvas de termogravimetria (TG) e análise termodiferencial (DTA). As curvas TG e DTA apresentadas neste trabalho foram obtidas por analisador térmico simultâneo da marca Shimadzu, modelo TA 50. Os ensaios foram executados em cadinho de platina, com uma massa de amostra em torno de 10 mg em atmosfera inerte de N_2 (25 ml min^{-1}), taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e uma temperatura máxima do ensaio de 1100°C .

4.1.1.6 Determinação da densidade por picnometria a hélio

A densidade real do metacaulim foi determinada usando a técnica de picnometria a hélio. Nas análises de picnometria com hélio do metacaulim foi utilizado o equipamento STEREOCYCNOMETER, da marca QUANTACROME, modelo SPY-3. Para a determinação desta propriedade foram empregadas três vias de metacaulim.

4.1.1.7 Granulometria a laser

Para avaliar o tamanho das partículas das amostras de metacaulim foi utilizado o granulômetro a laser da marca CILAS, modelo 1064. Este equipamento possui faixa analítica de 0,04 micrometro à 500 micrometro, 64 detetores, 100 classificações de tamanho de partículas, e dois emissores de laser para uma melhor precisão na faixa sub-micrométrica. As amostras de metacaulim foram dispersas com hexamatafosfato de sódio puro. A análise foi realizada em 3 vias.

4.1.1.8 Determinação da superfície específica - método BET

A superfície específica do metacaulim foi determinada através do ensaio de adsorção de nitrogênio (BET). Esta técnica é a mais indicada para a determinação da superfície específica de materiais com partículas lamelares, como é o caso do metacaulim. Na análise de adsorção de nitrogênio foi utilizado o equipamento da marca QUANTACHROME, modelo NOVA 1000.

Outro método bastante utilizado na determinação da superfície específica de materiais em pó é o método de Blaine. Este método, parte do princípio que as partículas que compõem as amostras possuem a forma esférica. Por isso, não se optou por realizar a análise do metacaulim seguindo as prescrições deste método, uma vez que as partículas desse material possuem a morfologia lamelar, podendo influenciar nos resultados.

4.1.1.9 Determinação da atividade pozolânica pelo método das argamassas e pelo método químico

A determinação da atividade pozolânica do metacaulim pelo método das argamassas de cimento foi realizada de acordo com as recomendações da norma NBR 5752 (1992) – Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – índice de atividade com cimento.

A atividade pozolânica com cimento Portland foi determinada a partir da relação entre resistência média à compressão axial, aos 28 dias, de corpos-de-prova de uma argamassa com 35% de substituição (em relação ao volume absoluto do cimento) pelo material supostamente pozolânico e a resistência média à compressão axial de corpos-de-prova de uma argamassa sem substituição. O cimento utilizado foi o cimento Portland CPV ARI, por apresentar baixo teor de adição mineral.

A atividade pozolânica do metacaulim com cal hidratada foi avaliada na idade de 7 dias seguindo as recomendações da norma brasileira NBR 5751. Foi realizado também, o ensaio de determinação da pozolanicidade do metacaulim baseado no método químico de determinação da pozolanicidade de cimento pozolânico, conforme recomendações da norma brasileira NBR 5753 (1991). Este teste foi realizado nos laboratórios da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP).

4.1.2 Cimento

O cimento empregado na fabricação dos concretos e argamassas deste trabalho foi o cimento Portland CPV – ARI (NBR 5733), por apresentar baixo teor de adição mineral. A seguir é apresentada nos sub-itens 4.2.2.1 a 4.2.2.5 a metodologia de ensaio empregada na caracterização do cimento.

4.1.2.1 Análise química

A análise química por via úmida do cimento foi realizada no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG conforme as metodologias analíticas listadas na Tabela IV.1, do item 4.2.1.1.

4.1.2.2 Determinação da resistência à compressão axial

A resistência à compressão axial do cimento Portland utilizado nesta pesquisa, foi determinada nas idades de 3, 7 e 28 dias, seguindo as recomendações da norma NBR 7215 (1983) – Cimento Portland – determinação da resistência à compressão. Foram rompidos 3 corpos-de-prova de argamassa por idade.

4.1.2.3 Determinação da massa específica, superfície específica e da distribuição do tamanho de partículas do cimento

A massa específica, distribuição do tamanho das partículas e a superfície específica do cimento foram determinadas utilizando as técnicas de picnometria a hélio, granulometria a laser e de BET, respectivamente. Nestas análises foram adotadas 3 vias.

4.1.2.4 Determinação da água da pasta de consistência normal e dos tempos de pega

A água da pasta de consistência normal para o cimento CPV – ARI foi obtida de acordo com a norma NBR 11580 (1991) – Cimento Portland – determinação da água da pasta de consistência normal – método de ensaio.

Os tempos de início e fim de pega para a pasta de cimento Portland foram determinados de acordo com a norma NBR 11581 (1991) – Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega.

4.1.2.5 Determinação do potencial hidrogeniônico do cimento e do metacaulim

O potencial hidrogeniônico (pH) do cimento e do metacaulim foi medido de acordo com os procedimentos recomendados pela EMBRAPA (1979)⁸. Este ensaio consiste, resumidamente, em medir o pH de uma amostra, diluído em água destilada.

Os procedimentos são os seguintes:

1. Adiciona-se 10 g de amostra seca (passante na peneira # 2 mm) em um becker (50 ml), contendo 25 ml de água destilada;

⁸ EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (1979). Manual de método de análises de solos. Rio de Janeiro, 211 p.

2. Dissolve-se completamente a amostra com auxílio de uma baqueta de vidro;
3. Mede-se o pH, com auxílio de um eletrodo, lavando-se o equipamento em água destilada após cada determinação (três determinações);

Determina-se o pH da amostra em água destilada pela média das três determinações.

4.1.3 Agregado miúdo

O agregado miúdo empregado na produção dos concretos foi a areia natural, extraída de rios próximos à cidade de Belo Horizonte.

Na determinação das constantes físicas do agregado miúdo foram realizados ensaios de granulometria, massa específica, massa unitária, determinação do teor de material pulverulento, determinação de impurezas orgânicas húmicas e determinação do teor de argila e materiais friáveis.

4.1.3.1 Constantes físicas do agregado miúdo

A massa específica real da areia foi determinada de acordo com as recomendações da norma NBR 9776 (1987) - Agregados – determinação da massa específica de agregados miúdos por meio de frasco Chapman.

A massa unitária do agregado miúdo foi determinada de acordo com as prescrições da norma NBR 7251 (1982) – Agregado no estado solto – determinação da massa unitária.

A composição granulométrica e o módulo de finura da areia foram obtidos de acordo com as seguintes normas técnicas: NBR 7211(1983) – Agregado para concreto, e NBR 7217 (1987) – Agregados – determinação da composição granulométrica.

Na determinação do teor de material pulverulento foram seguidas as recomendações da norma NBR 7219 (1987) – Agregados – determinação do teor de materiais pulverulentos.

O teor de argila em torrões e materiais friáveis foi determinado conforme as prescrições da norma NBR 7218 (1987) – Agregados – determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis.

Para a determinação das impurezas orgânicas húmicas da areia foi adotada a metodologia proposta pela norma NBR 7221 (1987) – Agregado fino – determinação de impurezas orgânicas.

4.1.4 Agregado graúdo

O agregado graúdo utilizado nos concretos foi a brita de gnaise, proveniente da região de Belo Horizonte. O programa experimental realizado na caracterização do agregado graúdo está descrito nos sub-itens 4.2.4.1 a 4.2.4.4.

4.1.4.1 Determinação da granulometria

A composição granulométrica e a dimensão máxima característica da brita foi determinada de acordo com as recomendações da norma NBR 7211 (1987) – Agregados – determinação da composição granulométrica. Na classificação do agregado graúdo foi seguida as prescrições da norma NBR 7211 (1983) – Agregados para concreto.

4.1.4.2 Determinação da massa específica

A massa específica da brita foi determinada de acordo com a norma NBR 9937 (1987) – Agregados – determinação da absorção e massa específica do agregado graúdo.

4.1.4.3 Determinação da massa unitária

A massa unitária do agregado graúdo foi determinada de acordo com as prescrições da norma NBR 7251 (1982) – Agregado em estado solto – determinação da massa unitária.

4.1.4.4 Porosidade aparente

A porosidade aparente da brita foi determinada utilizando a técnica da porosimetria por intrusão de mercúrio. Para avaliar esta propriedade utilizou-se o porosímetro da marca MICROMERICTS, modelo AutoPore III 9420.

4.2 DEFINIÇÃO DAS PROPORÇÕES DOS CONSTITUINTES DOS CONCRETOS

Foi utilizado o método de dosagem de concreto recomendado pelo Instituto de Pesquisa Tecnológicas do Estado de São Paulo IPT/EPUSP (HELENE e TERZIAN, 1993), uma vez que esta metodologia mostrou-se eficiente na produção de concretos fabricados com:

- Misturas binárias e ternárias de pozolanas (ISAIA, 1995);
- Adições minerais de sílica ativa e metacaulim (BARATA, 1998);
- Adição mineral de cinza de casca de arroz (FERREIRA, 1999).

Neste trabalho de pesquisa foram confeccionadas misturas de concretos isentas de adição mineral (concreto de referência), e com substituição de 5 e 15% de cimento por metacaulim em relação à massa de cimento.

Optou-se por estes níveis de substituições de cimento por metacaulim devido aos bons resultados apresentados por esses teores em pesquisas utilizando outras pozolanas, tais como a sílica ativa, cinza de casca de arroz e metacaulim proveniente do resíduo da indústria de beneficiamento do caulim para a fabricação de papel.

É interessante ressaltar que não se encontram na literatura estudos econômicos e científicos bem documentados sobre a dosagem ótima de pozolanas em concretos.

A relação água/(cimento+metacaulim) adotada no cálculo dos traços de concretos foi de 0,35. Adotou-se esse valor devido aos bons resultados encontrados na literatura na produção de concretos de alto desempenho (CAD), e por satisfazer aspectos relacionados à durabilidade. Cabe salientar que a norma americana ASTM C-666 recomenda que na produção de CAD adota-se a relação água/aglomerante $\leq 0,35$.

A água de amassamento utilizada nas misturas foi proveniente do abastecimento local, satisfazendo as características exigidas pela norma brasileira NBR 11560, ou seja, pura e isenta de partículas que possam afetar a qualidade dos concretos.

Devido à alta superfície específica do metacaulim utilizado nesta pesquisa foi empregado o aditivo superplastificante na fabricação dos concretos com o objetivo de diminuir o consumo de água.

O aditivo superplastificante utilizado nos concretos consiste de polímeros de éter carboxílico com largas cadeias laterais. Na Tabela IV.2 são apresentadas as características físicas e químicas do aditivo superplastificante fornecidas pelo fabricante.

Tabela IV. 2 – Características físico-química do aditivo superplastificante.

Base química	Policarboxilatos
Aspecto	Líquido viscoso
Cor	Bege
Densidade	1,067 a 1,107 g/cm ³
pH	5 a 7
Sólidos	(28,5 a 31,5)%
Viscosidade	(95 a 160) ccps

Este produto atua aumentando a carga negativa da superfície das partículas de cimento, que dispersam por repulsão elétrica. Este mecanismo eletrostático causa a dispersão da pasta de cimento e a consequência positiva é que se requer menos água na mistura para se obter uma determinada consistência do concreto.

O fabricante recomenda para o aditivo superplastificante adotado nesta pesquisa a dosagem de 0,5 a 1 litro de aditivo para cada 100kg de material cimentício. Para

manter constante a relação água/aglomerante no valor de 0,35, foi compensada na produção dos concretos a água presente na composição química do aditivo. Considerou-se o valor de 30% de sólidos na composição química do aditivo, para a determinação da quantidade final de água a ser adicionada à mistura dos concretos.

Após a confecção de concretos pilotos com teores de argamassa que variaram de 46 a 52%, adotou-se o teor de argamassa de 52% por ter proporcionado melhor coesão, adensamento e acabamento as misturas. Na prática, o teor de argamassa real depende do tempo de mistura, do tipo de betoneira e da ordem de colocação dos materiais.

Nesta pesquisa foi seguida a seguinte ordem de colocação dos materiais na betoneira em movimento:

- 100% da areia + 30% da água;
- 100% do cimento;
- 100% do metacaulim;
- 100% da brita + 30% da água;
- 100% do aditivo superplastificante;
- Restante da água de amassamento.

Constatou-se que o aditivo superplastificante utilizado incorporava ar às misturas. Logo o tempo de mistura ideal adotado foi de 5 minutos.

Na Tabela IV.3 pode-se observar o consumo (por metro cúbico) dos materiais utilizados nas misturas, bem como o custo dos materiais dos concretos produzidos.

Tabela IV. 3 – Quantidade de materiais nas misturas de concretos.

Relação água /aglomerante	Teor de Substituição (%)	Consumo (Kg/m ³)					SP (l/m ³)	Custo (R\$/m ³)
		CP	AM	AG	METAC	Água		
0,35	0	496	538	955	-	172	4,22	236.83
	5	472	538	955	24,0	172	4,47	251.42
	15	422	538	955	74,0	172	4,72	276.67

CP: Cimento Portland
 AM: Agregado miúdo
 AG: Agregado graúdo
 METAC: Metacaulim
 SP: Aditivo superplastificante

Na determinação dos custos por metro cúbico dos concretos foram adotados os seguintes valores, referente a novembro de 2007:

- Cimento CPV ARI: R\$ 0,24/kg
- Metacaulim: R\$ 0,65/kg
- Areia: R\$ 45,00/m³
- Brita: R\$ 35,00/m³
- Aditivo superplastificante: R\$19,00/litro
- Água R\$ 2,90/m³

É importante mencionar que a equivalência entre a moeda corrente e o dólar é universalmente utilizada para o cálculo e comparações de custos. Para o mês de novembro de 2007 a seguinte equivalência foi registrada: R\$ 1,00 = US\$ 1,75.

4.3 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS CONCRETOS NO ESTADO FRESCO

As propriedades dos concretos no estado fresco foram medidas por ensaios de abatimento de tronco de cone, massa específica aparente e pH. Os sub-ítem 4.4.1.1 e 4.4.1.3 descrevem as metodologias empregadas na avaliação destas propriedades.

4.3.1.1 Determinação dos abatimentos do tronco de cone (“slump test”) dos concretos

Os abatimentos do tronco-de-cone dos concretos foram medidos segundo a NBR NM 67 (1998) – Concreto – determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone.

4.3.1.2 Determinação da massa específica dos concretos

A massa específica dos concretos no estado fresco foi determinada de acordo com a norma NBR 9833 (1987) – Determinação da massa específica e do teor de ar pelo método gravimétrico.

4.3.1.3 Avaliação do pH dos concretos no estado fresco

A avaliação do pH dos concretos no estado fresco foi realizada pela colocação, junto mistura fresca dos concretos, de fita de papel indicador universal de pH (pHydrion DUAL ROLL JUMBO - Micro Essential Laboratory NY.USA), que ao entrar em contato com o mistura sofre alteração de coloração. A cor obtida foi comparada com a tabela padrão do fabricante (Figura 4.1), obtendo-se o valor do pH do concreto.



Figura 4. 1 – Fita pH e escala de cores para diferentes pHs.

Esta técnica foi adotada para a avaliação inicial da influência do metacaulim no pH dos concretos, uma vez que o mesmo também foi avaliado no estado endurecido, pela utilização de Phmetros (aparelhos que realizam a determinação do pH com muita precisão).

4.4 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS CONCRETOS NO ESTADO ENDURECIDO

Nos sub-ítem 4.5.1.1 a 4.5.1.7 são apresentados os procedimentos que serão utilizados na avaliação das propriedades físicas dos concretos no estado endurecido. As técnicas utilizadas na avaliação microestrutural dos concretos estão descritas no ítem 4.6.

4.4.1.1 Determinação da resistência à compressão dos concretos

A resistência à compressão axial dos concretos endurecidos foi avaliada de acordo com a norma NBR 5739 (2007) – Ensaio de compressão de corpos-de-prova de concretos cilíndricos. Para cada traço e tipo de concreto analisado foram ensaiados 3 corpos-de-prova com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, por idade, rompidos nas idades de 3, 7, 14, 28 e 91 dias. Adotou-se essas idades com objetivo de se avaliar o comportamento dos concretos com a evolução da idade.

4.4.1.2 Resistência à tração na flexão

Na avaliação da resistência à tração na flexão dos concretos utilizou-se o equipamento da marca INSTRON (Figura 4.2), modelo 5582, e célula de carga de ± 100 kN, número de série UK 123.



Figura 4. 2 – Teste de Resistência à tração na flexão.

Para cada traço e tipo de concreto analisado foram ensaiados 2 corpos-de-prova prismáticos com (7 x 7 x 28) cm, por idade, rompidos nas idades de 28 dias. A Figura 4.3 ilustra as amostras analisadas.



Figura 4. 3 – Corpos-de-prova prismáticos com dimensões de (7 x 7 x 28) cm.

4.4.1.3 Determinação do módulo de elasticidade estático dos concretos

O módulo de elasticidade dos concretos foi determinado por meio de compressão uniaxial, chamado módulo de elasticidade estático (E_e). No cálculo do módulo de elasticidade estático adotou-se o módulo secante. Este módulo é dado pela declividade de uma reta traçada da origem a um ponto da curva correspondendo a 40 por cento da tensão da carga de ruptura.

Na avaliação do E_e dos concretos foram seguidas as prescrições da norma NBR 8522 – Determinação do módulo de deformação estática e diagrama tensão – deformação. Para cada traço e tipo de concreto analisado foram ensaiados 3 (três) corpos-de-prova cilíndricos com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, aos 28 e 91 dias de idade.

4.4.1.4 Determinação da massa específica aparente e da absorção de água dos concretos no estado endurecido

As massas específicas aparentes seca e saturada dos concretos endurecidos foram determinadas na idade de 28 dias, seguindo as prescrições da norma NBR 12766 – Rochas para revestimento – Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e absorção d'água aparente.

A absorção d'água dos concretos foi avaliada de acordo com as seguintes normas:

- Norma NBR 12766 – Rochas para revestimento – Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e absorção d'água aparente.
- Norma MB – 2611 – Argamassa e concretos endurecidos – determinação da absorção de água por imersão – índice de vazios e massa específica – método de ensaio.
- LNEC E 393 – Betões – Determinação da absorção de água por capilaridade.

Optou-se por avaliar a absorção de água dos concretos por de três metodologias distintas pelo fato de que uma expõe os poros internos do concreto (NBR 12766) enquanto a outras duas não (Norma MB – 2611 e LNEC E 393). Estas diferenças podem influenciar nos resultados obtidos. Além disso, esta propriedade esta diretamente associada à durabilidade dos concretos, tema atualmente muito abordado pela comunidade científica e pelos tecnologistas da área. O conhecimento desta propriedade torna-se importante, uma vez que ela fornece uma noção sobre a influência da incorporação do metacaulim e da relação água/cimento adotada na porosidade dos concretos.

Nas Figuras 4.4 pode-se visualizar as montagens realizadas nas avaliações da absorção de água dos concretos. Na determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e da absorção d'água aparente dos concretos foram adotados 8 (oito) corpos-de-prova cilíndricos com aproximadamente 10 cm de diâmetro e 2 cm de altura.

Na análise de absorção de água por imersão, segundo a norma MB – 2611, foram empregados para cada tipo de concreto 2 corpos-de-prova cilíndricos com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura .

No ensaio de absorção de água por capilaridade foi adotado para cada tipo de concreto 3 corpos-de-prova prismáticos de concreto com (7 x 7 x 28) cm. A norma LNEC E 393 não especifica parâmetros quantitativos que permitam classificar os concretos quanto aos valores de coeficientes de absorção de água por capilaridades

obtidos. Desta forma, os coeficientes de absorção de água por capilaridade apresentados na Tabela IV.4 foram adotados como referências na avaliação da absorção de água por capilaridade dos concretos estudados.

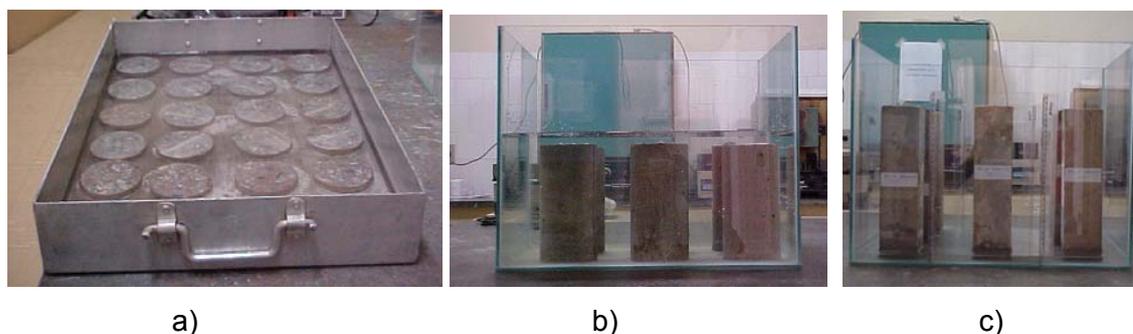


Figura 4. 4 – Avaliação da absorção d'água dos concretos segundo as metodologias: a) NBR 12766; b) MB – 2611; c) LNEC E 393.

Tabela IV. 4 – Valores adotados como referência para o coeficiente de absorção de água por capilaridade dos concretos pesquisados, segundo metodologia LNEC E 393.

REFERÊNCIA	Coeficientes de absorção de água por capilaridade ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0,5}$)			
	$C_{2\text{ h}}$	$C_{24\text{ h}}$	$C_{48\text{ h}}$	$C_{7\text{ d}}$
Concreto convencional com relação a/c de 0,41; consumo de cimento de 655 kg/m^3 , brita calcária, $f_{c28} = 46,6 \text{ MPa}$	4,20	2,76	2,25	1,49
Concreto leve, relação a/c de 0,41, consumo de cimento de 655 kg/m^3 , $f_{c28} = 34,4 \text{ MPa}$	3,0	2,39	2,02	1,27

Fonte: MORAVIA (2007)

4.4.1.5 Determinação do desgaste por abrasão dos concretos

O desgaste por abrasão dos concretos endurecidos foi determinado aos 28 dias de idade segundo as recomendações da norma NBR 12042 – Materiais inorgânicos – determinação do desgaste por abrasão.

Cabe ressaltar que o desgaste por abrasão é, portanto, a propriedade que um material possui de resistir à remoção progressiva de constituintes de sua superfície, a qual pode ser medida por diminuição de volume, da altura do corpo-de-prova ou por perda de massa. Neste trabalho de pesquisa, o desgaste por abrasão dos concretos foi determinado pela perda de massa do corpo-de-prova.

O ensaio consistiu em atritar a superfície da amostra de concreto com a superfície de um anel de ferro fundido, continuamente abastecido com um material abrasivo (areia normatizada de graduação 0,3 mm – NBR 7214).

Foram ensaiados corpos-de-prova de concreto na forma de paralelepípedos regulares (Figura 4.5), com os lados da base medindo (70 ± 2) mm e com altura de 30 mm, retiradas da câmara úmida entre 48 e 72 horas antes do ensaio.



Figura 4. 5 – Amostras de concreto, na forma de paralelepípedo regulares. a) Concreto sem substituição de cimento por metacaulim; b) Concreto com 5% de substituição de cimento por metacaulim; c) Concreto com 15% de substituição de cimento por metacaulim.

Na Figura 4.6 é apresentado o equipamento utilizado na determinação do desgaste por abrasão dos concretos.



Figura 4. 6 – Máquina para ensaio de desgaste tipo “Amsler”.

Os resultados do desgaste por abrasão (D) foram calculados, após 500 e 1000 voltas, por meio da pesagem dos corpos-de-prova, no final de cada ciclo, conforme a equação 4:

$$D = [(M_i - M_f) / M_i] \times 100 (\%) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

M_i = Massa inicial do corpo-de-prova;

M_f = Massa do corpo-de-prova após 500 e 1000 voltas.

A metodologia recomendada pela norma brasileira NBR 12042 não especifica parâmetros quantitativos que avaliem o grau de deterioração do material ao desgaste por abrasão. Logo, foram adotados como parâmetros de referência na avaliação do desempenho dos concretos, os resultados do desgaste por abrasão de rochas e de concretos ensaiados de acordo com norma NBR 12042 (Tabela IV.5).

Tabela IV. 5 – Resultados do desgaste por abrasão de amostras de referência.

Amostras	Perda de massa (%)	
	Percurso de 500 m	Percurso de 1000 m
	Média	Média
Concreto convencional; relação a/c de 0,41; brita calcária; consumo de cimento CPV ARI de 655 kg/m ³ ; f _{c28} = 46,6 MPa.*	3,10	5,20
Ardósia com tonalidade cinza proveniente do município de Papagaios – MG.	8,8	16,0
Ardósia com tonalidade ferrugem proveniente do município de Papagaios – MG.	5,9	11,1

* Fonte MORAVIA (2007).

Tendo em vista que essa pesquisa avaliou o comportamento mecânico de concretos submetidos ao desgaste superficial, optou-se por apresentar os resultados do desgaste por abrasão da ardósia, por ser uma rocha muito empregada no estado de Minas Gerais no acabamento de pisos de garagens de edifícios, além de apresentar bom desempenho mecânico quando submetida ao desgaste superficial devido ao trânsito diário de veículos e de pedestres.

4.4.1.6 Determinação do potencial hidrogeniônico dos concretos endurecidos

O potencial hidrogeniônico (pH) dos concretos endurecidos foi medido nas idades de 28 e 91 dias de acordo com os procedimentos recomendados pela EMBRAPA (1979), descritos no item 4.2.2.5. Esta metodologia recomenda que a amostra analisada possua tamanho de partículas abaixo de 0,002 µm. Sendo assim, as amostras de concreto estudadas foram moídas em moinho de panela, durante 1 minuto, de modo

que o tamanho de suas partículas adequasse às exigências desse método. Foram adotadas nesta análise três amostras para cada tipo de concreto.

As análises de pH foram realizadas no Laboratório de hidrometalurgia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, utilizando o Phgâmetro da marca QUIMIS. Na Figura 4.7 pode-se visualizar para o concreto com 5% de substituição de cimento por metacaulim a realização do ensaio.



Figura 4. 7 – Phgâmetro.

4.4.1.7 Determinação da retração dos concretos

A retração por secagem dos concretos foi medida seguindo as recomendações da norma americana ASTM C 490 – 97 – Standard Practice for use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete.

As amostras analisadas possuíam formato prismático retangular com dimensões de aproximadamente (7 x 7 x 28) cm. Após a moldagem e desforma das amostras foi realizada a primeira leitura de comprimento e, em seguida, elas foram curadas em água saturada de cal à temperatura entre 21 e 25 °C até a idade de 28 dias. No final deste período, realizou-se a segunda leitura de comprimento, após submeter os corpos-de-prova ao banho termoregulador de (23 ± 0,5) °C.

As mudanças nos comprimentos das amostras foram avaliadas nas idades de 28, 31, 42, 56 e 59 dias, em uma sala com temperatura ambiente de 22°C e umidade relativa de 59%.

A retração foi calculada pela diferença entre o comprimento do corpo-de-prova à idade considerada e o comprimento do mesmo quando da remoção dos moldes, expressa na unidade de microdeformação (do inglês “microstrain”), definida por MEHTA e MONTEIRO (1994) como mm/mm x 10⁻⁶. Esta unidade é a mais utilizada internacionalmente, facilitando a comparação e análise de resultados de outros trabalhos realizados (NETO, 2002).

A Equação 5 foi adotada na determinação da variação de comprimento dos corpos-de-prova:

$$L = \frac{(L_{xi} - L_i)}{G} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

L_i – Leitura inicial do comprimento do corpo-de-prova quando removido do molde (mm);

L_{ix} – Leitura do comprimento do corpo-de-prova, feitas em intervalos de tempo pré-determinados (mm);

G = Distancia interna livre entre os pinos (250 mm – Valor adotado).

Na Figura 4.8 é apresentado o aparelho comparador utilizado na determinação da variação de comprimento dos corpos-de-prova.



Figura 4. 8– Aparelho comparador.

Um micrômetro graduado com precisão de 0,002 mm para cada 0,020 mm foi empregado na realização das leituras.

4.5 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS

O acompanhamento da microestrutura dos concretos foi feito pelas seguintes técnicas: Análise química por via úmida, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial DTA, espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e porosimetria por intrusão de mercúrio.

Utilizou-se estas técnicas de análises com objetivo de avaliar o comportamento das fases (agregado, matriz e zona de transição matriz-agregado) do concreto quando do uso do metacaulim, em teores de 5 e 15% de substituição ao cimento.

Para as análises de MEV e porosimetria por intrusão de mercúrio foram extraídos fragmentos de amostras do interior dos corpos-de-prova de concreto, sendo coletadas após a realização do ensaio de resistência à compressão nas idades de 28 e 91 dias.

Nas análises de FTIR, TG e DTA, as amostras foram obtidas dos corpos-de-prova de concreto rompidos na idade de 28 dias. O objetivo de se realizar essas análises foi

obter uma análise semiquantitativa do teor de hidróxido de cálcio na microestrutura dos concretos.

As metodologias analíticas adotadas na avaliação da microestrutura dos concretos estão descritas nos sub-itens 4.6.1 a 4.6.6.

4.5.1 Análise química dos concretos

A análise química dos concretos foi realizada conforme as metodologias analíticas apresentadas na Tabela IV.1 do item 4.2.1.1.

Estas análises foram realizadas com o objetivo de se avaliar alterações nos teores dos elementos químicos dos concretos com a inclusão do metacaulim nas misturas e correlacioná-las com as propriedades avaliadas nesta pesquisa.

As idades dos concretos ensaiados foram 28 e 91 dias. Adotou-se essas idades com a finalidade de verificar com a evolução da hidratação a influência do metacaulim nas características químicas dos concretos.

4.5.2 Análise de microscopia eletrônica de varredura dos concretos

O microscópio eletrônico de varredura tem sido cada vez mais utilizado como instrumento de análise da microestrutura de pasta de cimento, argamassas e concretos. O seu grande poder de aumento (até 200.000 vezes) e a possibilidade de realizar análises químicas pontuais, em regiões de apenas alguns micrômetros, permite melhor avaliação e compreensão da microestrutura e composição das fases do clínquer, das adições do cimento, do processo de hidratação e dos fatores que atuam na durabilidade de argamassas e concretos (KIHARA e ZAMPIERI, 1988; RIGO, 1998).

Nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos concretos estudados foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6360 LV, sendo as amostras, metalizadas com filme de carbono. As fotomicrografias das amostras foram obtidas por imagens de elétrons retroespalhados, que possuem como

características a geração de imagens com boa resolução e obtenção de informações quanto à composição química da zona irradiada. Este equipamento possui acoplado um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), da marca THERMO NORAN, modelo QUEST.

Nas análises EDS da região interfacial entre as partículas de agregado graúdo e a pasta de argamassa adotou-se uma linha de análise química (Scanline) em torno de 50 μm . Adotou-se esse comprimento de análise química, uma vez que, segundo METHA e MONTEIRO (1994), a espessura da zona de transição é tipicamente de 10 a 50 μm ao redor do agregado graúdo.

4.5.3 Análise de difração de raios X dos concretos

As análises das fases cristalinas presentes nas amostras de concretos foram obtidas por difração de raios X (DRX). Foi utilizado um difratômetro da marca PHILIPS, modelo PW- 3710 (radiação $\text{CuK}\alpha$, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV, varredura com passo de 0,060 e tempo de coleta de 1,0 segundo por passo).

4.5.4 Análise de FTIR dos concretos

A espectrometria FTIR é uma técnica que permite analisar as ligações químicas existentes em uma amostra (SKOOG et al., 2002). Apesar de seu uso em cimentos e concretos ser comparativamente novo em relação a outras técnicas de caracterização (DRX, TGA, DTA, porosimetria por intrusão de mercúrio, etc.), a espectrometria FTIR tem sido bastante empregada na caracterização de materiais cimentícios e na identificação de produtos de reações em argamassas e concretos.

Nesta pesquisa, utilizou-se a espectrometria FTIR com os seguintes objetivos:

- Caracterizar as ligações químicas presentes nos concretos através de espectros de absorção do Infravermelho;
- Avaliar a influência do metacaulim no consumo do hidróxido de cálcio (CH) gerado na hidratação do cimento por meio da determinação das relações entre

a altura relativa dos picos de absorção associados às fases portlandita (3640 cm^{-1}) e calcita (1425 cm^{-1}), em relação a uma linha de base escolhida arbitrariamente no espectro. Para isso, adotou-se o pico de número de onda 1425 cm^{-1} , relacionado à calcita, como banda de referência nas análises. Empregou-se essa metodologia qualitativa na avaliação do teor de CH, por considerá-la uma forma segura de se avaliar por FTIR as mudanças estruturais que ocorreram na microestrutura dos concretos devido às reações químicas.

Na preparação das amostras de concretos foi adotada a técnica do pastilhamento (pelleting) com brometo de potássio (KBr). Utilizou-se nesta análise amostras de concreto na forma de pó, as quais foram masseradas juntamente com KBr. A proporção de amostra e de KBr empregada na produção das pastilhas foi em torno de 1 mg de amostra para 100 mg de KBr. Na Tabela IV.6 são apresentadas as massas de amostras e de KBr utilizadas na preparação das pastilhas.

Antes do início ensaio, o KBr foi aquecido à 400°C por 4 horas e resfriado dentro do dessecador para garantir que toda água presente no material fosse eliminada. A temperatura e a umidade relativa durante os ensaios foi de 22°C e 45 %, respectivamente. O equipamento utilizado foi o espectrômetro ABB Bomem, modelo MB 102. Os espectros foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , por reflectância difusa, com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras.

Tabela IV. 6 – Massa de amostra empregadas nas análises de FTIR dos concretos.

Amostra	Massa de amostra pesada (g)	Massa total ($m_{\text{amostra}} + m_{\text{KBr}}$) (g)
CONC0%	0,0019	0,1320
CONC5%	0,0025	0,1311
CONC15%	0,0026	0,1212

4.5.5 Análises térmicas dos concretos

A utilização dessas análises térmicas teve como principal interesse avaliar o consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica bem como caracterizar os concretos por meio das curvas de termogravimetria (TG) e análise termodiferencial (DTA).

As curvas TG e DTA apresentadas neste trabalho, foram obtidas em um analisador térmico simultâneo da marca Shimadzu, modelo TA 50. Os ensaios foram executados em cadinho de platina, com uma massa de amostra em torno de 10 mg em atmosfera inerte de N₂ (25 ml min⁻¹), taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e uma temperatura máxima do ensaio de 1100°C.

4.5.6 Análise de porosimetria por intrusão de mercúrio dos concretos

A porosidade aparente dos concretos foi determinada nas idades de 28 e 91 dias utilizando a técnica da porosimetria de mercúrio. As análises foram realizadas em equipamento da marca MICROMERICTS, modelo AutoPore III 9420.

As amostras analisadas neste trabalho foram pedaços de concreto retirados do interior dos corpos-de-prova rompidos no ensaio de resistência à compressão. Foi utilizado, em todas as análises, um penetrômetro de volume 5,9454 cm³. Adotou-se a densidade do mercúrio igual a 13,5335 g/cm³, a tensão superficial do mercúrio de 485 dyn/cm e o ângulo de contato entre o mercúrio e a argamassa de 140,5°, tanto para intrusão como para extrusão. Os resultados foram impressos na forma de tabelas e gráficos de intrusão de mercúrio *versus* diâmetro de poros.

Na determinação do volume de poros com a forma “*ink-bottle*” (Figura 4.11) foi adotado o procedimento descrito por YE (2003):

“Após o primeiro ciclo de intrusão-extrusão, um segundo ciclo tem início a uma porosidade maior que zero que corresponde à quantidade de mercúrio que permaneceu na amostra, mantida no interior dos poros do tipo “*ink-bottle*”, após a extrusão do primeiro ciclo (Figura 4.10). Se esta quantidade de mercúrio é repressurizada, a distribuição do tamanho do poro da porosidade efetiva pode ser obtida pela curva de segunda intrusão, conforme mostrado na Figura 4.9. O volume de poros do tipo

ink-bottle pode ser determinado pela diferença entre a porosidade total e a porosidade efetiva.”

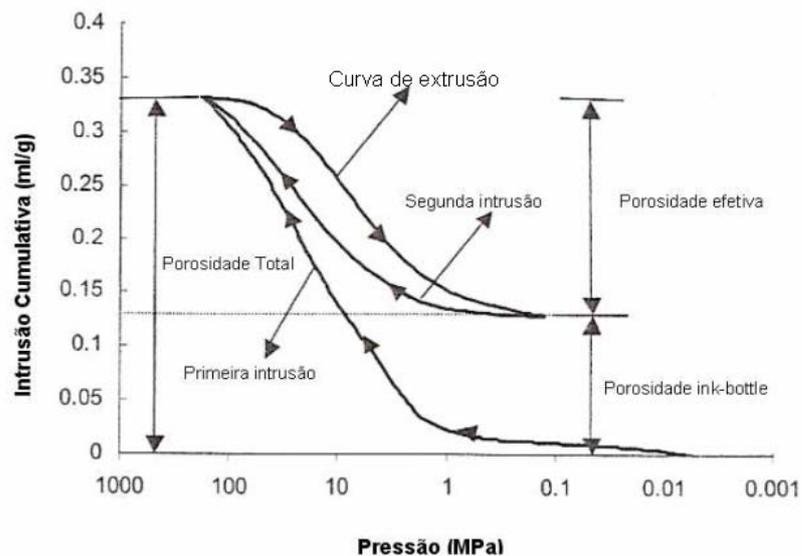


Figura 4. 9 – Curva de intrusão e extrusão de mercúrio.

Fonte : YE (2003).

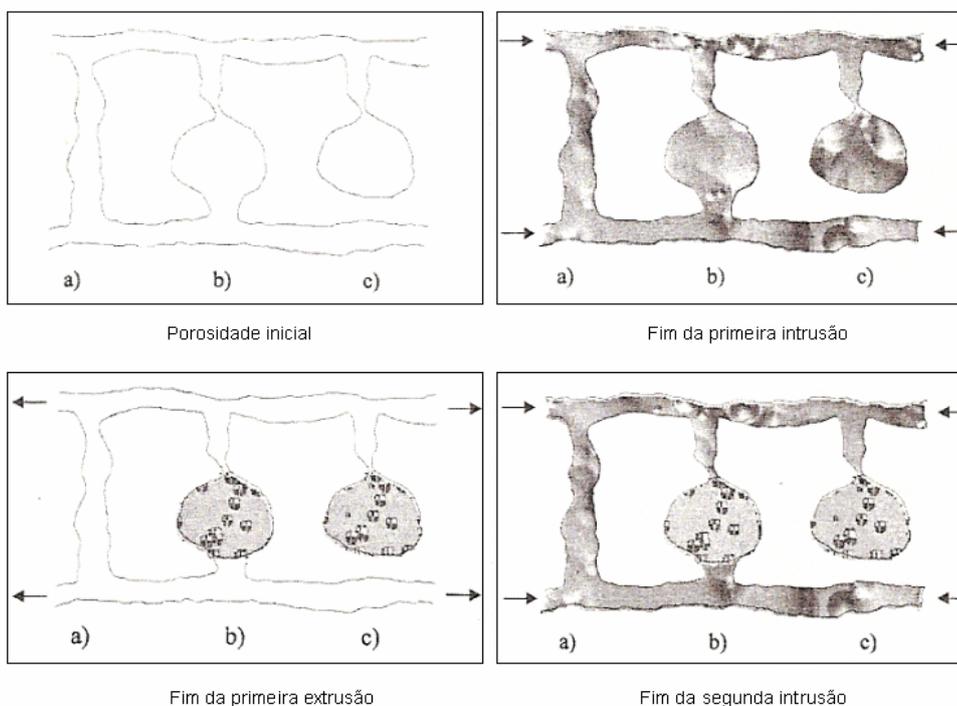


Figura 4. 10 – Ilustração esquemática da intrusão e extrusão de mercúrio. As setas indicam a direção do fluxo de mercúrio.

Fonte: YE (2003).

Decidiu-se por avaliar o volume de poros do tipo *ink-bottle*, uma vez que os mesmos estão diretamente relacionados com a durabilidade dos concretos.

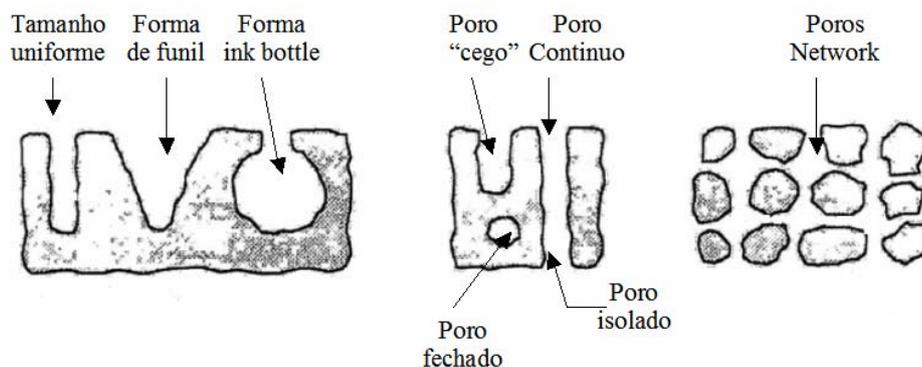


Figura 4. 11 – Classificação geométrica dos poros da pasta de cimento.

Fonte: YE (2003).

4.6 ANÁLISE ESTEROLÓGICA DOS CONCRETOS

Os parâmetros geométricos e estereológicos dos concretos foram avaliados a nível macro, utilizando o programa Quantikov, desenvolvido por PINTO (1996). Optou-se por determinar estes parâmetros a nível macro devido a grande complexidade da microestrutura dos concretos, o que acarreta em dificuldades importantes: como definir os parâmetros microestruturais? Como identificar e quantificar as fases? Como escolher amostras representativas do concreto, já que nele estão presentes partículas cujas dimensões variam de micrometros a centímetros? Como aplicar a topologia e a estereologia? Estas questões explicam, em parte, a ausência de uma metodologia estabelecida para o cálculo das relações processamento-estrutura-desempenho nos concretos (RIGO, 1998).

O software Quantikov adotado nesta pesquisa combina um analisador digital de imagens com técnicas de quantificação estereométrica baseado no método Saltykov. Este método utiliza-se a geometria probabilística e matemática para as estimativas na determinação de parâmetros tridimensionais (3D) de uma estrutura a partir das mensurações realizadas no espaço bidimensional (2D). Estas mensurações são

obtidas a partir de seções transversais das estruturas, onde se supõem um sistema composto por esferas distribuídas de forma aleatória e uniformemente no espaço.

Sobre as imagens das seções transversais das estruturas (imagens bidimensionais) sobrepõem-se sistemas-teste para a aquisição dos dados. Normalmente, um sistema-teste tem área, número de pontos-teste e comprimento de linha-teste conhecidos e estes são usados em fórmulas para calcular diversos parâmetros, como por exemplo, fator de forma, razão de aspecto, densidades de volume (V_v , %), de comprimento (L_v , mm/mm³) e de superfície (S_v , mm²/mm³).

As imagens de concretos analisadas foram imagens digitais das seções transversais de corpos-de-prova de concreto com dimensões de 7 x 7 cm. Essas imagens foram tratadas no programa Quantikov para realçar os seus detalhes e, posteriormente, foram segmentadas. A segmentação consiste na transformação (binarização) da imagem em tons de preto e branco, o que permite a diferenciação do elemento a ser processado, para a determinação dos parâmetros geométricos, métricos e morfológicos.

Foi analisada a seção transversal de 2 amostras do CONC15%, aos 28 dias de idade. O Quantikov permite o processamento de múltiplas imagens com aumentos iguais ou diferentes, não havendo limitações quanto ao número de imagens a serem processadas, mas cada imagem deve ser processada de forma independente, isto é, deve ser carregada e processada. Neste caso, o sistema acumula os dados de todas as imagens processadas fornecendo um único gráfico de distribuição de tamanhos. O fluxograma (Figura 4.12) a seguir lista todas as operações realizadas nas análises das imagens do concreto.

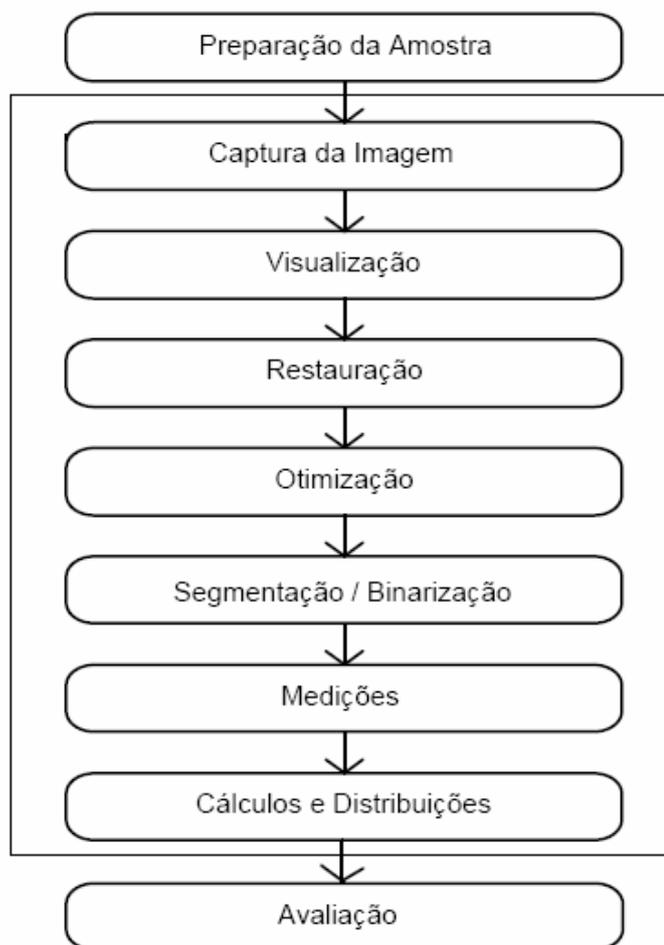


Figura 4. 12 – Seqüência de operações realizadas nas análises das imagens dos concretos.

Os seguintes parâmetros foram determinados nas avaliações quantitativas e qualitativas das seções do CCM15%:

1. Métricos:

- Fração volumétrica dos grãos (V_v): Utilizado na obtenção de informações referentes ao volume de agregados graúdos em três dimensões, por unidade de volume de concreto;
- Área superficial dos grãos por unidade de volume (S_v): Neste trabalho, este parâmetro foi utilizado na obtenção de informações referentes à área superficial total dos grãos (agregados graúdos) em três dimensões, por unidade de volume de concreto;

- Intercepto linear médio (λ): Foi obtido a partir da relação entre a fração volumétrica (V_v) e a área superficial por unidade de volume (S_v). Tem enorme importância por causa da sua utilização generalizada, como uma medida do tamanho médio de grãos em microestruturas.

2. Morfológicos:

- Fator de forma: Parâmetro empregado na avaliação do grau de esfericidade dos grãos. É determinado na fase de processamento das áreas (A_i) e perímetros (P_i) das fases calculando-se $f_i = 4\pi A_i / P_i^2$. Valores próximos de 1 indicam que a forma do elemento assemelha a um círculo.
- Razão de aspecto: Representa a razão entre a maior e a menor dimensão do grão.

Na produção dos concretos, o teor de areia, brita e a relação a/aglo mantiveram-se constantes, com variações nos teores de substituições de cimento por metacaulim e da quantidade do aditivo superplastificante empregado. Na Figura 4.13 pode-se observar que essas variações não promoveram, a nível macro, alterações significativas na morfologia dos concretos, sendo assim, optou-se por realizar o estudo estereológico apenas no CONC15%, devido ao seu melhor desempenho mecânico e físico em relação aos outros concretos.

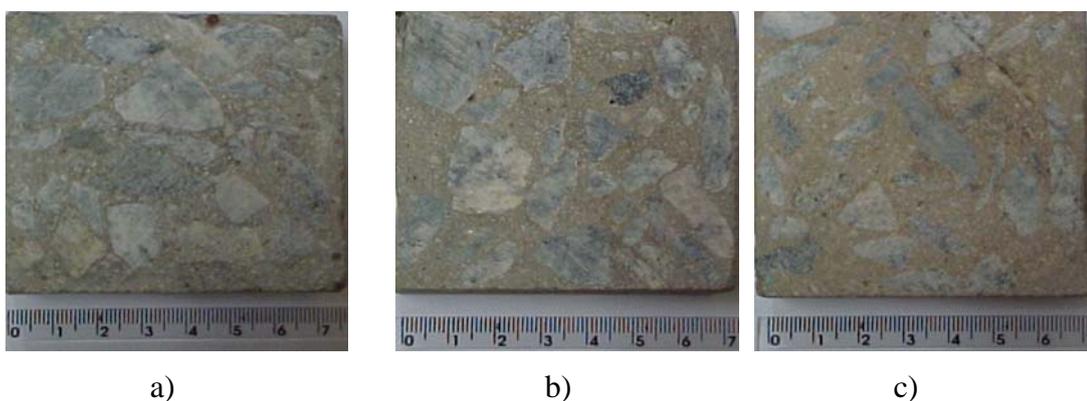


Figura 4. 13 – Seção transversal das amostras de concretos na idade de 28 dias. a) CONC0%; b) CONC5%; c) CONC15%.

Após o processamento das imagens da seção transversal do CONC15% foram obtidos gráficos de distribuição de tamanhos de diâmetros de grãos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados os resultados obtidos na caracterização das matérias primas utilizadas nesta pesquisa, bem como os resultados das propriedades físicas, químicas e microestruturais dos concretos. Foram realizadas correlações entre os resultados microestruturais, mecânicos e físicos obtidos nesta pesquisa.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO METACAULIM

A seguir são apresentados os resultados obtidos na caracterização microestrutural e física do metacaulim.

5.1.1 Análise química por via úmida

Na Tabela V.1 é apresentado o resultado da análise química do metacaulim, cujo valores aproximam dos encontrados por MALHOTRA e METHA (1996) e por SOUZA (2003). Os teores dos óxidos de ferro e titânio, em torno de 5%, são os responsáveis pela coloração rósea-claro da amostra de metacaulim estudada.

Tabela V. 1 – Análise química do metacaulim.

Óxidos (%)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	PPC	pH
52,17	35,71	4,13	0,030	0,628	0,970	0,035	0,818	2,90	6,69

O somatório dos teores de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ correspondeu a 92,01%, superando o limite mínimo de 70% especificados pelas normas NBR 12653, IS 1344 e ASTM C 618, para pozolanas do tipo do metacaulim. De acordo com SOUZA (2003) este metacaulim pode ser classificado como de alta reatividade, por apresentar o somatório de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ maior que 90%.

O resultado de perda ao fogo foi inferior ao valor máximo exigido pelas normas NBR 12653 (10%), IS 1344 (5%) e ASTM C 618 (10%), para pozolanas. O baixo valor no resultado da perda ao fogo (2,90 %), pode ser devido a pequena presença do argilomineral caulinita.

Conforme a Tabela V.1, a amostra de metacaulim possui o pH ácido. Este resultado indica que dependendo do nível de substituição de cimento por metacaulim podem ocorrer reduções no pH do concreto no estado fresco e no estado endurecido.

Para os níveis de substituições de cimento por metacaulim adotados nesta pesquisa nos itens 5.5.1 e 5.6.8 são apresentados os resultados da influência do metacaulim no pH do concreto no estado fresco e endurecido, respectivamente.

5.1.2 Análise química por fluorescência de raios X

Na Tabela V.2 são listados os principais elementos químicos que compõem a amostra de metacaulim. A incidência do elemento químico silício (Si) e alumínio (Al) foi maior. Acredita-se que parte deste silício encontra-se combinado na forma de silicatos (metacaulim) e o restante na forma mineral de quartzo (SiO_2).

Tabela V. 2 – Análise química semiquantitativa por fluorescência de raios X.

Amostra	Elementos Maiores	Elementos Baixos	Elementos Traços
metacaulim	Si e Al	Fe, K, Ca, Ti, Mg e Na	S, P, Co, W, Zn e Zr

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 5.1a) a 5.1d) mostram as fotomicrografias, obtidas por elétrons secundários, do metacaulim na forma de pó. Pode-se observar nessas micrografias que a amostra de metacaulim analisada preserva a morfologia lamelar do argilomineral caulinita.

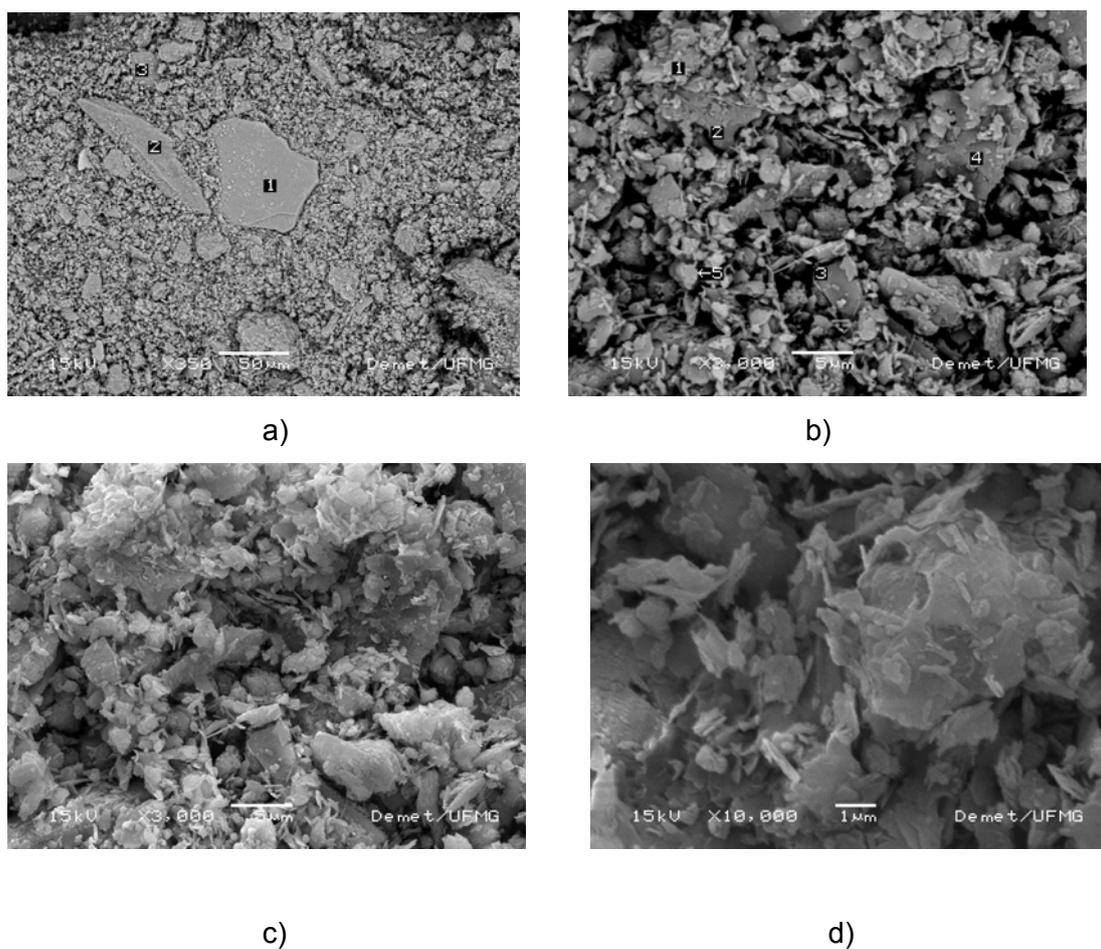


Figura 5. 1 – Fotomicrografias do metacaulim. a) 350 X, b) 3000X, c)3000X e d) 10000X.

Na Tabela V.3 são apresentados os resultados das análises químicas elementares, obtidas por EDS, para os pontos identificados nas Figuras 5.1 a) e 5.1 b). Os resultados apresentados na Tabela V.3, evidenciam a grande presença de silício (SiO_2) e de alumínio (Al_2O_3), comportamento observado na análise de fluorescência de raios X. As composições químicas elementares obtidas são típicas da pozolana metacaulim.

Outro fator importante é a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ determinada para os pontos indicados nas Figuras 5.1 a) e 5.1 b). Os valores obtidos para a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ são típicos da metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$).

Tabela V. 3 – Análise química por EDS do metacaulim.

Composto	Figura 5.1 a)			Figura 5.1 b)				
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
SiO ₂	50,3	55,4	54,5	57,3	54,1	50,4	55,0	50,6
Al ₂ O ₃	33,1	42,0	40,0	37,2	38,4	40,1	41,1	44,2
Fe ₂ O ₃	5,3	1,6	4,0	2,4	4,2	6,3	2,4	3,8
MgO	1,1	0,4	0,2	2,0	1,7	0,7	0,7	0,2
CaO	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,3
K ₂ O	9,4	0,2	0,4	0,3	0,9	0,6	0,2	0,3
Na ₂ O	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1
Ti ₂ O	0,4	0,2	0,5	0,3	0,3	1,7	0,2	0,5
Al ₂ O ₃ / SiO ₂	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,9

5.1.4 Análise de difração de raios X

A Figura 5.2 apresenta o espectro de difração de raios X do metacaulim. Os principais compostos cristalinos encontrados na amostra foram: quartzo (SiO₂), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), hematita (Fe₂O₃), rutilo (TiO₂) e muscovita (H₂KAl₃Si₃O₁₂). A amostra encontra-se amorfa com a presença de fases pozolanicamente inertes como quartzo, hematita, rutilo e muscovita.

A mica muscovita é a responsável pelo teor de potássio determinado nas análises de fluorescência de raios X, análise química por via úmida e EDS do metacaulim. Os minerais hematita e rutilo contribuem para coloração rósea-claro da amostra de metacaulim.

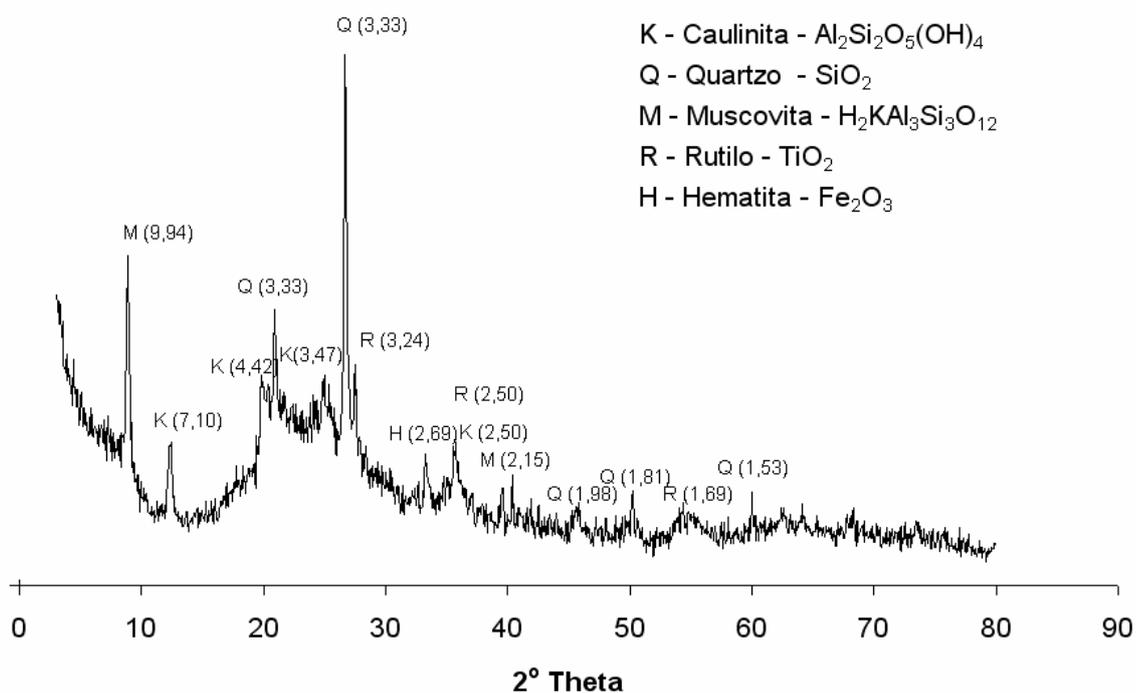


Figura 5. 2 – Espectro de difração de raios X do metacaulim.

5.1.5 Análise térmica

A Figura 5.3 apresenta as termoanálises obtidas pelas curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e termodiferencial (DTA) para o metacaulim. A Tabela V. 4 resume os resultados obtidos nestas análises.

De acordo com os dados da Tabela V.4, observa-se que a amostra apresentou a 100 °C perda de água livre. A 435 °C, inicia-se a reação de desidroxilação da caulinita, que é completada a 541 °C, temperatura essa que é revelada pela posição do pico endotérmico no termograma; nessas condições, forma-se a metacaulinita (metacaulim), que é amorfa. De acordo com as análises do MEV, a metacaulinita obtida mantém a forma de placas hexagonais da argila caulinita original.

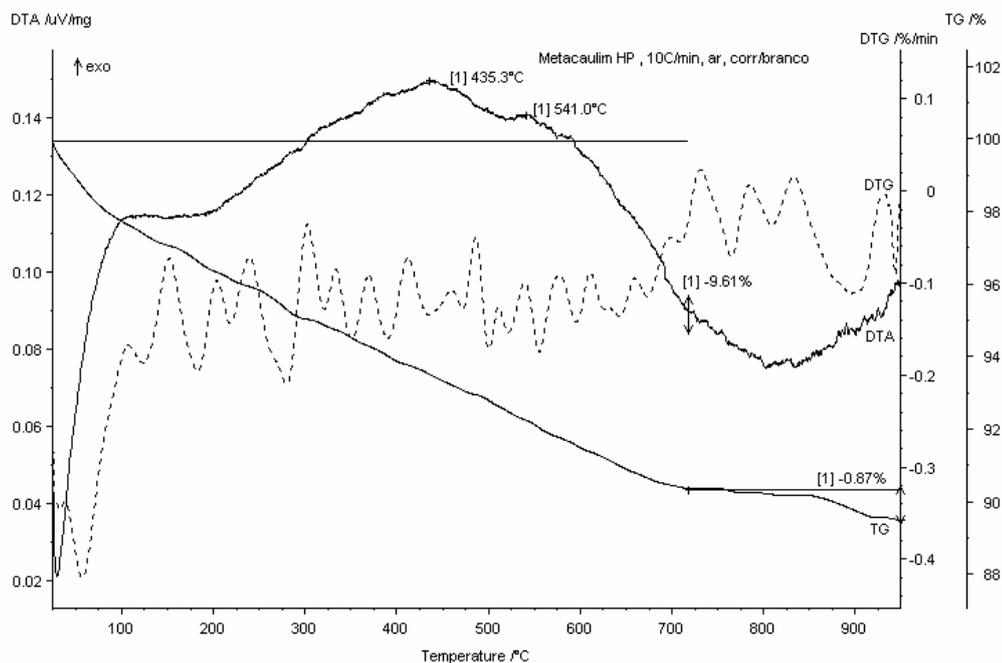


Figura 5. 3 – Termoanálises do metacaulim

Segundo SANTOS (1989) e SOUZA (2003), em torno de 900 °C inicia-se a nucleação de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), que é caracterizada pela ocorrência do pico exotérmico a 950 °C. Segundo JONHS (1953), esta fase é formada devido a um aquecimento prolongado ou devido a temperaturas mais elevadas. Entretanto, na análise realizada não evidenciou-se esse comportamento térmico do metacaulim, que pode ser devido ao ensaio ter sido realizado na temperatura máxima de 940 °C, temperatura inferior ao pico exotérmico de 950 °C.

Tabela V. 4 – Resultados da análise térmica

Fases Analisadas	Intervalo Temperatura (°C)	Temperatura Pico (°C)	Perda Massa (%)
H ₂ O _{livre}	0 – 100	65	2,3
Formação da metacaulinita	435 – 541	435.8	5,7
Formação da mulita	Nd	Nd	Nd
Outra perdas	-	-	2,5
Total	-	-	10,5

Nd – Não detectada

5.1.6 Análise físicas do metacaulim

Na Tabela V.5 são apresentados os resultados das propriedades físicas do metacaulim.

Tabela V. 5 – Propriedades físicas do metacaulim.

Ensaio	Metacaulim
Massa específica (g/cm ³) – Picnometria a hélio	2,55
Área específica (m ² /g) – Método de BET	21,9
Diâmetro médio dos poros (Å) - Método de BET	126
Índice de atividade pozolânica com cal hidratada aos 7 dias (MPa) – NBR 5751	7
Índice de atividade pozolânica com cimento Portland CPV ARI aos 28 dias (%)– NBR 5752	103
Água requerida (%)	23

Pelo ensaio de atividade pozolânica com cimento verifica-se que a argamassa com metacaulim ultrapassou a resistência da argamassa de referência em 3%. A atividade pozolânica do metacaulim com cal hidratada foi de 7 MPa, valor superior ao limite mínimo de 6 MPa, especificado pela norma brasileira NBR 12653, para pozolanas. A densidade da amostra de metacaulim foi de 2,55 g/cm³, valor inferior a densidade dos cimentos Portland brasileiros.

Apesar do excelente resultado no ensaio de pozolanicidade com o cimento Portland, a quantidade de água requerida pela argamassa com metacaulim foi 23% superior à obtida na argamassa de referência, superando o limite de 15%, exigido pela NBR 12653 (ABNT, 1992) para o uso de argilas calcinadas. Este resultado deve ser creditado à elevada finura do metacaulim, o que demandou uma maior quantidade de água para que a argamassa atingisse a consistência definida por norma (225 ± 5 mm).

Na comparação dos resultados obtidos na Tabela V.5 com as exigências da NBR 12653 (ABNT, 1992), constata-se excelente atividade pozolânica por parte deste material, fato que o qualifica como pozolana de alta reatividade para a produção do concreto.

Os resultados do ensaio de atividade pozoalânica do metacaulim, obtidos pelo método químico, estão detalhados na Tabela V.6 e ilustrados na Figura 5.4.

Tabela V. 6 – Atividade pozoalânica do metacaulim pelo método químico.

Amostra	Milimoles (OH ⁻ /L)	Milimoles CaO/L	Pozolanicidade
35% Metacaulim e 65% do cimento Portland (em volume)	36,29	1,11	Sim

Observa-se na Figura 5.4 que o resultado obtido para a amostra analisada está situado na região abaixo da curva limite, considerada para materiais pozoalânicos. Portanto, o metacaulim apresenta propriedade pozoalânica, conforme a norma NBR 57563.

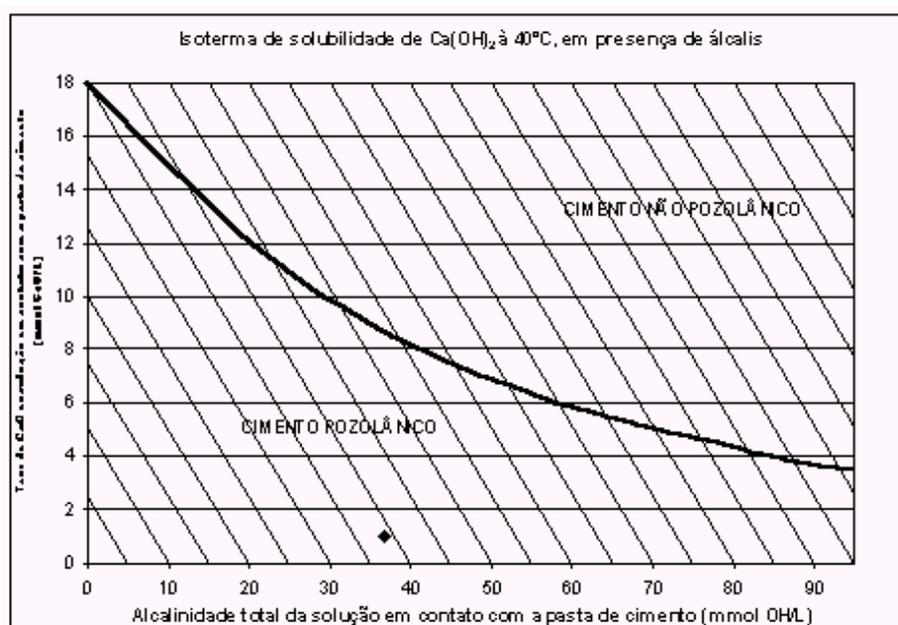


Figura 5. 4 – Diagrama de pozoalanicidade do metacaulim.

Na Figura 5.5 pode-se visualizar graficamente o ensaio da granulometria a laser do metacaulim e na Tabela V.7 estão resumidos os resultados deste experimento.

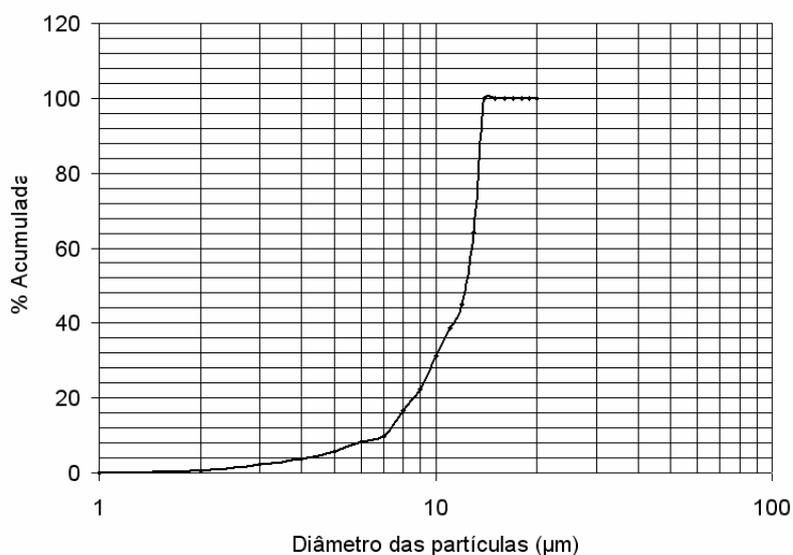


Figura 5. 5 – Distribuição granulométrica do metacaulim.

Tabela V. 7 – Resultados da granulometria a laser.

Amostras	D_{10%} (µm)	D_{50%} (µm)	D_{90%} (µm)
Metacaulim	1,01	5,98	22,62

Observações:

D_{10%} - Dez por cento das partículas estão abaixo deste diâmetro;

D_{50%} - Diâmetro mediano (50% abaixo e 50% acima deste diâmetro);

D_{90%} - Noventa por cento das partículas estão abaixo deste diâmetro.

De acordo com os resultados da distribuição granulométrica, do BET e da picnometria a hélio, o metacaulim é um material fino ($\phi_{50\%} = 5,98 \mu\text{m}$), com área específica de $21,9 \text{ m}^2/\text{g}$ e massa específica de $2,55 \text{ g}/\text{cm}^3$.

A alta finura desta pozolana influencia na demanda de água de amassamento dos concretos e das argamassas fabricados com esta adição mineral. No entanto, os resultados da finura da amostra de metacaulim estudada alertam para a necessidade de se utilizar aditivos plastificantes ou superplastificantes na produção dos concretos, com o objetivo de evitar excessivos consumos de água, perda de desempenho e, principalmente, afetar a sua durabilidade.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND CPV ARI

Os resultados das características químicas, físicas e mecânicas do cimento Portland CPV utilizado nesta pesquisa estão apresentados na Tabela V.8.

Tabela V. 8 – Características físicas, químicas e mecânicas do cimento CPV ARI.

Características	Determinações	Valores
QUÍMICAS	SiO ₂	8,61 %
	Al ₂ O ₃	2,04 %
	Fe ₂ O ₃	1,66 %
	CaO	42,15 %
	MgO	5,05 %
	K ₂ O	0,528 %
	Na ₂ O	0,115 %
	TiO ₂	0,155 %
	PPC	3,82 %
	pH	12,99
FÍSICAS	Granulometria a laser	
	D _{10%}	1,12 µm
	D _{50%}	9,74 µm
	D _{90%}	23,40 µm
	Superfície específica - BET	1,45 m ² /g
	Tempo de início de pega	1,20 min
	Tempo de fim de pega	4,05 min
	Água da pasta da consistência normal	149,95 g
Densidade real por picnometria a hélio	3,07 g/cm ³	
MECÂNICAS	Resistência à compressão	
	1 dia	32,0
	3 dias	42,2
	7 dias	47,4
	28 dias	50,4

Com base na Tabela V.8 verifica-se que os resultados do ensaio mecânico demonstram que o cimento Portland CPV esta de acordo com as especificações técnicas, ou seja, apresentou resistência à compressão acima de 24 e 34 MPa aos 3 e 7 dias de idade, respectivamente. Os tempos de início e fim de pega estão dentro dos limites recomendados para cimentos Portland com Alta Resistência Inicial (NBR 5733).

A superfície específica do cimento CPV ($1,45 \text{ m}^2/\text{g}$) é 15 vezes menor que a da metacaolinita ($21,9 \text{ m}^2/\text{g}$) adotada nesta pesquisa. O Diâmetro mediano ($D_{50\%}$) das partículas do cimento ($9,74 \text{ }\mu\text{m}$) foi 1,63 vezes maior que o apresentado pelas partículas do metacaulim ($5,98\mu\text{m}$). A elevada finura do metacaulim em relação ao cimento Portland favorece uma maior reatividade entre esses dois materiais.

A densidade do cimento aproximou-se do valor ($3,10 \text{ g/cm}^3$), geralmente obtido para cimentos convencionais. A perda por calcinação do cimento foi de 3,82 %, valor inferior à perda máxima ($\leq 4,5 \text{ %}$) especificada pela norma ABNT NM 18. O teor de magnésio (MgO) foi inferior ao máximo de 6,5%, exigido pela norma brasileira NBR 14656;

De acordo com os resultados obtidos o cimento empregado na produção dos concretos pode ser considerado um material alcalino, fino e com alta reatividade inicial.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA AREIA

Na Tabela V.9 são apresentados os resultados obtidos na caracterização do agregado miúdo empregado na fabricação dos concretos. Os valores obtidos para a massa específica absoluta da areia analisada ficaram dentro do intervalo de 2,60 a 2,70 g/cm^3 , e, a massa unitária entre 1,30 a 1,75 g/cm^3 , considerados como referência para agregados miúdos convencionais utilizados na fabricação de concretos e argamassas. De acordo esses resultados, este agregado miúdo se enquadra na classificação de agregados normais conforme a norma brasileira NBR 7211.

A areia apresentou dimensão máxima característica de 2,4 mm. O MF da areia foi de 2,54, o que significa, fisicamente, que a maior parte dos grãos desse agregado possuem as dimensões entre 0,30 e 0,60 mm. O MF do areia empregada nos traços

dos concreto ficou dentro da faixa de 2,4 a 3,6 mm, considerado para agregados miúdos médio.

Tabela V. 9 – Caracterização do agregado miúdo.

Ensaio	Resultados		
	Abertura (mm)	Porcentagem Retida (em massa)	
Composição granulométrica		Individual	Acumulada
	4,8	2,3	0
	2,4	21,2	2
	1,2	121,4	14
	0,6	391,3	54
	0,3	343,0	88
	0,15	74,5	95
	(<0,15)	41,3	100
	DMC*	2,4 mm	
Módulo de finura (MF)	2,54		
Massa unitária	1,37 kg/dm ³		
Massa específica	2,62 kg/dm ³		

DMC: Dimensão Máxima Característica.

A areia apresentou um teor de argila em torrões e materiais friáveis de 0,6%, valor abaixo do teor máximo de 3,0 %, especificado pela norma brasileira NBR 7218. Quanto ao teor de material pulverulento, a amostra apresentou um teor de 0,8%, valor inferior os especificados pela norma NBR 7219, que são: 3,0 % para concretos submetidos ao desgaste superficial e de 5,0% para concretos protegidos do desgaste superficial.

No ensaio de determinação de impurezas orgânicas húmicas, a amostra de areia conferiu a solução de hidróxido de sódio à 3% uma coloração mais clara que a da solução padrão, indicando que a areia não pode ser considerada suspeita do ponto de vista de impurezas orgânicas húmicas.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DA BRITA

Os resultados da caracterização do agregado graúdo utilizado na produção dos concretos estão apresentados na Tabela V.10.

A dimensão máxima característica da brita de gnaiss foi de 25 mm, valor igual a máxima dimensão recomendada pela maioria dos autores para concretos com resistência entre 60 a 100 MPa. A literatura cita que, na fabricação de concretos com elevada resistência, a dimensão máxima característica do agregado graúdo deve variar entre um valor mínimo de 12,5 ou 9,5 mm e um máximo de 25 mm.

Tabela V. 10 – Caracterização do agregado graúdo.

Ensaio	Resultados		
	Abertura (mm)	Porcentagem Retida (em massa)	
Composição granulométrica		Individual	Acumulada
	19,0	4,35	22
	12,5	9,65	69
	9,5	4,55	92
	6,3	1,05	97
	4,8	0,25	98
	Fundo (< 4,8)	0,40	100
DMC	25 mm		
Massa unitária	1,40 kg/dm ³		
Massa específica**	2,68 kg/dm ³		
Textura	rugosa		
Porosidade aparente*	2,5 %		

* Porosimetria por intrusão de mercúrio.

** Picnometria de mercúrio.

A textura rugosa da brita pode favorecer um melhor intertravamento mecânico entre a brita e a pasta de cimento dos concretos.

Os valores obtidos para a massa específica absoluta e para massa unitária da amostra da brita ficaram dentro dos intervalos de 2,60 a 2,70 g/cm³, para específica absoluta, e de 1,30 a 1,75 g/cm³, para massa unitária, valores considerados como referência, para agregados graúdos convencionais utilizados na fabricação de concretos. De acordo esses resultados este agregado graúdo se enquadra na classificação de agregados normais, conforme a norma brasileira NBR 7211(1983).

Quanto a graduação da brita, verifica-se a mesma não se enquadra dentro dos limites granulométricos especificados pela norma NBR 7211 (1983). Isso pode estar relacionado a eficiência do processo de britamento adotado na mineradora. De acordo com a porcentagem retida acumulada, a graduação da brita empregada nos traços encontra-se entre brita 1 e 2.

5.5 COMPORTAMENTO DOS CONCRETOS NO ESTADO FRESCO

Nesta etapa do trabalho, serão apresentados os resultados dos ensaios que avaliaram as propriedades físicas dos concretos no estado fresco, conforme as metodologias apresentadas no item 4.4.

5.5.1 Abatimentos do tronco de cone (“slump test”) dos concretos

Na Tabela V.11 pode-se visualizar as dosagens de aditivo superplastificante utilizadas nos concretos e os seus respectivos abatimentos. Na produção dos concretos adotou-se para a avaliação da trabalhabilidade das misturas o abatimento do tronco-de-cone de (120 ± 20) cm. Este intervalo de consistência serviu de parâmetro para limitar o uso do aditivo.

Pode-se observar pela Tabela V.11 que os concretos com metacaulim requereram maiores dosagens de aditivo superplastificante em relação ao concreto de referência. Este acréscimo de dosagem de aditivo superplastificante com o aumento do teor de substituição de cimento por metacaulim deveu-se a maior superfície específica da pozolana utilizada.

Tabela V. 11 – Abatimento do tronco de cone dos concretos.

Teor de substituição (%)	Relação a/aglo	Água (kg/m ³)	Aditivo (litros/m ³)	Abatimento (mm)
0	0,35	172	4,22	120
5		172	4,47	120
15		172	4,72	130

Com relação ao consumo de aditivo nas misturas, os valores empregados encontram-se dentro da faixa de utilização recomendada pelo fabricante. Quanto à coesão das misturas, verificou-se por inspeção visual, que a mesma aumentou com a elevação do teor de substituição de cimento por metacaulim. A exsudação foi menos evidente nos concretos com metacaulim. Observou-se que à medida que se elevou o nível de utilização desta adição mineral nas misturas ocorreu uma redução substancial deste fenômeno. Tem-se, novamente, como origem de tal comportamento a extrema finura do metacaulim, que provocou o melhor empacotamento dos grãos, reduzindo o número de canais ascendentes de água.

É importante mencionar que a maior coesão da pasta de cimento no estado fresco leva à maior retenção de água, e por conseqüência à menor exsudação ou migração da água para a superfície do concreto. Este efeito é altamente benéfico em aplicações tais como pisos industriais e argamassa de revestimento, que normalmente apresentam grandes áreas de superfície em contato com o ar. A maior retenção de água também ocasiona em concretos e argamassas, uma menor retração por secagem e fissuração. Desta forma, o emprego do metacaulim em estruturas de concreto sujeitas a deterioração por desgaste superficial é uma alternativa viável para reduzir as perdas progressivas de massas devido à abrasão, erosão e cavitação.

5.5.2 Análise do pH dos concretos no estado fresco

Na Figura 5.6 pode-se visualizar o resultados da avaliação do potencial hidrogênico (pH) dos concretos pelo método da fita de pH.

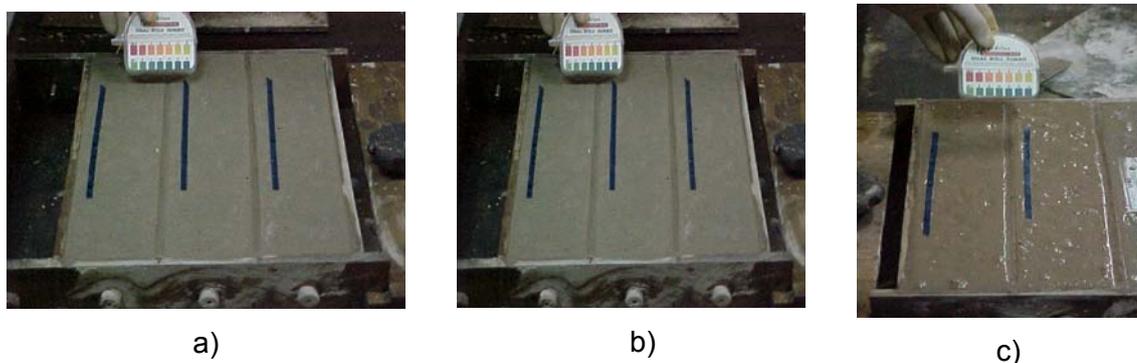


Figura 5. 6 – Ensaio de pH, método da fita de pH, dos concretos no estado fresco. a) CONC 0%; b) CONC 5% e c) CONC 15%.

Na comparação das fotos (Figura 5.6), observa-se que em relação ao concreto de referência (CONC0%), o pH dos concretos não apresentou diferença, ou seja, os concretos apresentaram o mesmo nível de pH (12).

A partir dos resultados obtidos (Figura 5.6), observa-se no teste de comparação de cor, que não houve nenhuma influência do metacaulim no pH dos concretos frescos, que pode ser atribuída à lentidão da reação pozolânica do metacaulim e aos níveis de substituições adotados.

O pH dos concretos está diretamente associado aos álcalis (NaOH, TiOH e KOH) do cimento Portland. O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ também contribui para a alcalinidade dos concretos e argamassas, e a sua redução os poros do concreto pode contribuir para o processo de corrosão de armaduras. A incorporação de pozolanas na produção de concretos pode reduzir o pH dos concretos devido ao consumo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela reação pozolânica, ocasionando a despassivação da armadura.

5.5.3 Massa específica dos concretos no estado fresco

Na Tabela V.12 pode observar os resultados obtidos na avaliação da massa específica no estado fresco dos concretos. Estes resultados representam a média de três determinações.

Tabela V. 12 – Massa específica aparente dos concretos no estado fresco.

Teor de substituição de cimento por metacaulim (%)	Massa específica do concreto no estado fresco (kg/m³)
0	2459
5	2459
15	2458

De acordo com a Tabela V.12, a massa específica dos concretos no estado fresco não apresentou diferença, ratificando o comportamento observado por SOUZA (2003), para concretos produzidos com metacaulim.

5.6 COMPORTAMENTO DOS CONCRETOS NO ESTADO ENDURECIDO

Neste item serão apresentados os resultados das propriedades físicas dos concretos no estado endurecido conforme metodologias apresentadas no item 4.5.

5.6.1 Massa específica aparente dos concretos no estado endurecido

Os resultados da massa específica aparente dos concretos nos estados seco e saturado para idade de 28 dias estão relacionados na Tabela V.13.

Tabela V. 13 – Massa específica aparente dos concretos no estado endurecido.

Substituição de cimento por metacaulim (%)	Massa específica aparente dos concretos aos 28 dias (kg/m ³)	
	Estado	
	Seco	Saturado
0	2342	2479
5	2377	2504
15	2380	2499

Pelos resultados das Tabelas V.13, nota-se que a densidade do concreto no estado seco aumenta com o teor de substituição de cimento Portland por metacaulim. Este aumento da densidade está relacionado com a redução da porosidade dos concretos pelo metacaulim.

A diferença entre a densidade no estado seco e no estado saturado dos concretos com 0, 5 e 15% de substituição de cimento por metacaulim foi de 137, 127 e 119 kg/m³, respectivamente.

As menores diferenças observadas entre as densidades no estado seco e no estado saturado dos concretos com metacaulim, em relação ao concreto de referência, podem estar associadas à redução do volume de vazios com a inclusão desta pozolana.

5.6.2 Resistência à Compressão Axial

Os valores de resistência à compressão axial de corpos-de-prova rompidos nas idades de 3, 7, 14, 28 e 91 dias estão relacionados nas Tabelas V.14 e V.15. Estes resultados representam o valor médio para três corpos-de-prova cilíndricos de concreto com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura.

Tabela V. 14 – Resultados de resistência à compressão axial dos concretos.

Teor de substituição (%)	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	91 dias
0	56,1	66,1	69,6	75,0	73,4
	55,9	65,2	67,0	71,7	72,8
	58,0	65,7	67,7	72,6	75,0
5	56,9	63,9	65,0	76,4	78,0
	50,7	64,9	69,4	77,1	80,2
	56,9	64,9	66,5	77,0	77,6
15	44,8	64,3	64,9	86,0	83,2
	44,4	62,0	65,6	78,5	82,7
	46,8	63,2	66,5	78,0	78,9

Tabela V. 15 – Resultados da resistência média à compressão axial (f_{cm}) dos concretos.

Teor de substituição (%)	Idade de rompimento									
	3 dias		7 dias		14 dias		28 dias		91 dias	
	f_{cm}	S_d	f_{cm}	S_d	f_{cm}	S_d	f_{cm}	S_d	f_{cm}	S_d
0	56,7	1,2	65,7	0,5	68,1	1,4	73,1	1,7	73,7	1,1
5	54,8	3,6	64,6	0,6	66,0	0,9	76,8	0,4	78,6	1,4
15	45,3	1,2	63,2	1,2	65,7	0,8	80,8	4,5	81,6	2,3

Na Figura 5.7 pode-se visualizar o comportamento dos concretos com a evolução da idade.

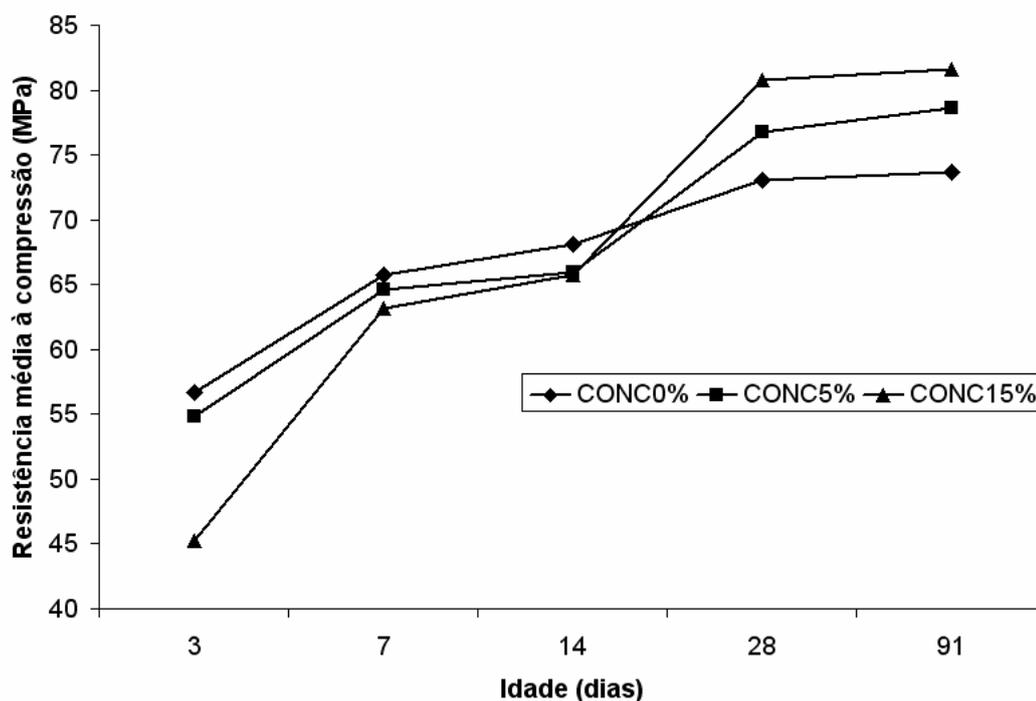


Figura 5.7 – Comportamento dos concretos com relação à resistência à compressão em função da idade.

Os resultados da Figura 5.7 e das Tabelas V.14 e V.15 mostram que resistência à compressão aumenta com a idade de rompimento dos concretos.

De acordo com a bibliografia, considerando apenas aspectos mecânicos, os concretos estudados são classificados como de alta resistência, por apresentar aos 28 dias de idade, a resistência à compressão acima de 50 MPa.

A evolução da resistência dos concretos foi maior entre as idades de 3 e 7 dias. Este comportamento pode ser justificado pelo fato de se ter utilizado na produção dos concretos o cimento Portland com alta reatividade inicial (CPV ARI). A maior resistência à compressão do concreto de referência em relação aos concretos com metacaulim, na idade de 3 dias, pode ser creditada a lentidão das reação pozolânica do metacaulim, bem como da incapacidade do efeito microfíler do metacaulim em compensar a retirada de cimento dos concretos.

Entre as idades de 7 e 14 dias verificou-se que as resistências à compressão dos concretos praticamente se aproximaram, enquanto que, entre o décimo quarto e o

vigésimo oitavo dia constatou-se a maior contribuição do metacaulim nesta propriedade.

Do vigésimo oitavo dia ao nonagésimo primeiro a taxa de crescimento da resistência à compressão dos concretos CONC5% e CONC15% foi de 2,3 % e 1,0%, respectivamente. Essa baixa taxa pode estar relacionada à redução da porosidade com a idade, que ocasiona uma menor eficiência do efeito pozolânico pelo preenchimento dos vazios da mistura.

Tomando como referência a idade de 28 dias, uma vez esta é aceita universalmente como índice geral da resistência do concreto, pode-se notar que as melhorias na resistência à compressão dos concretos com 5 e 15% de substituição de cimento por metacaulim em relação ao concreto de referência foram respectivamente de 5,1% e 11,6%.

Observou-se que nas primeiras idades que a ruptura dos corpos-de-prova ocorria mais intensamente na pasta de cimento e na zona de transição. Nas idades mais avançadas (28 e 91 dias) observou-se o comportamento inverso, ou seja, o plano de ruptura passava em grande parte no agregado, com mostrado na Figura 5.8. Isto pode ser justificado pelo aumento da resistência da zona de transição com a cinética da reação pozolânica.



Figura 5. 8 – Modo de ruptura observado para corpo de prova do concreto com 15% de substituição de cimento por metacaulim, aos 91 dias de idade.

Como ponto comum, observou-se na literatura, que nas idades iniciais, os valores da resistência à compressão do concreto de referência em relação aos concretos produzidos com sílica ativa e cinza de casca de arroz em substituição ao cimento, foram maiores. Novamente é interessante ressaltar que o uso do cimento CPV – ARI apresenta-se como causa principal do melhor desempenho do concreto de referência nas idades iniciais.

A baixa contribuição à melhoria da resistência à compressão do concreto, após o vigésimo oitavo dia, pode ser atribuída aos seguintes fatores: a) formação de uma camada inibidora pelos produtos de hidratação, que envolvem as partículas de metacaulinita, impedido a sua reação pozolânica com o hidróxido de cálcio.

De acordo com as especificações da norma NBR 6118 (2003), item 7.4.2, os concretos produzidos nesta pesquisa podem ser empregados na execução de estruturas submetidas às classes de agressividades de I a IV, por apresentar a relação água/aglomerante ($0,45 \leq a/c \leq 0,65$) e resistência à compressão ($20 \text{ MPa} \leq f_{cj} \leq 55 \text{ MPa}$) compatíveis com as exigências dessas classes.

Os dois principais fatores responsáveis pela contribuição do metacaulim na resistência do concreto foram: o efeito filler, que é imediato, e a reação pozolânica que é mais evidente entre o décimo quarto e o vigésimo oitavo dia. Após este período, os ganhos de resistência dos concretos com metacaulim foram menores, contudo, superiores aos ganhos do concreto de referência.

5.6.3 Resistência à tração na flexão

Na Tabela V.16 são apresentados os resultados da resistência à tração na flexão dos concretos com a inclusão do metacaulim.

Tabela V. 16 – Resultados da resistência à tração na flexão dos concretos.

Teor de substituição (%)	Carga (kN)	Tensão (MPa)	Média (MPa)	Desvio padrão
0	16,7	6,9	7,3	0,6
	18,5	7,7		
5	16,6	6,9	8,1	1,8
	22,6	9,4		
15	23,5	9,8	9,4	0,6
	21,5	8,9		

Na Figura 5.11, observa-se o comportamento dos concretos com relação à resistência à tração na flexão em função do teor de substituição de metacaulim.

Os resultados da Tabela V.16 e da Figura 5.9 demonstram que a medida que se elevou o teor de metacaulim nas misturas ocorreu um ligeiro aumento na resistência à tração na flexão, que pode ser justificado pela redução da porosidade da matriz e da zona de transição dos concretos.

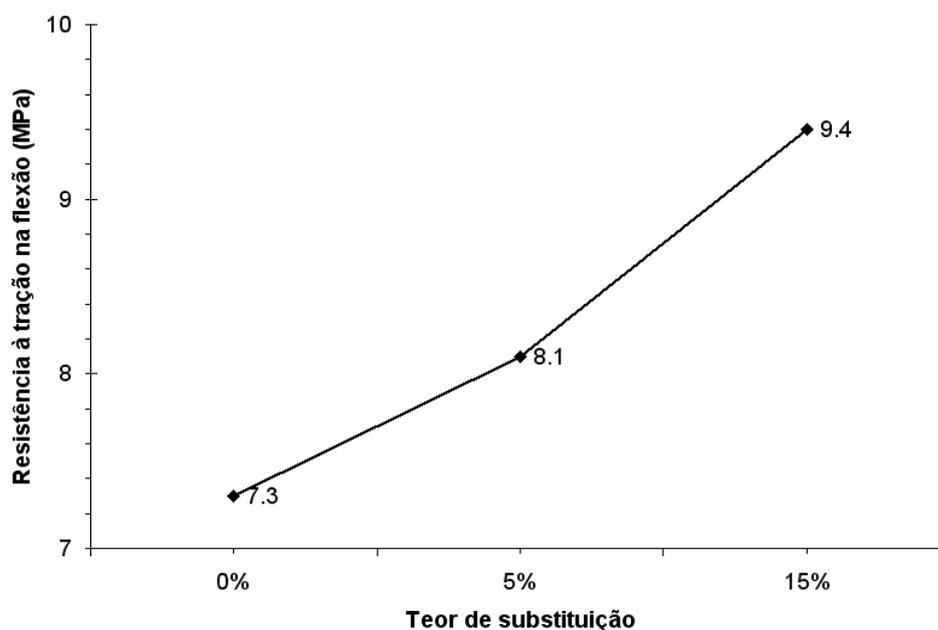


Figura 5. 9 – Resistência à tração na flexão em função do teor de substituição de cimento por metacaulim, aos 28 dias de idade.

As melhorias na resistência à tração na flexão dos concretos com 5% e 15% de metacaulim, em relação ao concreto sem substituição, foram de 10,9% e 28,8%, respectivamente. Essas melhorias foram superiores as obtidas, na idade de 28 dias, para a resistência à compressão. Essa diferença de contribuição mostra que o metacaulim tem grande importância no desenvolvimento da resistência à tração na flexão.

MEHTA e MONTEIRO (1994) afirmam que as melhorias na resistência à tração estão, em grande parte, relacionadas à atividade pozolânica, enquanto que na resistência à compressão ao efeito filler. Uma vez que não foi avaliada a evolução da resistência à tração na flexão com idade, acredita-se que a maior contribuição do metacaulim nesta propriedade, aos 28 dias, esta relacionada à atividade pozolânica.

A razão entre a resistência média à tração na flexão e a resistência média à compressão dos concretos com 0%, 5% e 15% de substituição de cimento por metacaulim foi de 9,9%, 10,5% e 11,6%, respectivamente. Os resultados mostram que o metacaulim pode ser utilizado na melhoria do desempenho mecânico de estruturas de concreto submetidas a esforços de tração.

5.6.4 Módulo de elasticidade estático

Os resultados do módulo de elasticidade estático de corpos-de-prova nas idades de 28 e 91 dias estão relacionados nas Tabela V.17.

De acordo com os resultados das Tabela V.17, conclui-se que os concretos aos 28 dias idade não apresentaram diferença no módulo de elasticidade. Em relação à idade de 91 dias, verificou-se que a medida que se eleva o teor de substituição de cimento Portland por metacaulim, há um acréscimo no módulo de elasticidade estático. Esta melhoria em idade mais avançada pode estar relacionada a densificação da zona de transição, como resultado da interação química entre o hidróxido de cálcio formado na hidratação cimento e a pozolana estudada.

Tabela V. 17 – Resultados do módulo de elasticidade estático dos concretos.

Teor de substituição (%)	Módulo de Elasticidade Estático (GPa)					
	28 dias			91 dias		
	Valores individuais	Média	Desvio padrão	Valores individuais	Média	Desvio padrão
0	28,6	29,9	3,0	29,6	30,7	1,1
	33,2			31,8		
	27,6			30,7		
5	29,8	29,9	0,3	28,8	32,7	4,0
	29,7			36,7		
	30,3			32,8		
15	30,9	29,7	1,0	34,0	36,2	2,4
	29,4			38,8		
	28,9			35,9		

Pode-se observar que a taxa de evolução do módulo de elasticidade entre as idades de 28 e 91 dias foi maior do que a taxa de evolução da resistência à compressão no mesmo período. Este resultado ratifica a citação de MEHTA e MONTEIRO (1994) de que o módulo de deformação em idades mais avançadas aumenta a uma taxa mais alta do que a resistência à compressão.

A Figura 5.10 apresenta as curvas de comportamento do módulo de elasticidade estático dos concretos, aos 28 e 91 dias, em função do teor de substituição de cimento por metacaulim. Pode-se observar na Figura 5.10 que há influência da idade e do teor de substituição de metacaulim no módulo de elasticidade dos concretos.

Tomando como referência a idade de 91 dias, o aumento percentual do módulo de elasticidade estático dos concretos com 5% e 15% de metacaulim, em relação ao concreto de referência, foi de 6,5% e 17,9 %, respectivamente.

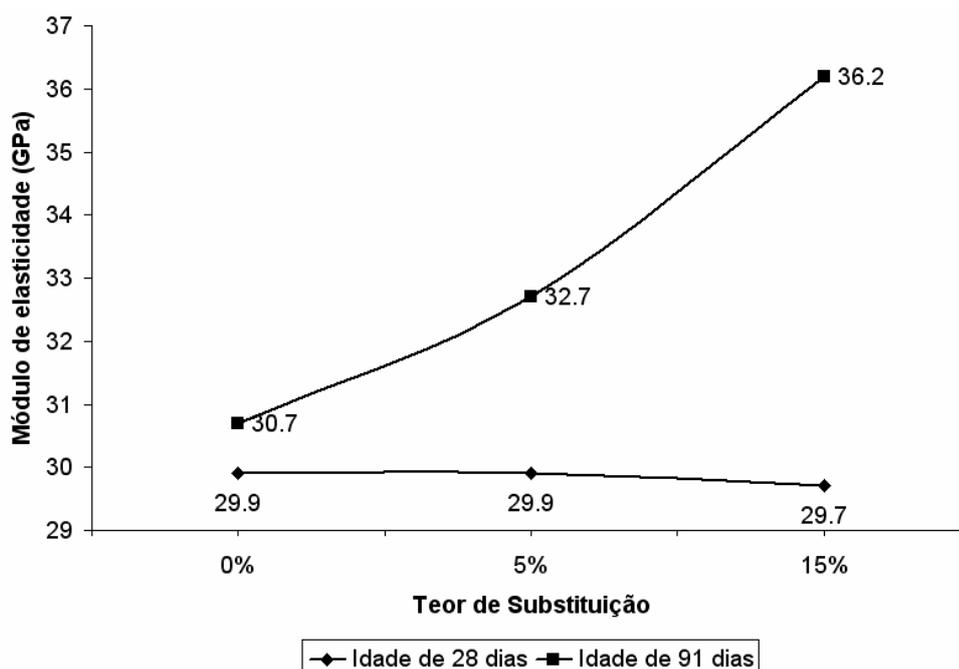


Figura 5. 10 – Módulo de elasticidade dos concretos em função do teor de substituição de cimento por metacaulim.

O fato de aos 28 dias de idade, o teor de substituição de metacaulim não ter influenciado significativamente no módulo de elasticidade dos concretos, indica que a influência da atividade pozolânica nesta propriedade é maior que a do efeito filler. Além disso, se a maior contribuição no módulo de elasticidade dos concretos fosse devido ao efeito filler, as melhorias nesta propriedade seriam observadas na idade de 28 dias.

Com a evolução da idade, as melhorias observadas no módulo de elasticidade estático com a inclusão do metacaulim, indicam que esta adição mineral pode ser empregada no aumento da rigidez de estruturas de concretos com grandes vãos livres.

5.6.5 Desgaste por abrasão dos concretos

Os resultados do comportamento dos concretos ao desgaste por abrasão estão apresentados na Tabela V.18.

Tabela V. 18 – Resultados do desgaste por abrasão dos concretos aos 28 dias.

Substituição de cimento por metacaulim (%)	Perda de massa (%)			
	Percurso de 500 m		Percurso de 1000m	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
0	1,71	0,09	4.21	0,04
5	1,96	0,04	4.21	0,05
15	1,98	0,15	3,89	0,09

Embora a literatura cite que a inclusão de pozolanas altamente reativas, tal como o metacaulim, melhora significativamente a resistência à abrasão do concreto, os resultados da Tabela V.18 mostram que para os teores de substituição de cimento por metacaulim estudados, a inclusão desta pozolana nos concretos não promoveu grandes variações nesta propriedade. Esta diferença no comportamento esperado com a inclusão do metacaulim nos concretos pode estar relacionada com a dureza dos compostos formados com a reação pozolânica, grau de hidratação e preparação das amostras, bem como a metodologia adotada.

MEHTA e MONTEIRO (1994) citam que os métodos de ensaio para a avaliação da resistência ao desgaste do concreto nem sempre são satisfatórios, porque as condições de desgaste no campo são difíceis de serem simuladas em laboratório.

Na Tabela V.18 pode-se observar que para o percurso de 1000 m, ocorre uma ligeira redução do desgaste por abrasão do concreto com 15% de substituição de cimento metacaulim, em relação ao concreto de referência e ao concreto com 5% de substituição de cimento metacaulim. Este resultado por estar relacionado com a maior eficiência do teor de 15% nesta propriedade, bem como na redução da porosidade e na densificação da zona de transição do concreto.

Os resultados da influência do teor de substituição de cimento por metacaulim na resistência ao desgaste por abrasão dos concretos podem ser visualizados na Figura 5.11. Neste gráfico, verifica-se que para um percurso de 500 m a perda de massa do

concreto de referência foi menor que as dos concretos fabricados com metacaulim. Para o percurso de 1000 m pode-se observar a influência do teor de metacaulim no desgaste por abrasão dos concretos. Neste percurso constata-se que para o concreto com 5% de substituição de cimento por metacaulim, o desgaste por abrasão foi similar ao do concreto de referência, sendo que, para o concreto com 15 % de metacaulim, evidencia-se uma ligeira redução nesta propriedade.

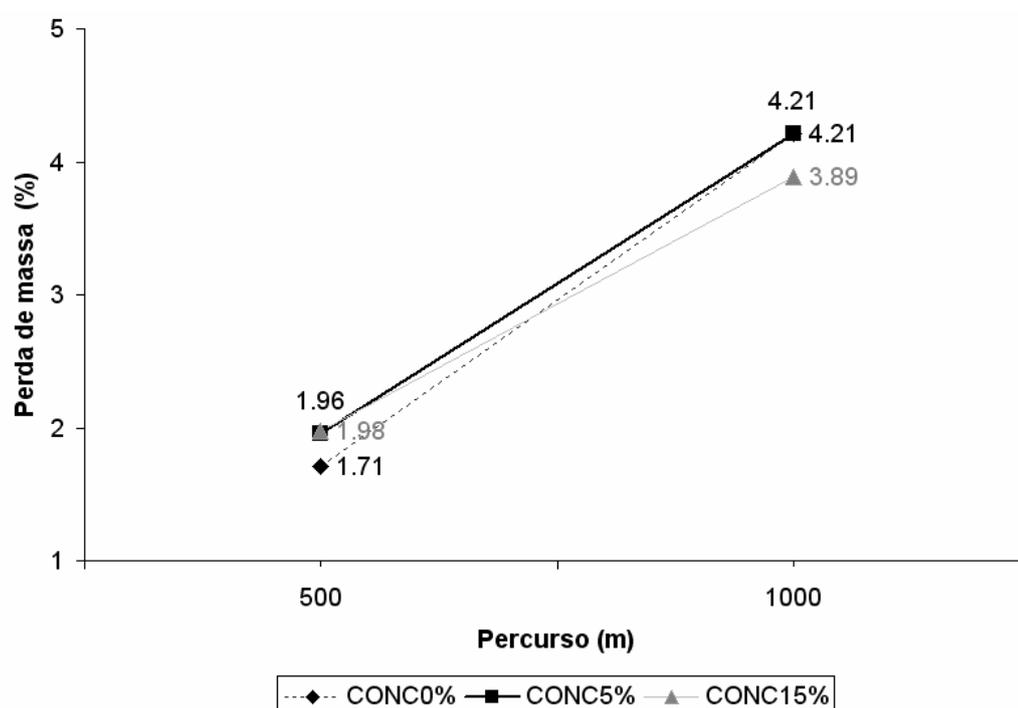


Figura 5. 11 – Influência do grau de solicitação, teor de substituição na perda de massa dos concretos submetidos ao desgaste por abrasão.

Acredita-se que se aumentar o grau de solicitação das amostras a proximidade entre os resultados do desgaste por abrasão dos concretos com metacaulim, em relação ao concreto de referência, não se manterá, devido a maior contribuição do metacaulim na redução da porosidade, no aumento da resistência à compressão e nas melhorias da zona de transição dos concretos.

Os concretos estudados apresentaram baixos valores de desgaste por abrasão em relação aos materiais listados na Tabela IV.5 do item 4.4.1.5. Isso pode estar

relacionado a relação água/aglomerante empregado nos traços e ao aumento da dureza dos concretos devido a reação pozolânica do metacaulim.

Os resultados indicam que o metacaulim pode ser usado na construção de estruturas de concreto, obtendo-se aumento na resistência à abrasão, devido principalmente, a diminuição da porosidade e do índice de vazios do concreto.

5.6.6 Absorção de água dos concretos

Os resultados dos ensaios que avaliaram a absorção de água dos concretos foram divididos em subitens, uma a vez que esta propriedade foi analisada em diferentes condições de ensaios.

5.6.6.1 Absorção de água conforme norma MB 2611

Na Tabela V.19 estão representados os resultados do ensaio de absorção de água por imersão total na idade de 28 dias, conforme norma MB – 2611. Este teste foi realizado nas instalações do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Matérias da UFMG.

Conforme a Tabela V.19, o aumento do teor de metacaulim nas misturas incorre na redução na absorção de água, isto em razão da redução da porosidade dos concretos. A redução da absorção de água dos concretos com teores de 5 e 15% de substituição de cimento por metacaulim em relação ao concreto de referência foi de 21,8% e 34,9%, respectivamente.

Tabela V. 19 – Resultados da absorção de água dos concretos conforme norma MB – 2611.

Substituição de cimento por metacaulim (%)	Massa da amostra (g)		Absorção de água por imersão (%)		
	M_i	M_f	Valor individual	Média	S_d
0	3734,6	3856,7	3,27	3,26	0,01
	3804,0	3927,6	3,25		
5	3696,2	3790,2	2,54	2,55	0,01
	3738,5	3834,4	2,56		
15	3665,8	3743,1	2,11	2,12	0,01
	3679,3	3757,2	2,12		

M_i - Peso inicial da amostra após secagem em estufa.

M_f - Peso final da amostra após 24 horas de imersão total em água.

S_d - Desvio padrão.

Na Figura 5.12 observa-se a influência do metacaulim na redução da absorção de água dos concretos. Pode-se associar esse comportamento ao efeito filler do metacaulim, que ocasionou a redução do volume de poros dos concretos com a elevação do teor de substituição. A alta atividade pozolânica do metacaulim com o cimento Portland CPV também podem ter contribuído para a redução da absorção de água dos concretos.

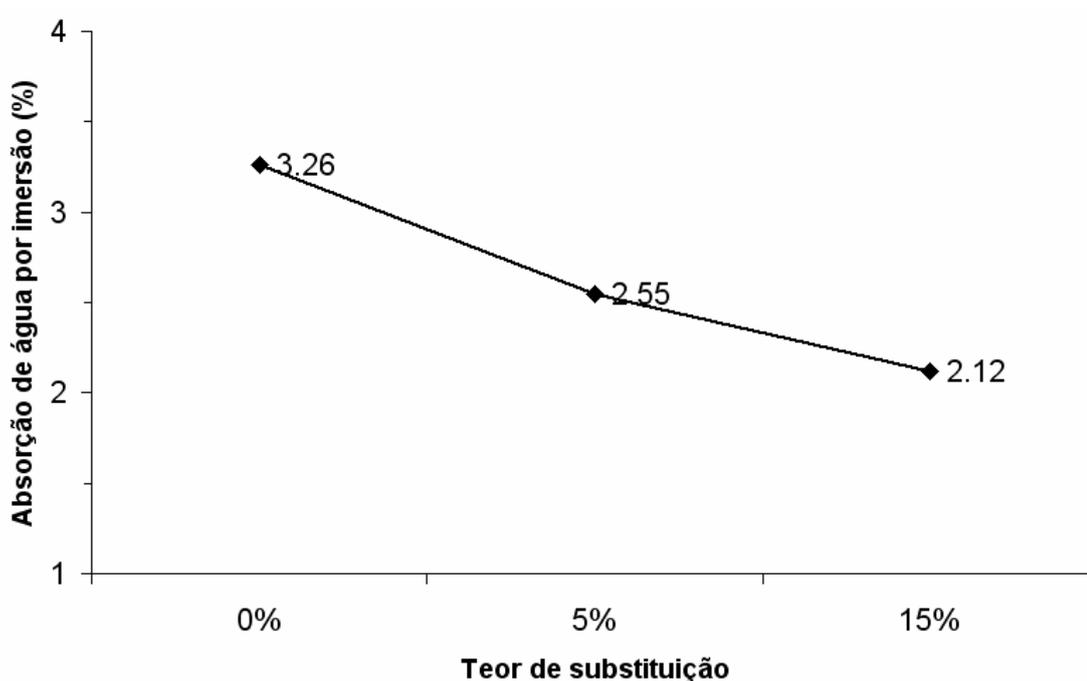


Figura 5. 12 – Absorção de água dos concretos versus teor de substituição de cimento por metacaulim.

5.6.6.2 Resultados da absorção de água e da porosidade aparente conforme a norma brasileira NBR 12766

Os resultados do ensaio de absorção de água e da porosidade aparente dos concretos, aos 28 dias de idade, estão apresentados na Figura 5.13. Cada resultado representa o valor médio para oito corpos-de-prova cilíndricos com aproximadamente 10 cm de diâmetro e 2 cm de altura. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Matérias da UFMG.

De acordo com a Figura 5.13, a absorção de água e a porosidade aparente dos concretos reduz com o aumento do teor de substituição de cimento por metacaulim. As causas desses comportamentos, assim como no ensaio de absorção de água por imersão total, estão relacionadas à formação de uma matriz cimentícia mais densa e homogênea, com a menor quantidade de poros interconectados.

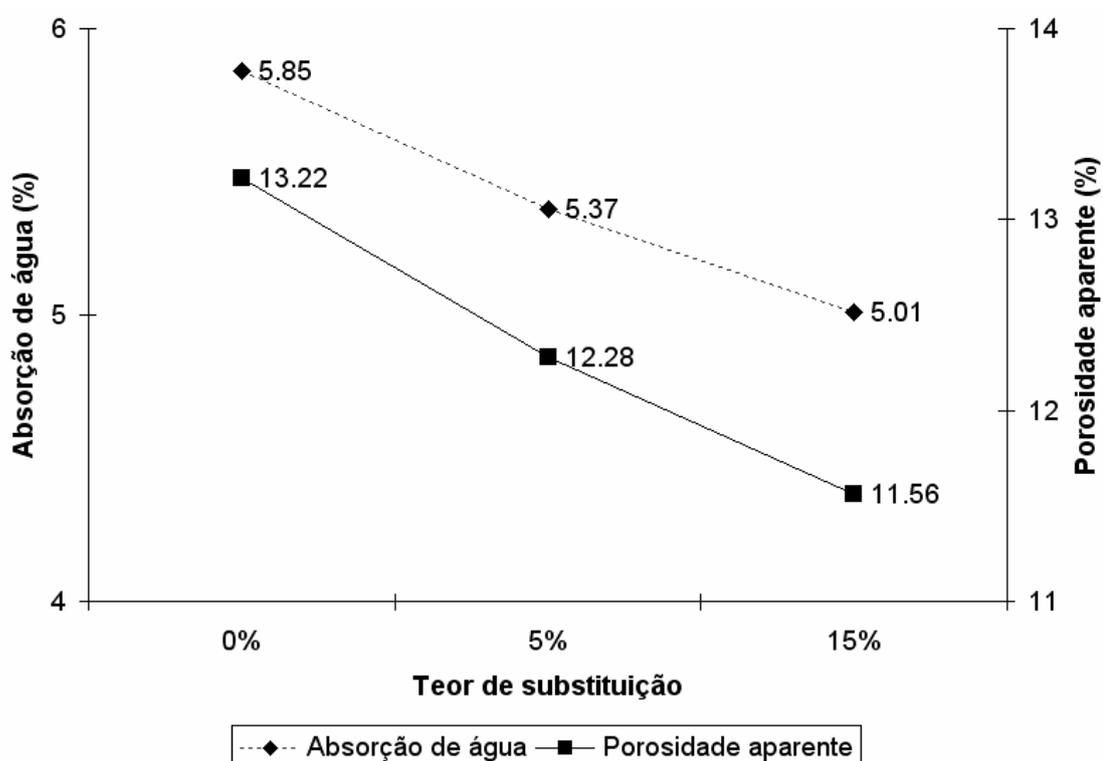


Figura 5. 13 – Absorção de água e porosidade aparente em função do teor de substituição de cimento por metacaulim.

A redução da porosidade aparente dos concretos demonstra que a incorporação de metacaulim nas misturas aumenta a resistência à penetração de fluidos agressivos no concreto.

5.6.6.3 Absorção de água por capilaridade segundo a metodologia portuguesa LNEC E 393

Os resultados dos ensaios de absorção de água por capilaridade de corpos-de-prova na idade de 28 dias estão relacionados nas Tabela V.20. Estes resultados representam o valor médio para três corpos-de-prova prismáticos (7 x 7 x 22) cm de concreto.

Tabela V. 20 – Coeficientes de absorção de água dos concretos por capilaridade.

Substituição de Cimento por metacaulim	Coeficientes de absorção de água por capilaridade (kg/m ² .h ^{0,5})			
	%	C _{2 h}	C _{24 h}	C _{48 h}
0	2,21	1,44	1,21	0,84
5	1,92	1,35	1,13	0,77
15	1,72	1,12	0,92	0,63

C_{2h} - Coeficiente de absorção de água por capilaridade medido a 2 horas de ensaio.

C_{24 h} - Coeficiente de absorção de água por capilaridade medido a 24 horas de ensaio.

C_{48 h} - Coeficiente de absorção de água por capilaridade a 48 horas de ensaio.

C_{7d} - Coeficiente de absorção de água por capilaridade medido a 7 dias de ensaio.

Os resultados da Tabela V.20 mostram que os coeficientes de absorção de água por capilaridade dos concretos reduz a medida que se eleva a substituição de cimento por metacaulim. Esta redução está relacionada ao efeito filler do metacaulim nesta propriedade, que ocasiona a formação de uma rede de poros mais refinada e descontínua.

Na Figura 5.14, pode-se visualizar os prismas de concretos com substituições de 0, 5 e 15% de cimento por metacaulim, após 7 dias de realização do ensaio de absorção de água por capilaridade. Nesta foto (Figura 5.14), a ascensão capilar reduz com o aumento do teor de metacaulim nos concretos. Este comportamento também está associado com o refinamento dos poros dos concretos pelo metacaulim, ao longo do tempo, como consequência de sua extrema finura e da sua reação pozolânica.



Figura 5. 14 – Detalhe das amostras de concretos, após 7 dias de realização do ensaio de absorção de água por capilaridade.

A menor ascensão de água por capilaridade dos concretos fabricados com metacaulim evidencia a contribuição desta pozolana no aumento da resistência à penetração de fluidos agressivos nos concretos.

Na idade de 7 dias, a substituição de 5 e 15% de cimento por metacaulim nas misturas, ocasionou reduções no coeficiente de absorção de água por capilaridade, em relação ao concreto de referência, em torno de 8% e 25%, respectivamente.

A redução dos coeficientes de capilaridade e da absorção de água por imersão dos concretos indica que o uso do metacaulim é imprescindível quando o objetivo for a obtenção de concretos com menor porosidade e permeabilidade à água e, conseqüentemente, mais resistente a penetração de fluidos agressivos.

Em relação aos coeficientes de capilaridade dos concretos da Tabela IV.4 do item 4.4.1.4, pode-se afirmar que os concretos produzidos nesta pesquisa apresentaram baixos coeficientes de capilaridade. A diferença entre o coeficiente de capilaridade dos concretos produzidos nesta tese em relação aos concretos da Tabela IV.4 esta relacionada ao fator água/cimento adotado e ao uso do metacaulim e de aditivos

superplastificantes, que, em conjuntos, podem ter proporcionado a estrutura dos concretos, a formação de poros de menor diâmetro e intercomunicáveis.

Em relação às metodologias adotadas na avaliação da absorção de água dos concretos, observou-se que os comportamentos obtidos foram os mesmos, ou sejam, para a mesma relação água/cimento, à medida que se elevou o teor de metacaulim nas misturas a absorção de água dos concretos reduziu.

5.6.7 Potencial hidrogeniônico (pH) dos concretos endurecidos

Na Tabela V.21 pode-se observar os resultados dos potenciais hidrogeniônicos dos concretos no estado endurecido. A mensuração do pH foi realizada após um tempo médio de 10 minutos de diluição das amostras em água destilada. Os valores apresentados na Tabela V.21 representam para cada tipo de concreto a média de três exemplares analisados.

Tabela V. 21 – Potencial hidrogeniônico dos concretos endurecidos.

Teor de substituição (%)	Temperatura do ensaio (°C)	pH	
		28 dias	91 dias
0	27,6	12,80	12,81
5	27,6	12,79	12,81
15	27,6	12,74	12,78

Na Tabela V.21 pode-se observar que o pH dos concretos não apresentou diferença significativa com a elevação do teor de metacaulim e com o grau de hidratação dos concretos. Para o teor de substituição de 15% de cimento de metacaulim pode-se observar uma ligeira redução do pH do concreto, em relação ao concreto de referência. COLEMAN e PAGE (1997), em pastas com 10 e 20% de MCAR, constataram diminuições do pH, quando comparadas com a mistura de referência, porém, em valores que não ultrapassaram o limite para a despassivação do aço.

A ligeira redução do pH dos concretos fabricados com metacaulim pode estar relacionada com acidez (6,69) desta pozolana e com consumo do hidróxido de cálcio pela reação pozolânica.

A diminuição do teor de Ca(OH)_2 na microestrutura dos concretos, decorrente do uso do metacaulim, pode ser constatado nos trabalhos de WILD e KHATIB (1997) e FRIAS e CABRERA (2000), que mesmo não definindo valores, concluíram pela necessidade de teores de substituição superiores a 15% de MCAR para que haja o consumo total do Ca(OH)_2 , em pastas. Esta situação também foi verificada por KOSTUCH et al (1993), que obtiveram uma significativa redução do Ca(OH)_2 com o uso de um teor de substituição de MCAR na ordem de 20%, em concretos. ORIOL e PERA (1995) ratificaram este comportamento, onde constataram em um estudo com pastas, a necessidade de teores de substituição de 30% a 40%, para que ocorresse o consumo total de Ca(OH)_2 no vigésimo oitavo dia de idade.

A redução da alcalinidade (pH) e da porosidade total do concreto, quando da utilização do metacaulim, indica que esta pozolana pode ser empregada com a finalidade de inibir a reação álcalis-agregado.

Os resultados obtidos permitem afirmar que os teores de substituições de cimento por metacaulim estudados não reduzem o pH dos concretos ao nível de ocasionar fenômenos de corrosão de armadura.

5.6.8 Retração dos concretos

Na Figura 5.15 é apresentado a gráfico com os resultados da retração por secagem dos concretos analisados nesta pesquisa. Estes resultados representam a média de três corpos-de-prova de concreto.

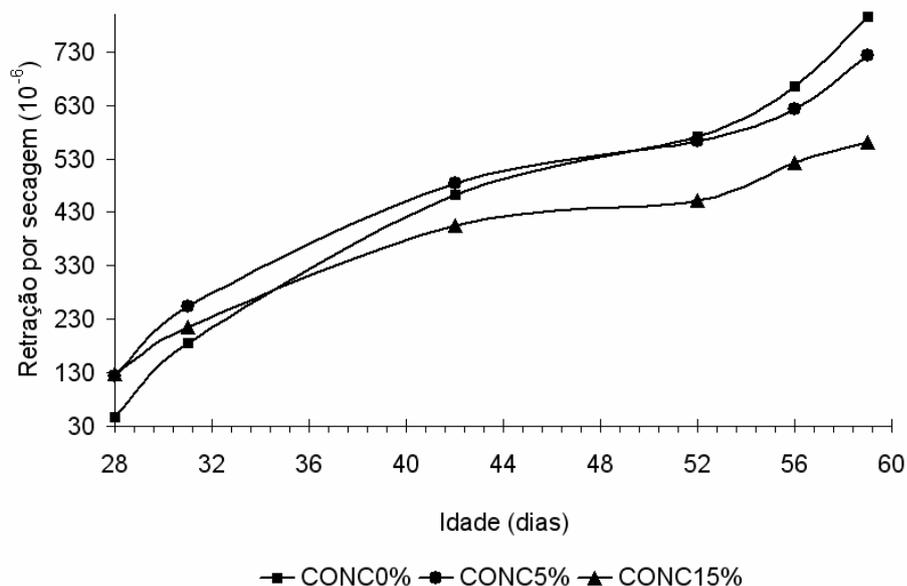


Figura 5. 15 – Curvas de retração por secagem dos concretos.

Na Figura 5.15 observa-se que até a idade de 34 dias, a retração por secagem do concreto de referência foi menor que as dos concretos produzidos com metacaulim. A partir desta idade, constatou-se uma tendência da retração por secagem dos concretos com metacaulim em reduzir com relação ao concreto de referência. Este comportamento é mais evidente na idade de 52 dias, onde se constata que a retração por secagem dos concretos com metacaulim reduz com elevação do teor de substituição.

MEHTA e MONTEIRO (1994) citam que as adições minerais refinam os poros do concreto, proporcionando maior retração por secagem. Verifica-se nos resultados apresentados na Figura 5.15, que nos períodos iniciais, os concretos com metacaulim obtiveram maiores retração por secagem. Este comportamento está relacionado ao refinamento dos poros dos concretos, que de acordo com a equação de Laplace, esta pozolana proporcionou uma diminuição do raio do menisco, provocando um aumento da pressão capilar e, conseqüentemente, da força de atração entre as partículas, ocasionando no aumento da retração por secagem.

A redução da retração por secagem dos concretos fabricados com metacaulim em relação ao concreto de referência, com a evolução da idade, pode ser justificada pelo aumento da resistência da matriz cimentícia com a inclusão deste mineral. Este

aumento de resistência com a elevação do teor de metacaulim nas misturas e com grau com hidratação dos concretos, proporcionou à matriz maior estabilidade dimensional.

A distribuição de poros no concreto tem uma importante influência na retração, pois de acordo com o raio do poro, a pressão de desligamento ou a movimentação da água podem fazer com que se tenha um aumento da retração (COLLINS e SANJAYAN, 2000). Desta forma, a redução da retração por secagem dos concretos com a elevação do teor de metacaulim e com grau de hidratação pode estar associada com a redução do diâmetro médio dos poros pelo metacaulim, que, conseqüentemente, ocasionou menor pressão de desligamento no interior dos poros (mecanismo de variação da pressão de separação), corroborando para menores retrações. Outro fator que pode ter contribuído para a menor retração, nos estágios finais dos concretos com metacaulim foi a maior dificuldade de evaporação da água em razão da redução da porosidade dos concretos, e também, as menores quantidades das águas adsorvida e livre, devido aos seus consumos por parte da reação de pozolânica.

O diâmetro do poro no qual a água está sendo perdida é um parâmetro fundamental na análise da retração. Levando-se em conta essa importância, no item 5.7.6, é avaliada a porosidade dos concretos via porosimetria por intrusão de mercúrio.

A natureza dos produtos formados com a incorporação do metacaulim nos concretos pode ter sido uma das causas da tendência de redução da retração das misturas com metacaulim, com a evolução das reações de hidratação. HÄKKINEN (1992) cita que a natureza dos produtos da hidratação pode influenciar na retração das pastas de cimento. Segundo a autora, produtos de hidratação com morfologia fibrosa proporciona a pasta de cimentos menor retração em relação à pasta contendo produtos com textura lisa e granular.

Na prática, o conhecimento da retração de concretos produzidos com metacaulim é importante para: o desenvolvimento de aditivos redutores e compensadores de retração; a seleção do procedimento de cura a ser utilizado; e de outros procedimentos que a reduzem, pois fornece parâmetros sobre a forma de atuação necessária para amenizar a retração total dos concretos.

Diante dessas colocações pode-se observar que a retração por secagem dos concretos com metacaulim esta associada a fatores físicos e químicos. Além do mais, a retração por secagem dos concretos produzidos nesta pesquisa apresentou valores consideráveis que, provavelmente, significaram uma parcela considerável da retração total. Segundo NETO (2002), a retração por secagem é bem maior do que a retração autógena, indicando que a perda de água prevalece sobre a retração química mais a auto-secagem.

5.7 AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS CONCRETOS

A caracterização microestrutural dos concretos foi realizada através da técnica de difração de raios-X, da análise química via úmida, das análises térmicas (TG e DTA), da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da análise de espectroscopia de absorção no infravermelho.

5.7.1 Análise química dos concretos endurecidos

Na Tabela V.22 são apresentadas as análises químicas elementares dos concretos nas idades de 28 e 91 dias.

Tabela V. 22 – Análise química via úmida dos concretos nas idades de 28 e 91 dias.

Elemento	CONC0%		CONC5%		CONC15%	
	Idade		Idade		Idade	
	28 dias	91 dias	28 dias	91 dias	28 dias	91 dias
Al ₂ O ₃	5,2	4,3	4,5	4,4	5,3	4,7
SiO ₂	26,9	28,0	28,3	26,8	26,0	27,4
CaO	11,3	10,9	12,6	11,4	12,2	11,9
MgO	0,5	0,2	0,6	0,3	0,6	0,3
Na ₂ O	1,5	1,6	1,0	1,4	1,3	1,3
K ₂ O	1,0	1,2	0,9	1,1	0,9	1,1
TiO ₂	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe ₂ O ₃	1,7	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8
PPC	5,2	6,0	5,9	6,6	5,5	6,6
CaO/SiO ₂	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4

Os resultados da Tabela V.22 permitem afirmar que não ocorreram nas idades analisadas, alterações significativas dos elementos químicos dos concretos quando da inclusão do metacaulim.

Esperava-se uma redução do teor de cálcio com a elevação dos níveis de utilização do metacaulim nas misturas e com a evolução da idade de hidratação dos concretos. O comportamento obtido pode estar relacionado à amostragem adotada na coleta das amostras e com o grau de hidratação das amostras de concretos.

Acredita-se que em idades de cura mais avançadas poderão ser observadas pela análise química por via úmida, alterações significativas nos teores de cálcio e de alumínio nos concretos, devido à cinética da reação pozolânica do metacaulim com o hidróxido de cálcio do cimento Portland.

5.7.2 Microscopia eletrônica de varredura e análise por EDS dos concretos

As Figuras 5.16 e 5.17 mostram as fotomicrografias das amostras de concretos nas idades de 28 e 91 dias, obtidas por elétrons retroespalhados, nas magnitudes de 50X, 100X, 1000X e 1500X. Os pontos identificados nas micrografias representam os locais (fases) onde foram realizadas análises químicas via EDS.

Durante a realização das micrografias verificou-se, em algumas amostras, a presença de fissuras na zona de transição entre o agregado e a pasta de argamassa, sendo deste modo interessante ressaltar que as mesmas podem ter sua origem na preparação das amostras ou no alto consumo de aglomerantes utilizados nas misturas.

Comparando as fotomicrografias das Figuras 5.16 e 5.17, pode-se observar facilmente a influência da relação a/aglo adotada na microestrutura dos concretos, ou seja, todas as amostras analisadas apresentaram uma estrutura interna densa.

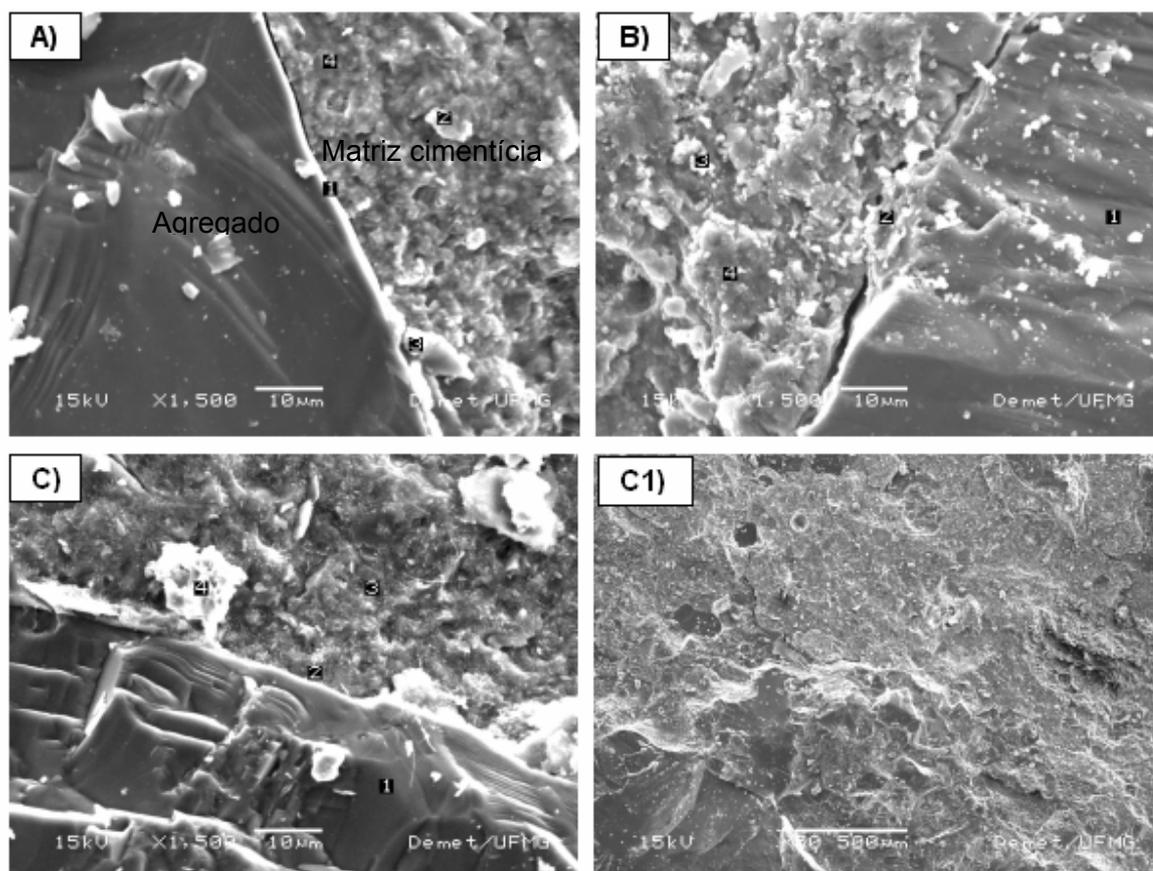


Figura 5. 16 – Fotomicrografias por elétrons retroespalhados dos concretos aos 28 dias de idade, fator água/aglomerante de 0,35, e teores de substituições de cimento por metacaulim de: A) 0%; B) 5%; C e C1) 15%.

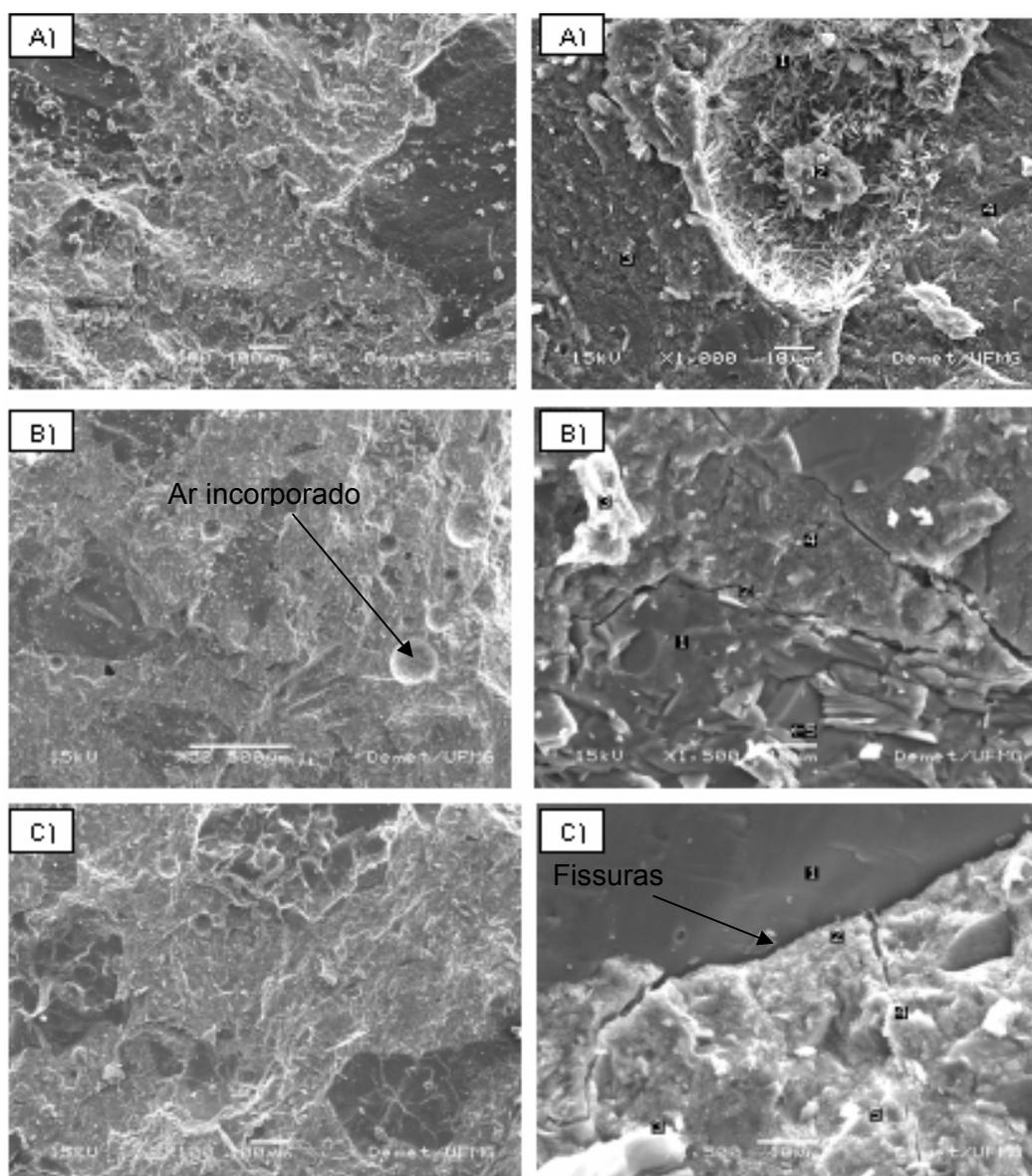


Figura 5. 17 – Fotomicrografias por elétrons retroespalhados dos concretos aos 91 dias de idade, fator água/aglomerante de 0,35, e teores de substituições de cimento por metacaulim de: A) 0%; B) 5%; C) 15%.

Em relação a influência do teor de substituição de cimento por metacaulim na microestrutura dos concretos, constatou-se que o metacaulim promoveu uma estrutura compacta e homogênea, o que justifica os benefícios técnicos normalmente obtidos com a utilização pozolanas na fabricação de concretos.

Observou-se, na microestrutura dos concretos, vazios com geometria esférica, característicos de ar incorporados. Constatou-se que a incidência desses vazios

aumentou com a elevação do teor de metacaulim e da quantidade de aditivo superplastificante nas misturas. Desta forma, na produção de concretos com pozolanas, onde normalmente usa-se aditivos químicos visando reduzir o consumo de água, deve-se atentar a reologia dos aditivos empregados nas misturas, de modo a evitar a incorporação de bolhas de ar na microestrutura dos concretos. Os fabricantes geralmente citam as vantagens do emprego dos aditivos, porém, as desvantagens, como a incorporação de ar, não são mencionadas nos catálogos técnicos.

O aumento da coesão do concreto com a elevação do teor de metacaulim nas misturas pode ter sido também uma das causas do aprisionamento de ar nos concretos. Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), misturas mais coesas são capazes de reter mais ar no concreto. Quanto à influência da evolução da idade na microestrutura dos concretos, as análises de MEV mostram para as idades de 28 e 91 dias que os concretos apresentaram uma estrutura maciça, que está relacionada à relação água/aglomerante adotada e a inclusão do metacaulim.

Embora a estrutura interna dos concretos pesquisados tenha apresentado semelhança, as propriedades mecânicas e as relacionadas à durabilidade diferiram significativamente.

Nas Tabelas V.23 e V.24 são apresentadas as análises químicas elementares das fases identificadas nas micrografias dos concretos (Figuras 5.16 e 5.17). As relações CaO/SiO_2 obtidas para os pontos analisados na pasta de argamassa dos concretos (células sombreadas de cinza) podem estar relacionadas à formação das fases silicato e aluminato de cálcio hidratados (C-S-H e C-A-H) e sílico-aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H).

Tabela V. 23 – Análise química via EDS dos pontos identificados na Figura 5.16 (idade de 28 dias).

Elemento	CONC0% (A)				CONC5% (B)				CONC15% (C)			
	Pontos analisados				Pontos analisados				Pontos analisados			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Al ₂ O ₃	1,0	4,9	2,9	6,9	19,2	2,8	14,8	7,8	23,1	8,3	10,9	16,1
SiO ₂	72,6	23,2	29,8	32,8	64,3	17,0	25,4	12,3	64,9	29,7	21,9	36,9
CaO	22,3	60,1	60,4	49,4	0,2	65,7	49,3	63,8	4,6	50,2	51,9	28,2
MgO	0,1	3,3	1,1	1,0	0,2	0,3	1,4	2,0	0,1	0,8	1,5	0,9
Na ₂ O	0,1	1,6	1,6	1,9	0,5	0,4	1,0	0,3	5,9	1,1	0,8	2,2
K ₂ O	1,7	4,0	2,2	5,4	13,9	8,5	4,0	2,0	0,2	2,1	1,8	10,5
TiO ₂	0,3	0,3	0,3	0,6	0,7	1,0	0,9	0,8	0,4	0,3	0,4	0,4
Fe ₂ O ₃	0,9	1,2	0,8	1,1	0,7	2,3	1,9	9,3	0,5	0,9	1,3	3,2
SO ₃	1,0	1,4	0,9	0,9	0,3	2,0	1,3	1,7	0,3	6,6	9,5	1,6
CaO/SiO ₂	0,3	2,6	2,0	1,5	0,003	3,9	1,9	5,2	0,07	1,7	2,4	0,8

☐ Análise realizada sobre a brita

☐ Análises realizadas na pasta de cimento.

Tabela V. 24 – Análise química via EDS dos pontos identificados na Figura 5.17 (idade de 91 dias).

Elemento	CONC0% (A)				CONC5% (B)				CONC15% (C)			
	Pontos analisados				Pontos analisados				Pontos analisados			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Al ₂ O ₃	8,1	9,5	3,1	6,8	20,6	17,2	7,0	6,4	0,4	6,3	31,2	3,4
SiO ₂	11,9	17,6	23,3	21,8	68,5	46,9	31,8	16,4	96,6	40,7	42,1	24,2
CaO	64,9	48,9	62,1	58,8	1,2	23,7	51,7	55,1	0,8	44,8	13,6	65,8
MgO	3,0	13,3	1,2	0,6	0,2	0,3	1,1	1,6	0,2	1,1	1,4	0,5
Na ₂ O	0,9	0,3	0,3	0,7	8,5	1,6	1,0	0,4	0,2	0,4	0,3	0,4
K ₂ O	1,7	0,4	3,2	3,5	0,2	4,8	1,4	2,9	0,3	1,1	2,5	1,9
Fe ₂ O ₃	0,5	3,3	1,3	1,0	0,5	1,8	0,9	2,4	1,1	1,4	7,0	1,8
SO ₃	9,0	6,7	5,5	6,8	0,3	3,7	5,1	14,8	0,4	4,2	1,9	2,0
CaO/SiO ₂	5,5	2,8	2,7	2,7	0,02	0,5	1,6	3,4	0,008	1,1	0,3	2,7

☐ Análise realizada sobre a brita.

☐ Análises realizadas na pasta de cimento.

SANTOS (1992) e HE et al. (1995), citam que em argilas com grande teor de alumínio as reações de hidratação se processam de um modo mais rápido e resultam em produtos como a gehlenita hidratada (C_2ASH_8) e um silicato de cálcio hidratado ($C-S-H_1$). LACERDA e HELENE (2002) também relatam este comportamento acrescentado que apenas uma pequena quantidade desta alumina (Al_2O_3) é incorporada ao C-S-H, sendo que a maior parte reage para formar o aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e o sílico-aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H).

Reforçando as citações dos autores referenciados, quanto a formação das fases C-S-H, C-A-H e C-A-S-H, na Figura 5.18 é apresentada uma fotomicrografia do CONC15%, com indicando os pontos onde foram realizadas as análises químicas via EDS (Figuras 5.19 a 5.21).

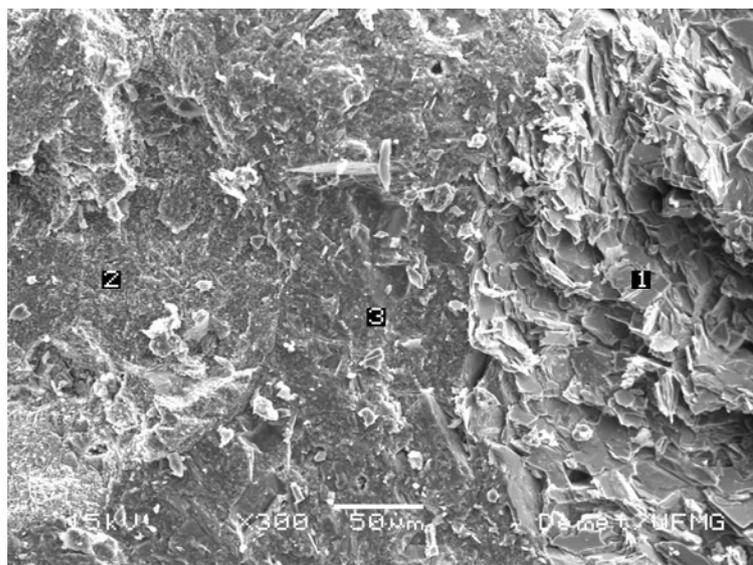


Figura 5. 18 – Fotomicrografias por elétrons retroespalhados do concreto com 15% de substituição de cimento por metacaulim aos 28 dias idade.

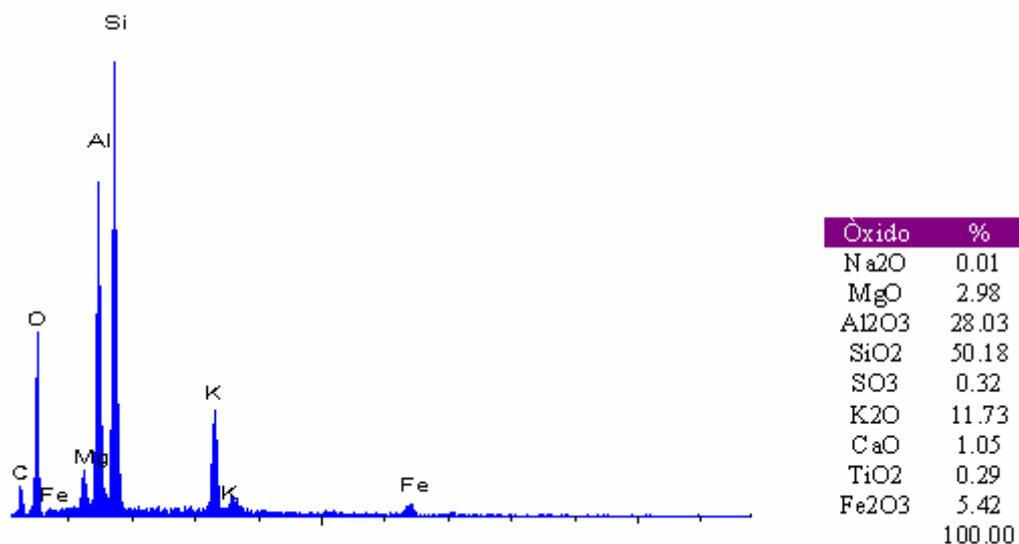


Figura 5. 19 – Análise química via EDS do ponto 1.

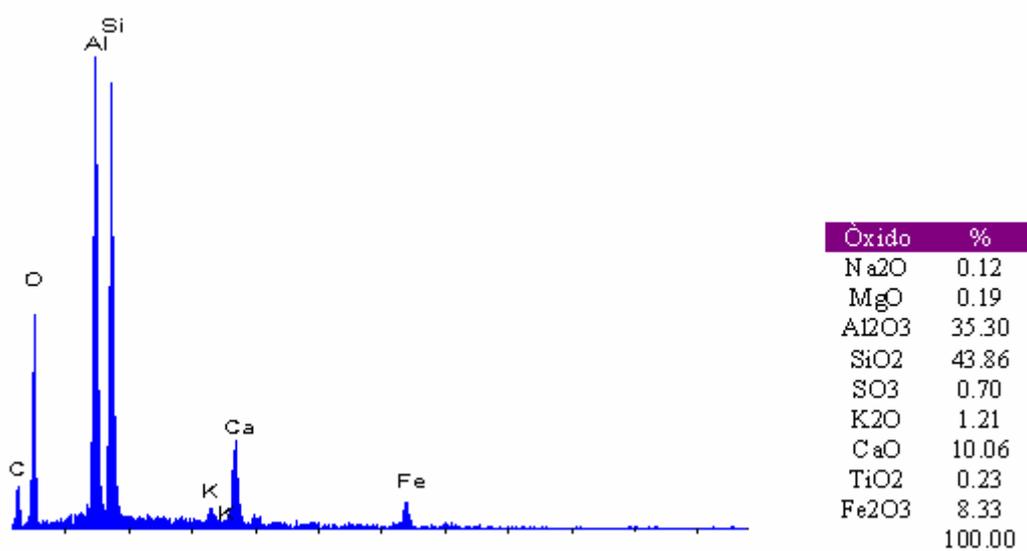


Figura 5. 20 – Análise química via EDS do ponto 2.

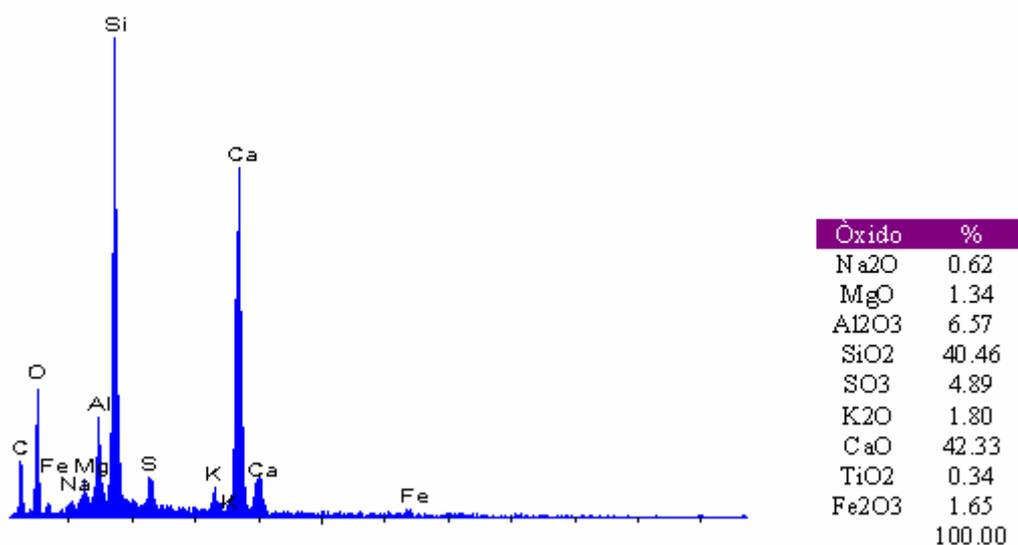


Figura 5. 21 – Análise química via EDS do ponto 3.

De acordo com as Figuras 5.19 a 5.21, pode-se relacionar as análises químicas dos pontos 1 e 2 a formação das fases aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e sílico-aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H), e a análise química do ponto 3, à fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H), ratificando o relatado por LACERDA e HELENE (2002). Essas fases foram uma das principais causas das melhorias nas propriedades relacionadas com a durabilidade e com o desempenho mecânico dos concretos fabricados com metacaulim em relação ao concreto de referência.

Os teores de enxofre obtidos nas análises de EDS dos concretos, para os pontos analisados na pasta de argamassa, podem estar relacionados ao óleo diesel utilizado na produção do cimento Portland e do metacaulim.

Alguns autores citam a presença de partículas anidras de metacaulim na microestrutura de concretos fabricados com essa pozolana, e correlaciona-as, à falta de água para a ocorrência da reação pozolânica, bem como a redução e substituição gradativa dos espaços vazios, anteriormente ocupados pelos aglomerantes (cimento e metacaulim) e a água, pelos produtos de hidratação. Nas análises de MEV realizadas

nesta pesquisa não se detectou na microestrutura dos concretos a presença de partículas anidras de cimento e metaculim.

Nas Figuras 5.22 a 5.24 são mostradas as fotomicrografias da região da zona de transição dos concretos com os respectivos resultados das análises química em linha (scanline). A linha de varredura química apresentada nas fotomicrografias partiu-se dos agregados em direção a matriz cimentícia. Nestas análises foi adotado o silício (Si) como referência, por ser o elemento químico mais abundante nas matérias primas utilizadas na produção dos concretos.

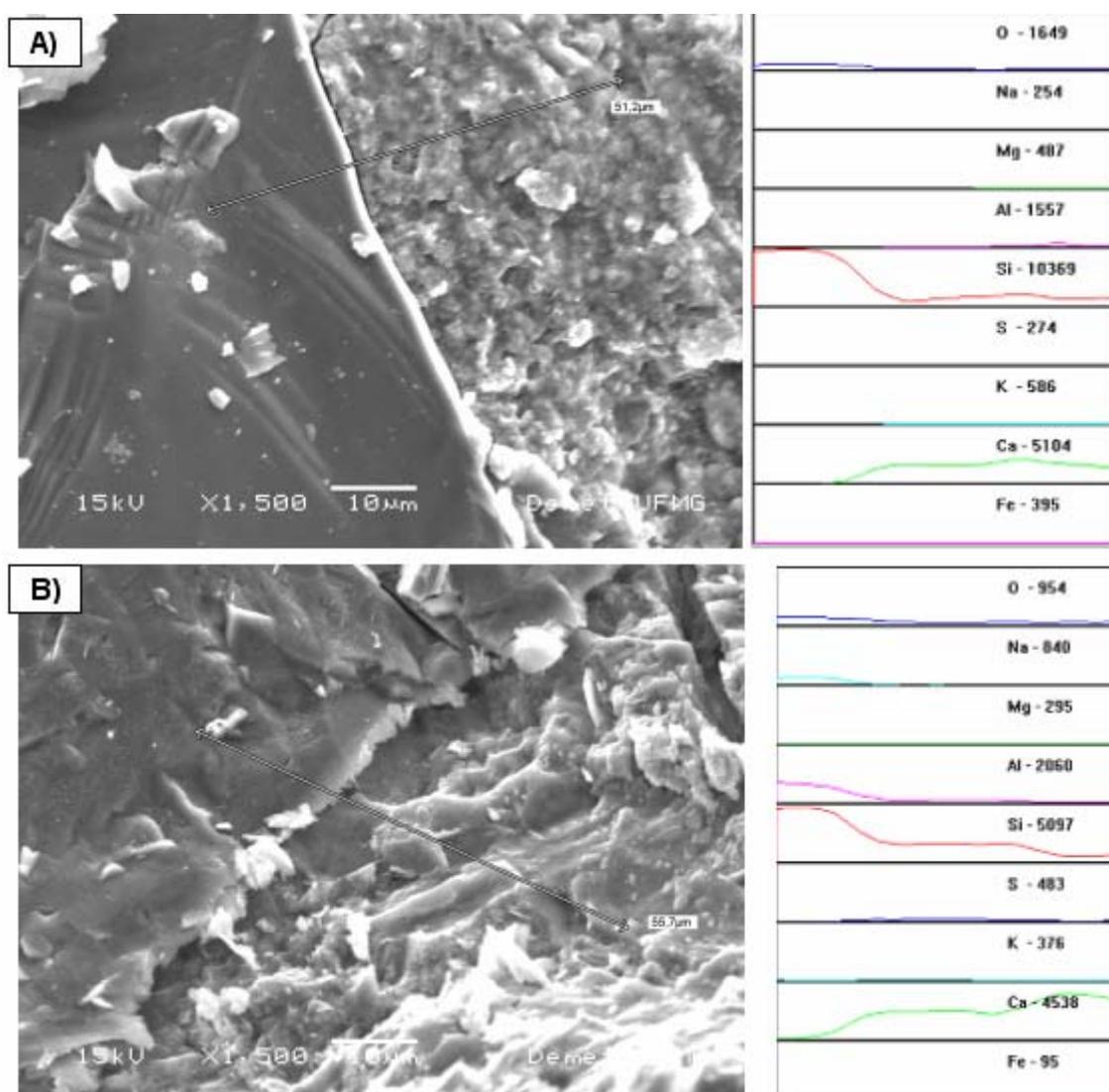


Figura 5. 22 – Análise da zona de transição do concreto CONC0%. A) idade de 28 dias; B) idade de 91 dias.

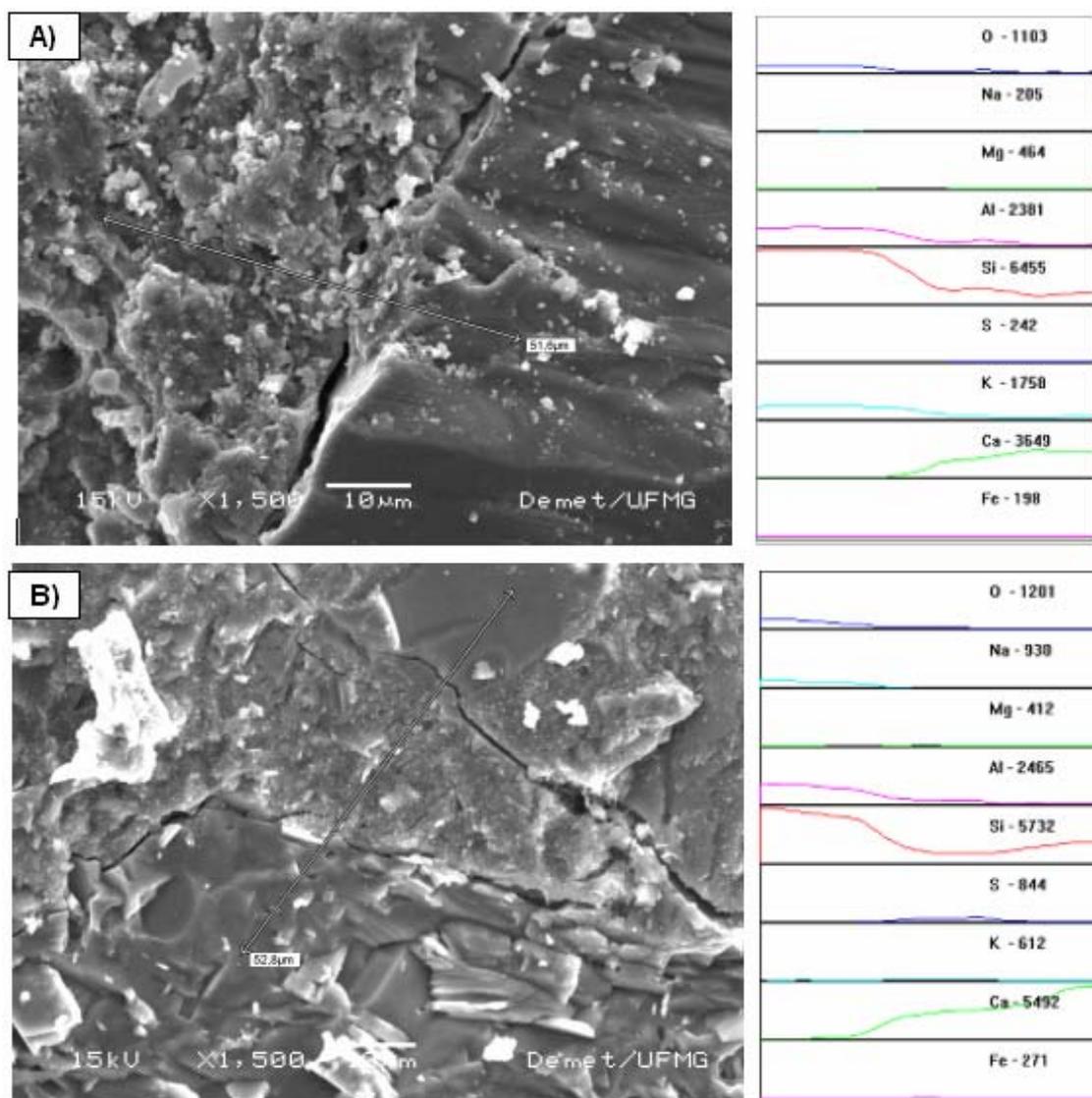


Figura 5. 23 – Análise da zona de transição do concreto CONC5%. A) idade de 28 dias; B) idade de 91 dias.

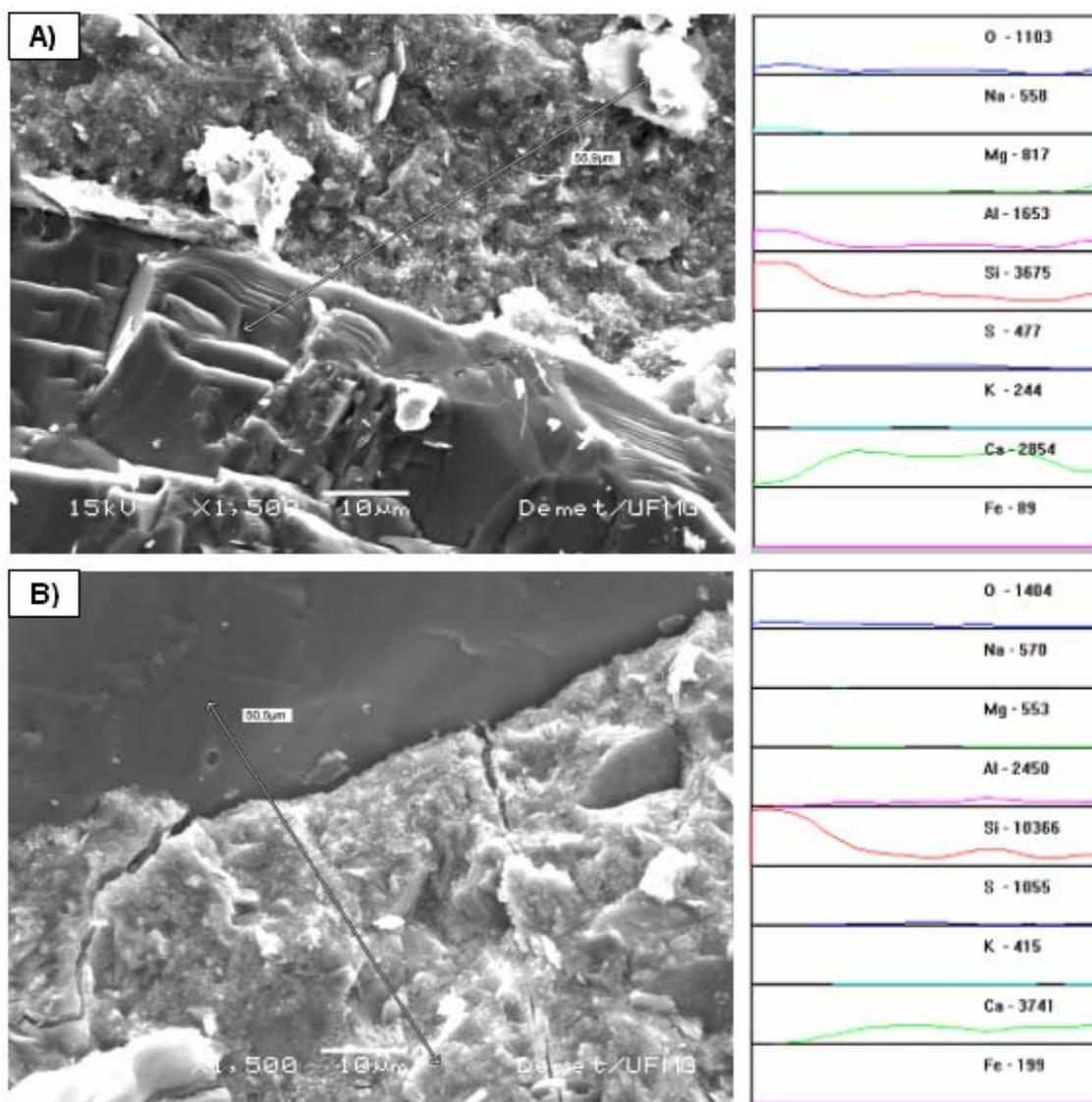


Figura 5. 24 – Análise da zona de transição do concreto CONC15%. A) idade de 28 dias; B) idade de 91 dias.

De acordo com as Figuras 5.22 a 5.24, o teor de cálcio aumentou à medida que a linha de análise química avançou em direção à pasta de cimento. Este comportamento está relacionado a formação de fases na matriz cimentícia ricas em cálcio, tais como o C-S-H, C-A-H e o C-A-S-H. Em relação ao silício, o cálcio foi o elemento químico que apresentou maior amplitude na linha de análise química, e novamente, tem-se como justificativa, a presença de fases na matriz cimentícia com alto teor de cálcio.

Nas micrografias (Figuras 5.22 a 5.24) observa-se que a estrutura da região da zona de transição dos concretos apresenta-se compacta, evidenciando os efeitos da baixa relação água/aglomerante e do metacaulim na sua densificação. Além disso, não foi evidenciada a presença de fases junto à zona de transição com morfologias características da portlandita.

A trinca observada ao longo da zona de transição dos concretos leva-nos acreditar que, nesta interface, a ligação química entre a pasta de argamassa e o agregado graúdo será mais fraca que as existentes na matriz cimentícia. Essas trincas podem contribuir para a propagação de fissuras nos concretos quando submetidos a esforços de compressão e de tração. Têm-se como causas principais dessas trincas o alto consumo de aglomerantes empregados nos traços, a preparação das amostras e a cura úmida adotada para os concretos.

O agregado empregado nos concretos possui o silício como elemento químico mais abundante. Grosso modo, a maior incidência do elemento químico alumínio na matriz cimentícia dos concretos com metacaulim em relação ao concreto de referência deve-se a utilização da metacaulinita nas misturas.

Comparando a zona de transição dos concretos com metacaulim com as do concreto de referência, observa-se para um aumento de 1500x que a morfologia dos produtos de hidratação dos concretos apresentou semelhanças. No entanto, as propriedades físicas e as relacionadas à durabilidade dos concretos diferiram significativamente. Com relação a evolução da hidratação dos concretos, verifica-se que a estrutura e a morfologia da região da zona de transição dos concretos apresentaram semelhanças.

De um modo geral, a baixa relação água/aglomerante adotada nos traços foi o principal motivo da semelhança física da estrutura dos concretos. Quanto às mudanças químicas e mineralógicas observadas na microestrutura dos concretos com metacaulim em relação ao concreto de referência, essas estão diretamente relacionadas com a atividade pozolânica do metacaulim, que ocasionou a formação de novas fases hidratadas, com poder aglomerante, que aliadas ao efeito filler de preenchimento, foram responsáveis pelas melhorias no desempenho mecânico e na durabilidade dos concretos com a inclusão do metacaulim.

5.7.3 Difração de raios X dos concretos

As Figuras 5.25 a 5.30 exibem os espectros de raios X dos concretos nas idades de 28 e 91 dias.

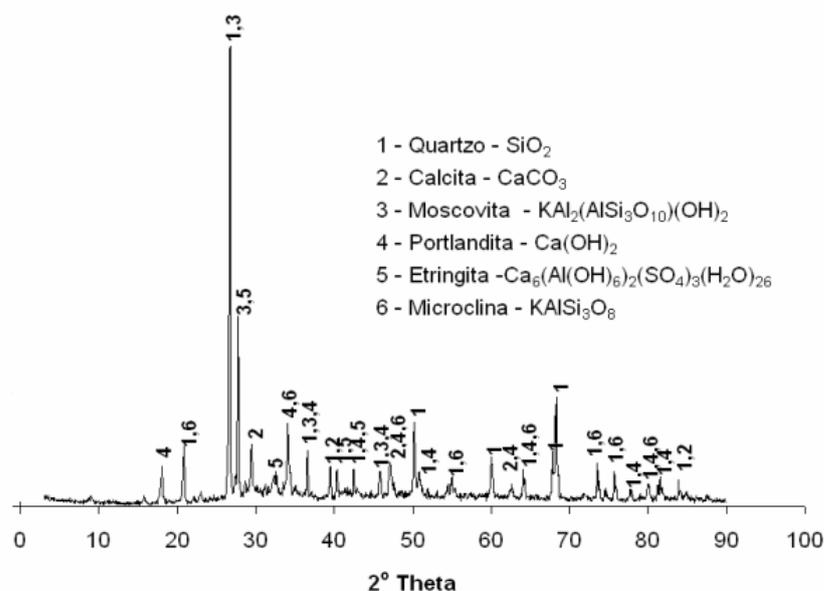


Figura 5. 25 – Espectro de DRX do concreto CONCO% na idade de 28 dias.

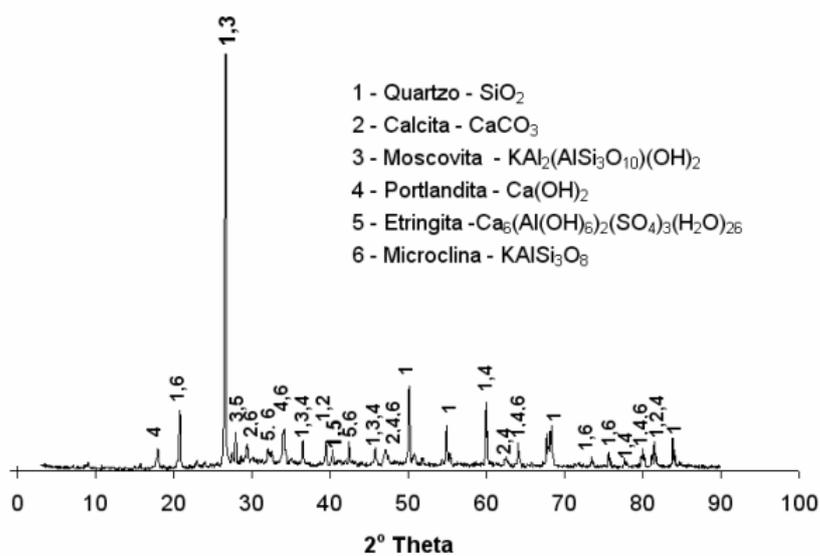


Figura 5. 26 – Espectro de DRX do concreto CONC5% na idade de 28 dias.

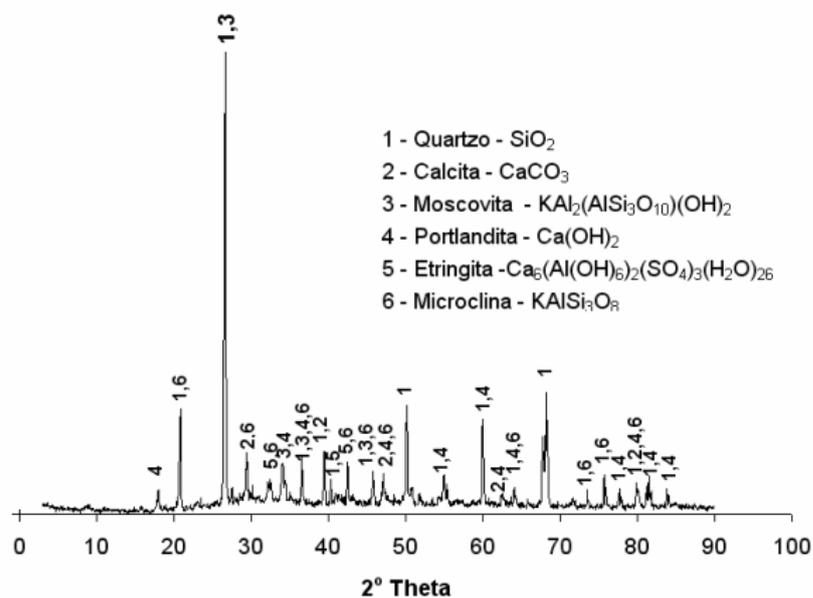


Figura 5. 27 – Espectro de DRX do concreto CONC15% na idade de 28 dias.

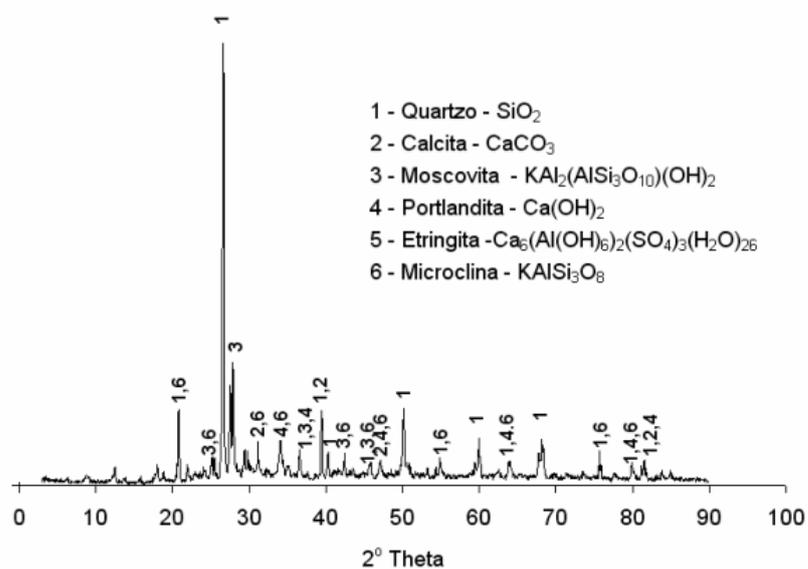


Figura 5. 28 – Espectro de DRX do concreto CONC0% na idade de 91 dias.

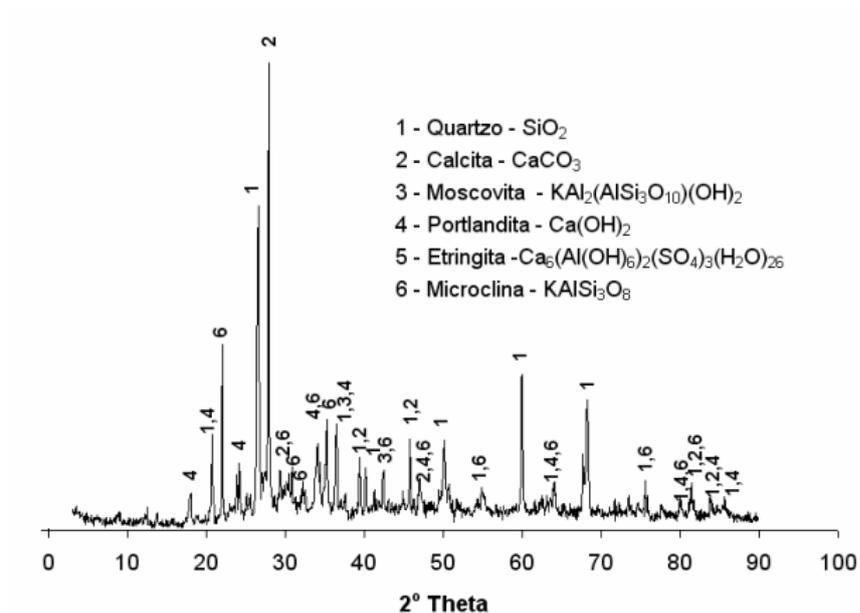


Figura 5. 29 – Espectro de DRX do concreto CONC5% na idade de 91 dias.

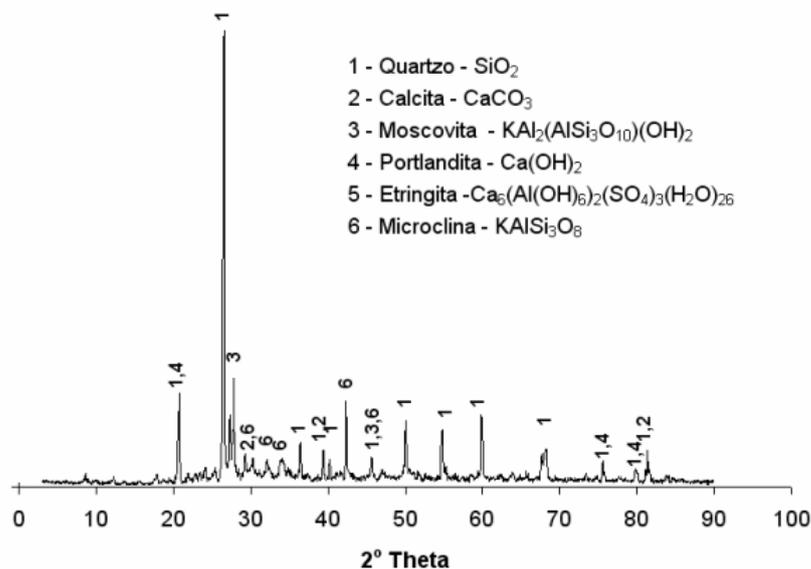


Figura 5. 30 – Espectro de DRX do concreto CONC15% na idade de 91 dias.

De acordo com as Figuras 5.25 a 5.30, os principais compostos cristalinos encontrados nos concretos foram: Quartzo (SiO_2), Calcita (CaCO_3), Moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Etringita ($\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{26}$) e Microclina (KAlSi_3O_8).

A fase portlandita está presente em todas as análises. Grosso modo, observa-se que sua incidência diminui com o aumento do percentual da metacaolinita e do tempo de fabricação dos concretos.

Verificou-se que a DRX não foi uma técnica muito adequada para a avaliação do consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica do cimento com metacaulim, uma vez que, a grande heterogeneidade do concreto faz com que as fases quartzo e calcita, abundantes na composição mineralógica das areias e das britas, mascarem a detecção das fases hidratadas, como a portlandita, silicatos de cálcio hidratado e os aluminossilicatos de cálcio hidratados.

A presença das fases minerais Quartzo (SiO_2), Calcita (CaCO_3), Microclina (KAlSi_3O_8) e Moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) está relacionada aos agregados utilizados na fabricação dos concretos, em especial, a brita de gnaiss. O gnaiss é uma rocha metamórfica de granulação grossa, em faixas. Nesta rocha, o aspecto em faixas resulta da segregação do quartzo e do feldspato em camadas que se alteram com as dos minerais escuros (FRANCO, 1969). A presença da calcita, quartzo e da moscovita na sua composição mineralógica proporciona aos agregados, partes com as tonalidades acinzentada e branca (Figura 5.31).



Figura 5. 31 – Brita de gnaiss. a) detalhes dos agregados b) Ampliação do ponto "1" da Figura 5.33 a).

A fase mineral Microclina (KAlSi_3O_8) resulta do polimorfismo do feldspato. Denominada também como feldspato potássico, encontra-se, muitas vezes, associada ao quartzo.

Sua cor vai de branco a amarelo-pálido, mais raramente o vermelho (FRANCO, 1969). Uma vez que não foi realizada uma análise petrográfica e mineralogia da brita de gnaiss utilizada nesta pesquisa, acredita-se que a tonalidade amarelada presente em alguns grãos de brita esta relacionada a Microclina.

Segundo TALERO (2004), uma das causas da formação de etringita nos estágios iniciais de hidratação dos concretos fabricados com metacaulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é a reação envolvendo a alumina reativa (Al_2O_3^r) do metacaulim e o gesso ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) do cimento Portland.

Observa-se nos difratogramas (Figuras 5.27 a 5.29) dos concretos, aos 28 dias de idade, a presença de traços da etringita. Para a idade de 91 dias, não foi evidenciada esta fase. Isso pode ser devido ao metacaulim proporcionar nos estágios finais de hidratação uma menor relação alumina/sulfato, o que desfavorece a formação do trissulfato hidratado, também chamado de etringita, o qual forma cristais prismáticos aciculares.

A redução da formação de fases contendo alumina com a evolução da idade dos concretos, e o aumento do consumo do hidróxido de cálcio com o nível de utilização do metacaulim, são fatores imprescindíveis para a maior resistência química dos concretos aos ataques de sulfatos. Cabe citar que, outro ponto importante, foi a redução da porosidade total dos concretos com o elevação do consumo de metacaulim e com a evolução da idade.

5.7.4 Análises térmicas dos concretos

As Figuras 5.32 e 5.33 exibem as curvas de análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) dos concretos. Para melhor visualização dos resultados, as curvas TG e DTA foram representadas separadamente.

De acordo com as Figuras 5.32 e 5.33, as reações que ocorreram nos concretos com a elevação da temperatura foram:

- 30 – 58 °C: Evaporação da água adsorvida;

- 60 – 152 °C: Desidratação da etringita ($\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{26}$) e do silicato de cálcio hidratado (C-S-H);
- 425 – 480 °C: desidroxilação da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
- 500 – 700 °C: descarbonatação da calcita (CaCO_3).

As curvas de análises termodiferencial dos concretos mostram que a área do pico do hidróxido de cálcio (CH) diminui com o aumento do teor de metacaulim. Estes resultados ratificam o efeito pozolânico do metacaulim no consumo de hidróxido do concreto.

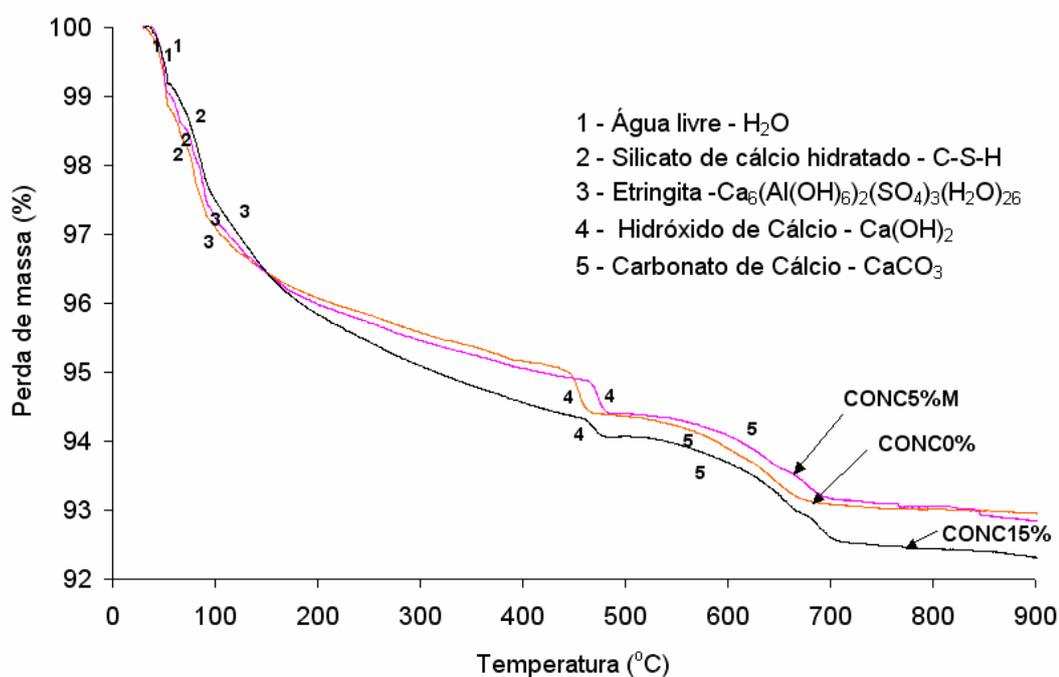


Figura 5. 32 – Curvas de TG dos concretos.

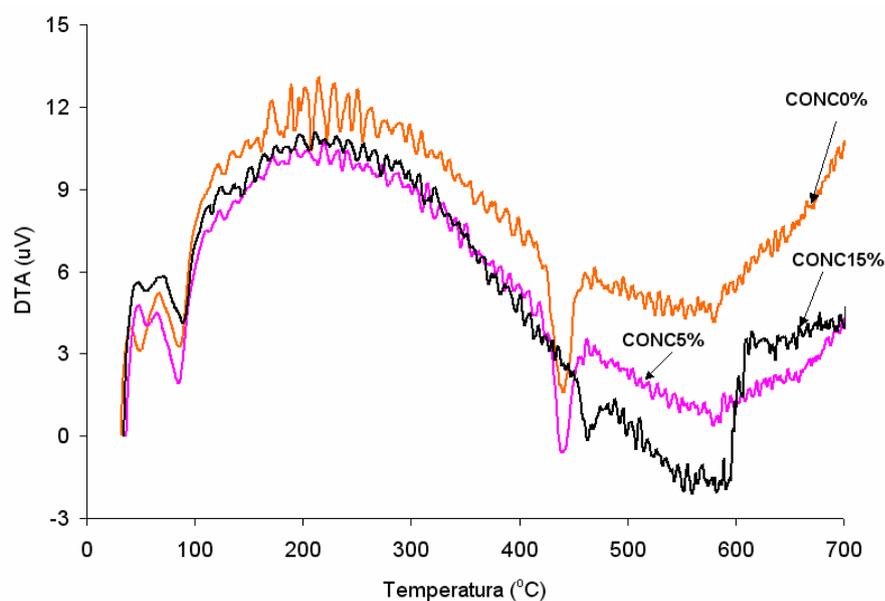


Figura 5. 33 – Curvas de DTA dos concretos.

Na Tabela V.25 são apresentados os resultados da perda de massa referente ao hidróxido de cálcio, fase de maior interesse nesta análise, cuja perda de massa por desidratação ocorreu de 416,9 °C a 482,8 °C. Observa-se que, para a mesma relação água/cimento, o teor de hidróxido de cálcio dos concretos reduziu com o aumento do teor de metacaulim nas misturas. Essa redução pode estar relacionada à formação das fases hidratadas C–S–H (silicato de cálcio hidratado) e C-A-H (aluminatos de cálcio hidratado), devido a reação pozolânica.

Tabela V. 25 – Perda de massa dos concretos referente a desidratação do hidróxido de cálcio.

Concreto	Intervalo da reação (°C)	Perda de massa referente à desidratação do Ca(OH)_2 (%)
CONC 0%	416,9 - 462,3	0,54
CONC5%	419,9 – 463,4	0,40
CONC15%	452,2 – 482,8	0,25

A redução da perda de massa referente a desidratação do Ca(OH)_2 dos concretos CONC5% e CONC15% em relação ao concreto CONCO% foi de aproximadamente 26

e 54%, respectivamente. Dessa forma, a redução do CH com a formação das fases C-S -H e C-A-H foi um dos principais motivos das melhorias observadas no desempenho mecânico dos concretos fabricados com metacaulim em relação ao concreto de referência.

5.7.5 FTIR

A Figura 5.34 mostra os espectros das análises de FTIR com as estruturas de ligação química encontradas nas amostras de concretos, aos 28 dias de idade.

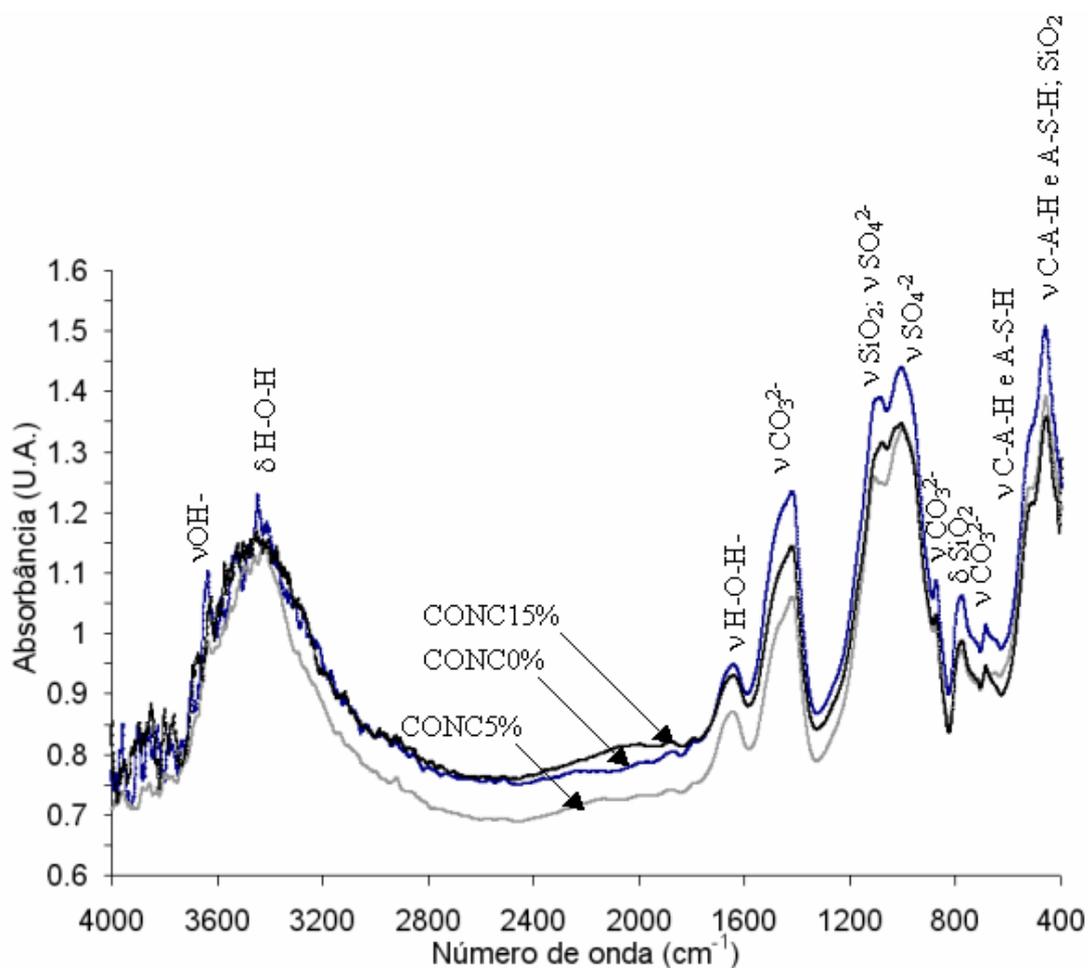


Figura 5. 34 – Espectros de absorção do infravermelho dos concretos

De acordo com dados coletados da literatura (TREZZA, 2001; BARNETT et al., 2002; SAIKA et al., 2002; RADWAN, 2005; MA et al., 2006), os picos de absorção de infravermelho identificados nos espectros de FTIR dos concretos (Figura 5.34) estão relacionados às seguintes fases hidratadas do concreto:

- 3640 cm^{-1} : Vibração de estiramento (ν) associada aos grupos OH-pertencente à portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
- 3452 e 1649 cm^{-1} : Vibrações de dobramento (δ) e estiramento (ν) associadas à água molecular fisicamente adsorvida;
- 1425 , 875 e 687 cm^{-1} : Vibrações de estiramento (ν) do grupo CO_3^{2-} associada à fase mineral calcita (CaCO_3);
- 1082 e 1008 cm^{-1} : vibrações de estiramento (ν) associadas aos grupos SO_4^{2-} do gesso e da etringita, respectivamente;
- 1080 , 780 , 457 cm^{-1} : bandas de absorção do dióxido de silício associadas aos modos de estiramento (ν), dobramento (δ) e balanceamento, correspondente a fase mineral quartzo (SiO_2);
- 525 e 457 cm^{-1} : vibrações de estiramento (ν) características do aluminato de cálcio (C-A-H) e aluminossilicatos hidratados (A -S-H).

As fases minerais portlandita, calcita, etringita e quartzo foram identificadas nas análises de DRX dos concretos. Porém, a presença das fases hidratadas como o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), silicato de cálcio hidratado (C-S-H), aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e aluminossilicatos hidratados (A -S-H) não foram identificadas, devido ao limite de detecção da DRX em concretos.

Na Tabela V.26 são apresentados os resultados das relações entre as bandas associadas a portlandita e à calcita, obtidas dividindo-se as alturas relativas desses picos de absorção.

Tabela V. 26 – Relação de bandas entre as fases portlandita e calcita.

Amostra	Ordenada y			Altura relativa		Relação de bandas
	Portlandita	Calcita	Linha de base	Portlandita	Calcita	
CONC0%	1,101417	1,234361	0,898621	0,20279	0,335740	1,66
CONC5%	0,987674	1,060125	0,808394	0,17928	0,251731	1,40
CONC15%	1,058809	1,143976	0,878901	0,17991	0,265075	1,47

Na Tabela V.26 pode-se observar que as relações obtidas entre as bandas de portlandita e calcita foram menores para os concretos com produzidos com metacaulim. Estes resultados demonstram que as substituições de 5% e 15% de cimento por metacaulim proporcionaram reduções no teor de Ca(OH)_2 na microestrutura dos concretos. Estas reduções também estão relacionadas com a formação das fases silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e aluminosilicatos hidratados (S-A-H), conforme mostrado na equação 6.



Uma vez que o Ca(OH)_2 é um dos principais composto do concreto vulnerável aos ataques de substâncias deletérias, como o CO_2 livre e íons sulfatos, a sua redução nos poros dos concretos estudados, proporciona-os uma maior resistência química à ação de substâncias nocivas, que comprometem os seus desempenhos mecânicos e reduzem as suas durabilidades.

A redução da relação de bandas entre as bandas portlandita e calcita dos concretos CON5% e CONC15%, em relação ao concreto de referência foi de 15,7 e 11,4 %, respectivamente. Esperava-se que a redução da relação entre as bandas da portlandita e calcita para o CONC15% fosse maior que a obtida para o CONC5%. Esse comportamento pode estar relacionado com a coleta, amostragem e preparação das amostras.

5.7.6 Porosimetria dos concretos

Nas Figuras 5.35 a 5.38 pode-se visualizar os resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio dos concretos nas idades de 28 e 91 dias. A Tabela V.27 resume os resultados obtidos nesta análise.

O volume Global, *bulk volume*, compreende o volume da amostra com todos os seus poros, enquanto que o volume estrutural, *skeletal volume*, é o volume global subtraído do volume total intrudido. Com base nestas definições de volume foram determinadas as densidades global e estrutural (RODRIGUES, 2004).

Tabela V. 27 – Medidas obtidas no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Metac. (%)	Idade (dias)	Densidade global (kg/m ³)	Densidade estrutural (kg/m ³)	Vol. Total de mercúrio introduzido (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros (µm)	Porosidade (%)
0	28	2160,7	2444,3	0,0621	0,0221	13,42
5		2162,9	2482,7	0,0582	0,0206	12,63
15		2169,2	2495,6	0,0532	0,0165	11,51
0	91	2107,7	2385,8	0,0553	0,0116	11,66
5		2142,5	2402,5	0,0505	0,0119	10,82
15		2232,8	2445,9	0,0390	0,0087	8,71

De acordo com a Tabela V.29 a substituição de cimento por metacaulim reduziu a porosidade e o diâmetro médio dos poros do concreto e aumentou a densidade do concreto. Com a substituição parcial do cimento por 5 e 15% de metacaulim, a densidade estrutural do concreto na idade de 28 dias aumentou em relação ao concreto de referência, em 1,6 e 2,1%, respectivamente. Na idade de 91 dias, para os mesmos níveis de substituição, o aumento observado nesta propriedade foi 0,7 e 2,5%, respectivamente;

Considerando que a porosidade tem influência sobre as propriedades mecânicas do concreto, os resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio explicam

as melhorias obtidas no módulo de elasticidade estático, resistência à compressão e à tração na flexão, quando da inclusão do metacaulim nos concretos;

A redução da porosidade e do diâmetro médio dos poros dos concretos com o tempo de hidratação e com a elevação do teor de substituição de cimento por metacaulim demonstra que a incorporação desta pozzolana está proporcionando o refinamento da estrutura dos poros, que por sua vez, está contribuindo para a densificação da microestrutura dos concretos, corroborando para melhorias no desempenho mecânico, reduções nas taxas de absorção de água por imersão total e por capilaridade, e pela maior durabilidade dos concretos.

A análise da estrutura porosa dos concretos geralmente é feita considerando as curvas de intrusão incremental e cumulativa conforme as apresentadas nas Figuras 5.35 a 5.38. Na curva de intrusão incremental, é mostrado o volume de mercúrio intrudido para cada diâmetro de poros correspondente. Por outro lado, a curva de intrusão cumulativa mostra o volume total de mercúrio intrudido.

As curvas de intrusão cumulativa e incremental apresentadas neste trabalho foram apresentadas em termos percentuais de volume de mercúrio intrudido.

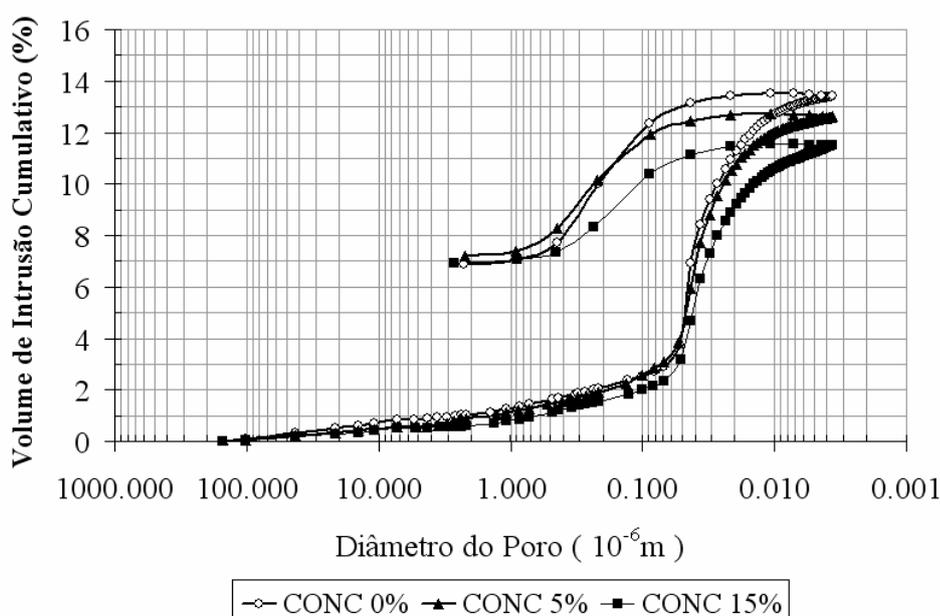


Figura 5. 35 – Gráfico de intrusão cumulativa de mercúrio versus diâmetro médio de poros. (28 dias).

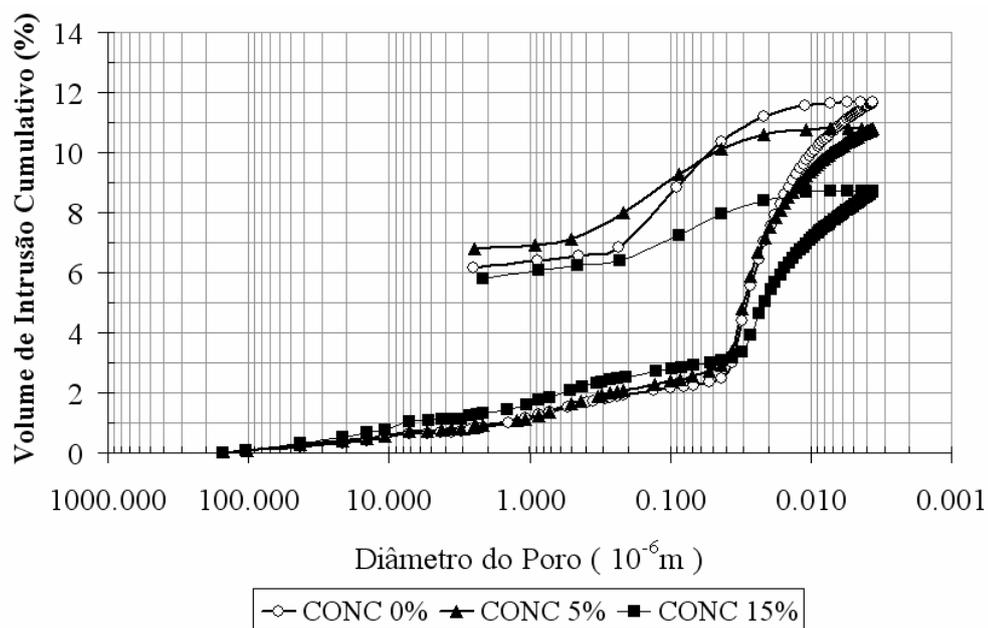


Figura 5. 36 – Gráfico de intrusão cumulativa de mercúrio versus diâmetro médio de poros. (91 dias).

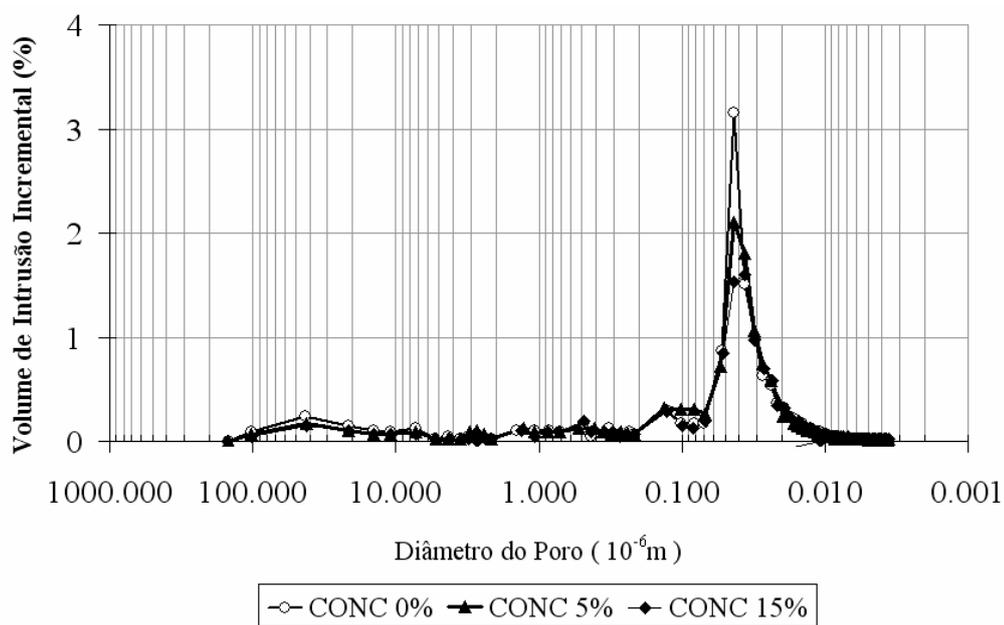


Figura 5. 37 – Gráfico de intrusão incremental de mercúrio versus diâmetro médio de poros (28 dias).

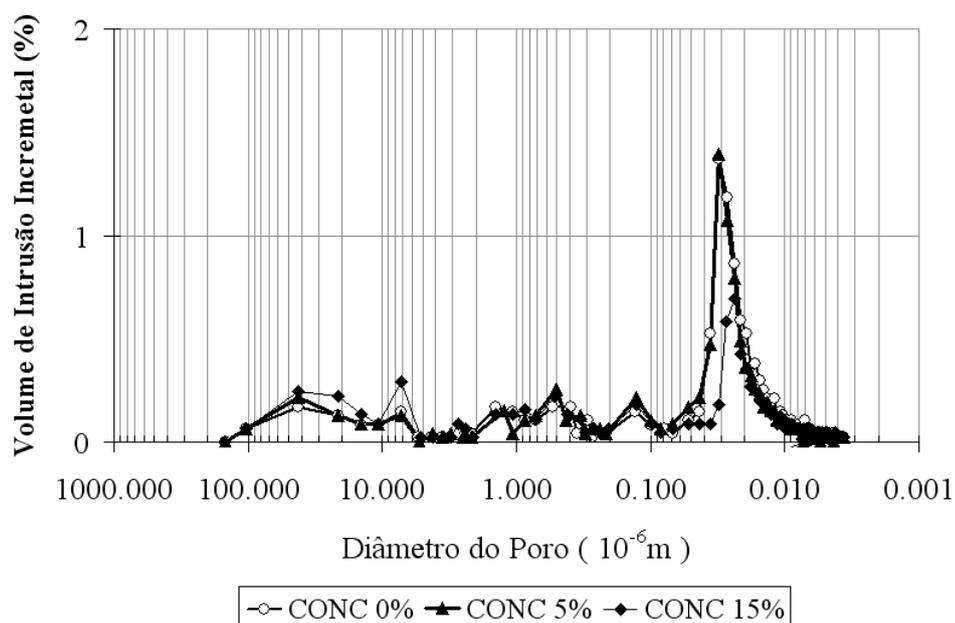


Figura 5. 38 – Gráfico de intrusão incremental de mercúrio versus diâmetro médio de poros (91 dias).

Levando em conta a importância da faixa de porosidade, pode-se observar nas Figuras 5.35 e 5.38 que a frequência de poros dos concretos produzidos está localizada quase que totalmente na faixa de mesoporos ($0,002 \mu\text{m} < \varnothing < 0,05 \mu\text{m}$), apresentando pouca frequência nas faixas de macroporos ($\varnothing > 0,05 \mu\text{m}$), fator importante na durabilidade e desempenho mecânico destes tipos de concreto.

Nas Figuras 5.35 a 5.38 verifica-se que na faixa de diâmetro de poros de $0,01$ a $0,1 \mu\text{m}$ houve um maior incremento de mercúrio intrudido, evidenciando a maior incidência de poros nesta faixa. Conforme MEHTA e MONTEIRO (1994), esta faixa de poros pode ser classificada como porosidade capilar dos concretos produzidos nesta pesquisa, uma vez que, segundo os autores, a porosidade capilar para pastas de cimento bem hidratadas e com baixa relação água/cimento compreende poros entre $0,01$ a $1 \mu\text{m}$.

MEHTA e MONTEIRO (1994) citam que os poros entre 60 e $1000 \mu\text{m}$ são decorrentes da incorporação de ar e os entre 1000 e $4000 \mu\text{m}$ estão relacionados à retenção de ar, propriedades não avaliadas nesta pesquisa. Desta forma, os poros entre $0,1$ e 100

μm , observados nas curvas de intrusão incremental acima, podem ser decorrente da incorporação de ar por parte do aditivo empregado e da microfissuração zona interfacial dos concretos.

O diâmetro limite⁹ é definido como a menor dimensão de poro acima da qual se estabelece uma trajetória de poros conectados de uma extremidade a outra da amostra, determinado pela inflexão na curva de porosidade acumulada (SATO, 1998). Este diâmetro é freqüentemente citado como parâmetro de durabilidade, pois a conectividade dos poros influencia a entrada de agentes agressivos em concreto e argamassas. Portanto um diâmetro limite menor significa maior dificuldade de entrada dos agentes agressivos. Outro parâmetro importante obtido no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio é o diâmetro característico. Esse diâmetro é definido como o diâmetro máximo de uma rede porosa contínua na amostra equivalendo, portanto, ao maior pico de intrusão incremental (WINSLOW e LOVELL; 1981).

Pode-se observar nas curvas de intrusão incremental dos concretos a presença de picos de intrusão que ocorrem imediatamente antes do pico intrusão que caracteriza o diâmetro limite. Estes picos provavelmente caracterizam a porosidade da zona interfacial dos concretos ensaiados.

Na Tabela V.28 são resumidos os resultados do diâmetro limite e do diâmetro característico dos concretos nas idades de 28 e 91 dias. Os resultados mostram que o diâmetro limite e o diâmetro característico dos concretos reduzem com a evolução do processo de hidratação. Para a idade 28 dias, verifica-se que os diâmetros limite dos concretos estão localizados na faixa de macroporos ($\emptyset > 0,05 \mu\text{m}$), enquanto que, na idade de 91 dias, eles encontram-se na faixa de mesoporos ($0,002 < \emptyset < 0,005 \mu\text{m}$). Este comportamento confirmar o refinamento dos poros dos concretos com a evolução da idade.

⁹ Também denominado diâmetro crítico (RODRIGUES, 2004).

Tabela V. 28 – Resultados do diâmetro limite e do diâmetro característico dos concretos.

Concreto	Idade (dias)	Diâmetro Limite (μm)	Diâmetro Característico (μm)
CONC0%	28	0,0695	0,0432
CONC5%		0,0695	0,0432
CONC15%		0,0687	0,0361
CONC0%	91	0,0429	0,0309
CONC5%		0,0429	0,0309
CONC15%		0,0361	0,0235

Os diâmetros característicos dos concretos estão localizados na faixa de mesoporos ($0,002 < \emptyset < 0,05 \mu\text{m}$). Para as idades de 28 e 91 dias, o diâmetro característico dos concretos CCM0% e CCM5% foram iguais, enquanto que para o concreto CCM15% ocorreram reduções no diâmetro limite, em relação ao concreto de referência, de 16,4 e 23,9%, respectivamente.

A maiores reduções do diâmetro limite e do diâmetro característico do concreto CCM15%, em relação aos concretos CCM0% e CCM5%, estão diretamente relacionadas com a maior eficiência do teor de substituição de 15% do cimento por metacaulim no efeito físico (refinamento dos poros) e químico (reação pozolânica) no concreto.

Na Tabela V.29 são apresentados os resultados das relações entre a porosidade total (P_t) e a porosidade ink-bottle ($P_{\text{ink-bottle}}$) obtidos para os concretos produzidos nesta pesquisa.

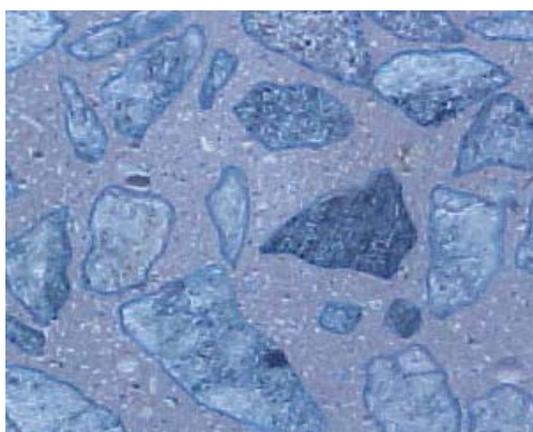
De acordo com os resultados da Tabela V.29 os poros do tipo ink-bottle ($P_{\text{ink-bottle}}$) representaram entre 51 a 67 % da porosidade total dos concretos, e suas porcentagens aumentaram em relação a porosidade total (P_t) com a evolução da idade e com o níveis de substituições de cimento por metacaulim.

Tabela V. 29 – Relações entre a porosidade total e a porosidade ink-bottle dos concretos.

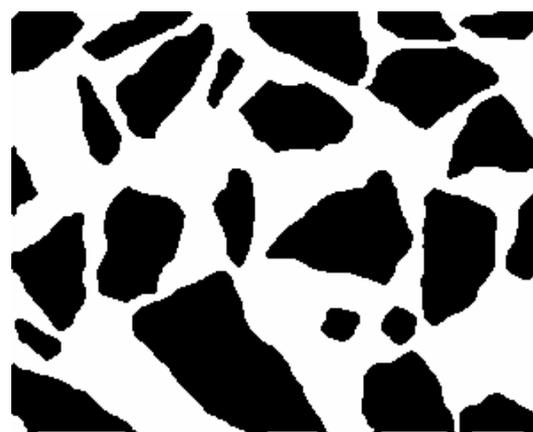
Metacaulim (%)	Idade (dias)	Porosidade Total (P_t) (%)	Porosidade Ink-bottle ($P_{ink-bottle}$) (%)	($P_{ink-bottle} / P_t$) (%)
0	28	13,42	6,87	51
5		12,63	7,22	57
15		11,51	6,90	60
0	91	11,66	6,16	53
5		10,82	6,79	63
15		8,71	5,81	67

5.8 ANÁLISE ESTEREOLÓGICA DOS CONCRETOS

Na Figura 5.39 pode-se visualizar as imagens das seções transversais dos corpos-de-prova do CONC15% antes e após a etapa de segmentação. Observa-se nessas Figuras que na macroestrutura do CONC15% são facilmente distinguidas duas regiões: agregados de diferentes formas e tamanhos, e o meio ligante, o qual consiste de uma pasta de argamassa endurecida.



a)



b)

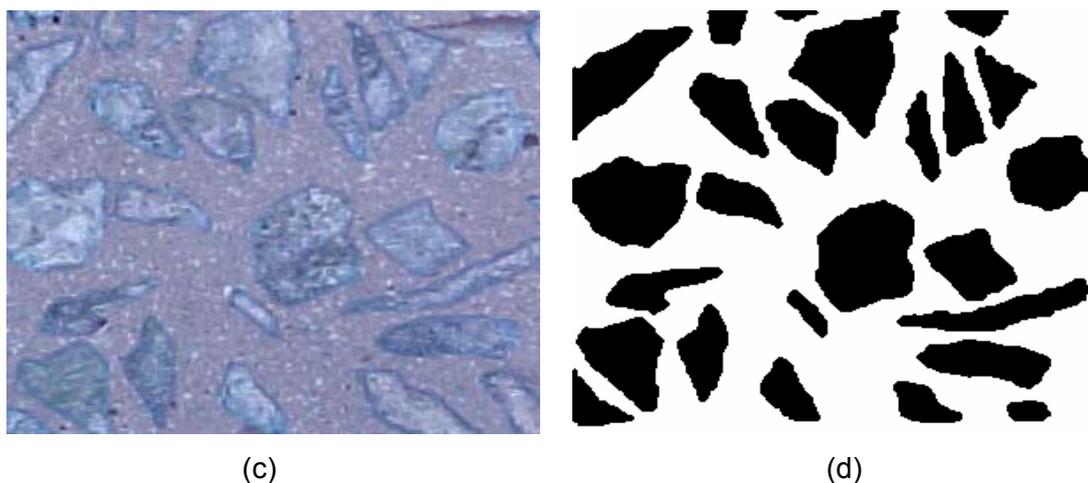


Figura 5. 39 – Imagens das seções transversais do CONC15%. a) e c) Imagens originais; b) e d) Imagens após a etapa de segmentação. Aumento das imagens: 1,03; Área: 4309 mm².

A Tabela V.30 apresenta os resultados dos parâmetros geométricos obtidos nas análises das seções transversais do CONC15%. Esses resultados representam a média do processamento em duas imagens, carregadas com aumentos iguais, e processadas de forma independente.

Tabela V. 30 – Parâmetros geométricos dos grãos do CONC15%.

Amostra	Parâmetros geométricos	Média	Desvio Padrão
CONC15%	Área dos grãos (mm ²)	78,9	59,2
	Maior área dos grãos (mm ²)	315,2	-
	Menor área dos grãos (mm ²)	6,9	-
	Perímetro médio dos grãos (mm)	29,5	12,5
	Diâmetro médio dos grãos (mm)	9,4	3,6
	Área dos grãos /área total (%)	43,5	-

Para as imagens analisadas, a área média dos agregados graúdos na seção do CONC15% correspondeu a 43,5% da área total. Esses resultados indicam que a área média de argamassa corresponde a 66,5% da área total da seção transversal do CONCM15%.

A grande diferença entre a maior e a menor área média dos agregados graúdos, foi devida a grande heterogeneidade dos tamanhos de partículas da brita utilizada na produção dos concretos. Esta variedade de tamanho de partículas no agregado graúdo contribuiu para um alto desvio padrão da área média dos grãos nas amostras analisadas.

O perímetro médio e o diâmetro médio dos agregados graúdos foram 29,5 mm e 9,4 mm, respectivamente.

Na Tabela V.31 são apresentados os resultados dos parâmetros estereológicos métricos e morfológicos das seções transversais do CONC15%. Estes resultados representam média de dados de duas imagens do CONC15% processadas.

Tabela V. 31 – Parâmetros estereológicos métricos e morfológicos do CONC15%.

Amostra	Parâmetros estereológicos		
CONC15%	Métricos	Área superficial pelo volume - S_v - (mm^2/mm^3)	0,2
		Intercepto médio - λ (mm)	8,2
		Fração volumétrica média - V_v (%)	41
	Morfológicos	Fator de forma médio	0,9
		Razão de aspecto média ($d_{\text{max}}/d_{\text{min}}$)	1,6

O fator de forma dos agregados graúdos do CONC15% foi 0,9, valor próximo de 1, o que indica que a brita de gnaisse utilizada nos concretos apresenta morfologia tendendo a forma circular .

A fração volumétrica média dos grãos do concreto CONC15% foi de 41%, correspondendo a uma fração volumétrica de argamassa de 59%, valor superior ao teor de argamassa seca adotada (52%) na dosagem dos concretos.

Para a razão de aspecto, valores próximos de 1 indicam uma simetria nas dimensões da partícula, enquanto valores superiores a 2 são característicos de formas lamelares. Os resultados obtidos para a razão de aspecto e o fator de forma dos grãos do CONC15% confirmam a tendência da brita de gnaisse empregada na produção dos

concretos apresentar grãos com formas arredondada e alongada, conforme ilustrado na Figura 5.40.



Figura 5. 40 – Brita de gnaise.

A área superficial dos agregados pelo volume e a distância média de interface a interface dos agregados (intercepto médio) foram $0,2 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ e $8,2 \text{ mm}$, respectivamente.

Na Figura 5.46 é apresentado o gráfico de distribuição de tamanhos de diâmetros dos grãos das imagens tratadas e segmentadas do CONC15%.

Conforme gráfico mostrado na Figura 5.41, os diâmetros dos grãos medidos no processamento pelo Quantikov apontam para grãos variando de $3,2$ a $20,5 \text{ mm}$, com maiores frequências de tamanhos na faixa de $8,0$ a $15,9 \text{ mm}$. O diâmetro máximo de grão foi de $20,5 \text{ mm}$. Estes resultados estão de acordo com os fornecidos pela análise granulométrica da brita, via peneiramento.

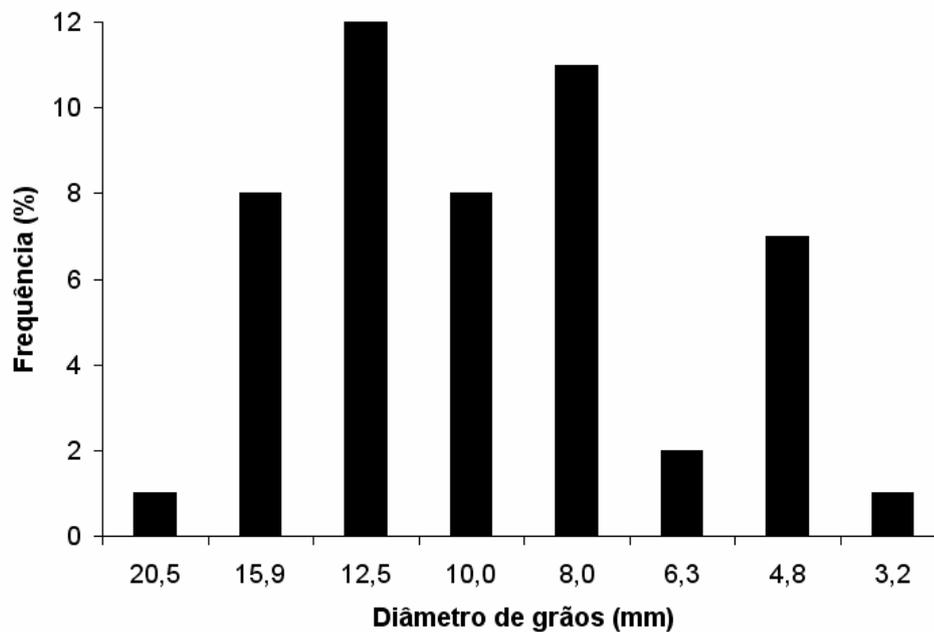


Figura 5. 41 – Gráfico de distribuição de tamanhos dos agregados, gerado automaticamente pelo Quantikov para as amostras do CONC15%.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados no estudo do comportamento físico e avaliação microestrutural de concretos produzidos com metacaulim, pode-se tirar conclusões que serão apresentadas a seguir.

De acordo com os resultados da caracterização do metacaulim, a pozolana estudada é um material ácido ($\text{pH}=6,69$), com alta reatividade, fino ($\phi_{50\%}= 5,98 \mu\text{m}$), com área específica de $21,9 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) e massa específica de $2,55 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Para os concretos com metacaulim foram necessárias maiores dosagens de aditivo superplastificante em relação ao concreto de referência, devido a alta superfície específica desta adição mineral.

Os teste de pH nos concretos frescos mostrou que para os níveis de substituição de metacaulim estudados o pH dos concretos não ocasiona fenômenos de corrosão de armadura. Este comportamento também pode ser atribuído à lentidão da reação pozolânica do metacaulim.

A massa específica dos concretos no estado fresco não apresentou diferença com a elevação do teor de metacaulim nas misturas.

A retração por secagem dos concretos com metacaulim esta associada a fatores físicos e químicos. Os fatores que podem ter contribuído para a menor retração, nos estágios finais, dos concretos com metacaulim, foram a maior dificuldade de evaporação da água em razão do refinamento dos poros do concreto, e as menores quantidades das águas adsorvida e livre, devido aos seus consumos por parte da reação de pozolânica.

As menores diferenças observadas entre as densidades no estado seco e no estado saturado dos concretos com metacaulim, em relação ao concreto de referência, podem estar associadas à redução do volume de vazios com a inclusão desta pozolana.

Quanto a aspectos reológicos e mecânicos, os concretos estudados podem ser classificados como de alto desempenho, por apresentar boas propriedades no estado fresco e endurecido.

A maior resistência à compressão do concreto de referência em relação aos concretos com metacaulim, na idade iniciais, pode ser creditada a lentidão da reação pozolânica do metacaulim, bem como a incapacidade do efeito microfiller do metacaulim em compensar a retirada de cimento dos concretos;

As melhorias na resistência à tração na flexão dos concretos com 5% e 15% de metacaulim, em relação ao concreto sem substituição, foram de 10,9% e 28,8%, respectivamente. Esses aumentos foram superiores aos obtidos, na idade de 28 dias, para a resistência à compressão dos concretos, evidenciando a importância dessa pozolana no desenvolvimento da resistência à tração na flexão.

O módulo de elasticidade dos concretos aos 28 dias idade não apresentou diferença significativa. Para a idade de 91 dias verificou-se que à medida que se eleva o teor de substituição de cimento Portland por metacaulim, há um acréscimo no módulo de elasticidade estático. Esta melhoria em idade mais avançada pode estar relacionada a densificação da zona de transição, como resultado da interação química entre o hidróxido de cálcio formado na hidratação cimento e a pozolana estudada.

Os resultados indicaram que o módulo de elasticidade estático dos concretos com metacaulim é mais influenciado pela reação pozolânica do que pelo efeito filler, pois as melhorias observadas nesta propriedade ocorreram com a evolução da hidratação dos concretos.

Embora a literatura cite que a inclusão de pozolanas altamente reativas tal como o metacaulim melhora significativamente a resistência à abrasão do concreto, verificou-se que para os teores de substituição de cimento por metacaulim estudados, a inclusão desta pozolana nos concretos não promoveu grandes variações no desgaste por abrasão dos concretos. Esta diferença no comportamento esperado com a inclusão do metacaulim nos concretos pode estar relacionada com a dureza dos compostos formados com a reação pozolânica e com a idade adotada na avaliação desta propriedade.

A redução da absorção de água dos concretos esta associada ao efeito filler do metacaulim, que ocasionou à formação de uma matriz cimentícia mais densa e homogênea, com a menor quantidade de poros interconectados. A alta atividade pozolânica do metacaulim com o cimento Portland CPV também podem ter contribuído para a redução da absorção de água dos concretos. A redução dos coeficientes de capilaridade e da absorção de água por imersão dos concretos indica que o uso do metacaulim é imprescindível quando o objetivo for a obtenção de concretos com menor porosidade e permeabilidade à água e, conseqüentemente, mais resistente a penetração de fluidos agressivos.

Constatou-se que a substituição de cimento por metacaulim promoveu para os concretos uma microestrutura compacta e homogênea. Na comparação da zona de transição do concreto de referência e com as dos concretos com metacaulim observou-se que a morfologia dos produtos de hidratação apresentou semelhanças. No entanto, as propriedades físicas, mecânicas e de durabilidade dos concretos diferiram.

De um modo geral, a baixa relação água/aglomerante adotada nos traços foi o principal motivo da semelhança física da estrutura dos concretos. Quanto às mudanças químicas e mineralógicas observadas na microestrutura dos concretos com metacaulim em relação ao concreto de referência, essas estão diretamente relacionadas com a atividade pozolânica do metacaulim, que ocasionou a formação de novas fases hidratadas, com poder aglomerante, que aliadas ao efeito filler de preenchimento, foram responsáveis pelas melhorias no desempenho mecânico e na durabilidade dos concretos com a inclusão do metacaulim.

A técnica de DRX não foi uma técnica muito adequada para a avaliação do consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica do cimento com metacaulim, uma vez que, a grande heterogeneidade do concreto faz com que as fases quartzo e calcita, abundantes na composição mineralógica das britas calcárias e de gnaiss, mascarem a detecção das fases hidratadas, como a portlandita e os aluminossilicatos de cálcio hidratados. Em relação técnica de FTIR, os resultados evidenciaram que esta técnica é uma ótima ferramenta que pode ser adotada na identificação de fases hidratadas do concreto e na avaliação semiquantitativa de compostos presentes na sua microestrutura.

As análises térmicas e de FTIR dos concretos mostraram que para a mesma relação água/aglomerante, o teor de hidróxido de cálcio dos concretos reduziu com o aumento do teor de metacaulim nas misturas, sendo este comportamento um dos responsáveis pelas melhorias observadas no desempenho mecânico dos concretos fabricados com metacaulim em relação ao concreto de referência.

Em relação à análise de porosimetria por intrusão de mercúrio, os resultados demonstraram que metacaulim transforma matriz do concreto contendo poros capilares grandes em um sistema com poros substancialmente menores. As misturas com 5 e 15% de metacaulim apresentaram menores porosidades, estando as mesmas localizadas em sua maioria na faixa de mesoporos. Foi observado para a mistura com 15% de substituição de cimento por metacaulim o maior refinamento dos poros ao longo do tempo.

A redução da porosidade e do diâmetro médio dos poros dos concretos com a evolução da hidratação e com a elevação do teor de substituição de cimento por metacaulim proporcionaram o refinamento da estrutura dos poros dos concretos, que por sua vez, contribuiu para a densificação da microestrutura, corroborando para as melhorias observadas nas propriedades físicas e microestruturais dos concretos.

A freqüência de poros dos concretos produzidos nesta pesquisa está localizada, quase que totalmente, na faixa de mesoporos ($0,002 \mu\text{m} < \emptyset < 0,05 \mu\text{m}$), apresentando pouca freqüência nas faixas de macroporos ($\emptyset > 0,05 \mu\text{m}$), fator importante na durabilidade e desempenho mecânico dos concretos. Para a idade de 28 dias, verificou-se que os concretos apresentaram o diâmetro limite localizado na faixa de macroporos ($\emptyset > 0,05 \mu\text{m}$), e para a idade de 91 dias na faixa de mesoporos ($0,002 \mu\text{m} < \emptyset < 0,05 \mu\text{m}$). Em relação ao diâmetro característico dos concretos os mesmos encontram-se localizados na faixa de mesoporos ($0,002 \mu\text{m} < \emptyset < 0,05 \mu\text{m}$).

O concreto CCM15% apresentou menor valor de diâmetro limite e de diâmetro característico em relação aos concretos CCM0% e CCM5%, evidenciando a maior eficiência do teor de substituição de 15% do cimento por metacaulim no efeito físico (refinamento dos poros) e químico (reação pozolânica) no concreto.

Os resultados do teste de porosimetria por intrusão de mercúrio demonstraram que para os concretos analisados, os poros do tipo ink-bottle representaram entre 51 a 67 % da porosidade total. A maior quantidade destes poros indica maior durabilidade para os concretos.

A redução da absorção de água por capilaridade observada nos concretos com metacaulim pode ser atribuída a influência dessa adição mineral nas propriedades de transporte dos fluidos que contribuiu para a formação de um maior volume de mesoporos com decréscimo no volume de macroporos.

O programa Quantikov pode ser uma ferramenta útil na reconstituição de traços de testemunhos de concretos retirados de estruturas, uma vez que, o analisador de imagem Quantikov permite determinar, a nível macro, o teor de argamassa em relação ao agregado graúdo, a distribuição do tamanho de diâmetros e a dimensão máxima da brita utilizada no traço. Dessa forma, pode-se obter informações de estruturas de concreto mesmo quando não se dispõe da proporção dos seus constituintes.

Em síntese, acredita-se que os resultados obtidos neste trabalho possam fornecer informações para viabilização do uso do metacaulim no concreto, tornando-se, deste modo, este trabalho importante sob vários aspectos. Em primeiro lugar, por proporcionar ao meio técnico um estudo abrangente que avalia influência do metacaulim nas propriedades químicas, físicas, mecânicas e microestruturais do concreto. Em segundo lugar, ratificar alguns comportamentos obtidos nos estudos realizados no Brasil, com concretos especiais fabricados com pozolanas. Por último, pelo fato deste trabalho se constituir, em nível nacional, num dos primeiros trabalhos em que se procura, através de estudo sistematizado, relacionar as propriedades mecânicas do concreto com metacaulim com as suas características microestruturais, visto que é muito reduzido o número de publicações sobre esta adição mineral no Brasil, em relação ao exterior.

7 CONTRIBUIÇÕES ESPECÍFICAS DESTE TRABALHO

Elaboração de um estudo abrangente sobre o comportamento físico e microestrutural de concretos produzidos com metacaulim.

Estabelecimento de correlações entre propriedades físicas e microestruturais em concretos fabricados com metacaulim.

Determinação de parâmetros macro e microestruturais de concretos através das análises esteriológicas (fração volumétrica, fator de forma, etc.), FTIR (relação entre bandas de fases), porosimetria por intrusão de mercúrio (diâmetro limite, diâmetro característico e volume de poros inkbottle).

Análise do refinamento de poros (efeito filler) dos concretos pelo metacaulim pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Avaliação da atividade pozolânica do metacaulim em concretos através das técnicas de FTIR, TG e DTA.

Ratificação da não influência de teores de até 15% de substituição de cimento por metacaulim na redução do pH do concreto, a ponto de ocasionar fenômenos de corrosão de armadura.

Aplicação das ferramentas da estruturologia na avaliação da macroestrutura de concretos.

8 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

Alguns aspectos não foram contemplados nesta pesquisa, sendo necessários estudos complementares, tais como:

- Avaliação da influência do metacaulim nas propriedades térmicas do concreto;
- Realização de estudos que avaliem a influência do teor de metacaulim na incorporação de ar em concretos;
- Avaliação da influência do metacaulim em concretos para blindagem;
- Avaliação do desgaste por abrasão dos concretos com metacaulim quando submetidos a maiores graus de solicitação (aumento do percurso ou da granulometria do abrasivo);
- Realização de estudos mais específicos com relação à durabilidade dos concretos fabricados com metacaulim.
- Realização do estudo proposto nesta tese em concretos com relação água/aglomerante mais elevada e com menor consumo de cimento.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AÏCTIN, P. C. **Concreto de alto desempenho**. 1^a ed. São Paulo: PINI, 1994. 667 p. 2000.
2. AÏCTIN, P. C.; ALBINGER, J. M. Les bétons a hautes performances – experiences nord-americaine et française. **Annales de L’Institut Technique du Batiment et des Travaux Publics**, n. 473, Paris, série Beton 263, p. 151-191, mar-abr. 1989.
3. AÏCTIN, P. C.; NEVILLE, A. High performance concrete demystified. **Concrete International**, v. 15, n.1, p. 21-26, jan. 1993.
4. ALEXANDER, M. G. et al. Properties of paste-rock interfaces and their influence on composite behavior. **Materials and Structures**, Cachan Cedex, vol. 28, p. 497-506, 1995.
5. ALFES, C. Modulus of elasticity and drying shrinkage of high-strength concrete containing silica fume. In: MALHOTRA, V. M. (ed) INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 4th, Instanbu, 1992. **Proceedings...** Detroit: **American Concrete Institute**, 1993, 2v. v. 2, p. 1651-1671. (SP-132).
6. AMBROISE, J.; MAXIMILIEN, S. ; PERA, J. Properties of metakaolin blended cements. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, n. 4, p. 161-168, 1994.
7. AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PÉRA, J. Pozzolanic behavior of thermally activated kaolim. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, 4., 1992, Instanbul, Turkey. **Proceedings...** Detroit: **American Concrete Institute**, 1993. V2, p 731-748 (ACI Special publication, 132).
8. AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Committee 226. Silica fume in concrete. **ACI Material Journal**, Detroit, v. 84, n. 2, p. 158-166, mar/apr. 1987.

9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C 215 – Standard Test Method for Fundamental Transverse, Longitudinal, and Torsional Frequencies of Concrete Specimens. Philadelphia, 1991.
10. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C 618 – Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete. Philadelphia, 1991.
11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM E 632 – Standard Practice for Developing Accelerated Tests to Aid Prediction of the Service Life of Building Components and Materials. Philadelphia, 1996.
12. ANDRADE M. C. Imageamento Microscópico. Belo Horizonte: Departamento de Ciência da Computação do Instituto de Ciências Exatas da UFMG, 1993. (Dissertação, Mestrado em Ciência da Computação).
13. ANDRIOLO, F. R. Construções de concreto: manual de práticas para controle e execução. São Paulo: PINI, 1984.
14. ASBRIDGE, A. H.; PAGE, C.L.; PAGE, M. M. Effects of metakaolin, water/binder ration and interfacial transition zones on the microhardness of cement mortars. **Cement and Concrete Research**. v. 32, p. 1365-1369, 2002.
15. AQUINO, W.; LANGE, D. A.; OLEK, J. The Influence of Metakaolin and Sílica on the Chemistry of Alkali-silica reaction products. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, p. 485 - 493, 2001.
16. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10520 – Apresentação de citações em Documentos. Rio de Janeiro, 2002.
17. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 11560 – Água destinada ao amassamento do concreto para estruturas classe I, em centrais nucleoeletricas – Qualidade e controle. Rio de Janeiro, 1990, 2 p.

18. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 11580 – Cimento Portland – Determinação da água da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 1991, 3 p.
19. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 11581 – Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 1991, 3 p.
20. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 12653 – Materiais pozolânicos – Especificação. Rio de Janeiro, 1992.
21. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 1472 – Informação e Documentação – Trabalhos acadêmicos – Apresentação. Rio de Janeiro, 2001.
22. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5733 – Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.
23. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5738 – Confeção e cura de corpos-de-prova de concreto cilíndricos ou prismáticos. Rio de Janeiro, 1994.
24. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5739 – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto. Rio de Janeiro, 2007.
25. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5751 – Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica – Índice de atividade com cal. Rio de Janeiro, 1992.
26. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5752 – Pozolanas – Determinação do índice atividade pozolânica com cimento Portland. Rio de Janeiro, 1992.
27. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 6023 – Informação e documentação – Referências – Elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

28. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 6027 – Sumário. Rio de Janeiro, 2003.
29. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 6118 – Projeto de Estruturas de Concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 2003, 170 p.
30. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 6747 – Cimento Portland e outros materiais em pó. Rio de Janeiro, 1984.
31. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7211 – Agregados para concreto. Rio de Janeiro. 1987, 5 p.
32. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7214 – Areia Normal para ensaio de cimento. Rio de Janeiro, 1979.
33. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1992, 8 p.
34. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7217 – Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 1987.
35. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7218 – Agregados – Determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis. Rio de Janeiro, 1987.
36. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7220 – Agregados – Determinação das impurezas orgânicas húmicas em agregado miúdo. Rio de Janeiro, 1987.
37. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7221 – Agregados – ensaio de qualidade de agregado miúdo. Rio de Janeiro, 1987.
38. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7222 – Argamassas e concreto – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 1994.

39. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 8522 – Determinação de deformação estática e diagrama – Tensão-Deformação. Rio de Janeiro, 1984.
40. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 9776 – Agregados – Determinação da massa específica do agregado miúdo por meio do frasco de Chapman. Rio de Janeiro, 1986.
41. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 9778 – Argamassas e concretos endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 1986.
42. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 9833 – Concreto fresco – Determinação da massa específica e do teor de ar pelo método gravimétrico. Rio de Janeiro, 1987.
43. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 9935 – Agregados – Terminologia. Rio de Janeiro, 1987.
44. BAI, J.; WILD, S. Investigation of the temperature change and heat evolution of mortar incorporation PFA and metakaolin. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, n. 2, p 201-209, 2002.
45. BARATA, M. S. Concreto de alto desempenho no estado do Pará: Estudo de viabilidade técnica e econômica de produção do CAD com materiais disponíveis em Belém, através do emprego de adição de sílica ativa e metacaulim. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, 1998. 153p. (Dissertação: Mestrado em Engenharia Civil).
46. BARATA, M. S.; MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. In: **ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO (ANTAC)**, Porto Alegre, v. 2, n. 1, p. 69-78, mar. 2002.

47. BARNES, B. D., DIAMOND, S. DOLCH, W. L. The contact zone between portland cement paste and glass "aggregate" surfaces. **Cement and Concrete Research**, Tarrytown, vol. 8, n. 2, p. 233-44, 1978.
48. BARNES, B. D., DIAMOND, S. DOLCH, W. L. Micromorphology of the interfacial zone around aggregates in portland cement mortar. **J. Am. Ceram. Soc.**, Westerville, Tarrytown, vol. 62, n. 1-2, p. 21-24, jan-fev. 1979.
49. BARNETT, S. J.; MACPHEE D. E.; LACHOWSKI E.E.; GRAMMOND N. J. XRD, EDX and IR Analysis of Solid Solutions Between Thaumasite and Ettringite. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 719-730, 2002.
50. BASHEER, P. A. M.; McCABE, C. C.; LONG, A. E. The influence of metakaolin on properties of fresh and hardened concrete. In: INFRASTRUTURE REGERATION AND REHABILITATION IMPROVING THE QUALITY OF LIFE THROUGH BETTER CONSTRUCTION: Vision for the next millenium. **Proceedings...**Sheffield: R. N. Swany, 1999.
51. BASTOS, P.K.X. Retração e desenvolvimento de propriedades mecânicas de argamassas mistas de revestimento. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001. 172p. (Tese: Doutorado em Engenharia).
52. BATTAGIN, A, F. Características das escórias e pozolanas aos cimentos Portland brasileiro. In: 4^o CURSO DE APERFEIÇOAMENTO DE TECNOLOGIA DO CONCRETO, ABCP, 1987, São Paulo, p 1-55.
53. BUIL, M.; OLLIVIER, J.-P. Conception des bétons: la structure poreuse. *In*: chapitre3, *In*: J. BARON, J.-P. OLLIVIER (Eds.), **La durabilité des bétons**, Paris: Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1992. p. 57-106.
54. BRETON, D. et al. Contribution to the formation mechanism of the transition zone between rock-cement paste. **Cement and Concrete Research**, Tarrytown, vol. 23, n. 2, p. 335-46, 1993.

55. BROOKS, J. J.; MEGAT JOHARI, M. A.; MAZLOMM, M. Effect of admixture on the setting time of high-strength concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, p. 293-301, 2000.
56. CALDARONE, M. A. GRUBER, K. A. High-reactivity metakaolin- a mineral admixture for high-performance concrete. In: CONCRETE UNDER SEVERE CONDITIONS, 1995, Sapporo, Japan. **Proceedings...** London: eds K. SAKAI, N. BANTHIA, and O. E. GJORV E.& F.N. SPON, 1995, V.1, P1015-1024.
57. CALDARONE, M. A. GRUBER, K. A.; BURG, R. G. High-reactivity Metakaolin: A new Generation Mineral Admixture. **Concrete International**, v. 16, n. 11, p. 37-40, Nov. 1994.
58. CHRISTODOULOU, G. A. A comparative study of the effects of silica fume, metakaolin and pfa on the air content of fresh concrete. In: **YOUNG RESEARCHERS FORUM. SCI CONSTRUCTION MATERIALS GROUP**. Londres: Society of Chemical Industries, 2000.
59. COHEN, M. D.; OLEK, J. DOLCH, W. L. Effects of the form of silica fume on plastic shirinkage cracking of Portland cement paste. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE. Supplementary papers, 1989, **Proceedings...** Trondheim, Norway: 3^o CANMET/American Concrete Institute, 431-443.
60. COLEMAN, N. J.; PAGE, C. L. Aspects of the solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 147-154, 1997.
61. COLLINS, F.G., SANJAYAN, J.G. Cracking tendency of alkali-activated slag concrete subjected to restrained shrinkage. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n.5, 2000a, p.791-798.
62. COLLEPARDI, M. Superplasticizers and air entraining agents: state of the art and future needs. In: V. MOHAN MALHOTRA SYMPOSIUM ON CONCRETE TECHNOLOGY: PAST, PRESENT, AND FUTURE, 1993, Berkeley, California.

- Papers...** Detroit: **American Concrete Institute**, 1994, p. 399-416, (ACI Special Publication, 144).
63. COOK, D. J. Calcined clay, shale and other soils. In: SWAMY, R. N. (ed). **Cement Replacement Materials. Concrete Technology and Design**; v. 3, London, Surrey University Press, 1986.
64. CORDEIRO, G. C.; DÉSIR, J. M. Estudo da potencialidade de metacaulim para utilização em concreto de alto desempenho, agosto, 2001. In: REUNIÃO ANUAL DO IBRACON, 43, 2001. Anais..., Foz do Iguaçu, Brasil: IBRACON, CD-Room.
65. COSTA, R.M. Estudo da Durabilidade das Estruturas de Concreto Armado. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1999. 224p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Estruturas).
66. CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. 2^a ed. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. 511p.
67. CURCIO, F.; DeANGELIS, B.A.; PAGLIOLICO, S. Metakaolin as a Pozzolan Microfiller for High-Performance Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 6, p. 803-809, 1998.
68. DAL MOLIN, D. C. C. Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adição de sílica ativa. São Paulo: Escola politécnica da Universidade de São Paulo, 1995. 286p (Tese: Doutorado em Engenharia Civil).
69. DAL MOLIN, D. C. C.; WOLF, J. Viabilidade técnico-econômica da utilização de concreto de alta resistência em edifícios altos. In: **ENCONTRO NACIONAL DA CONSTRUÇÃO**, 10^o Gramado, 1990. **Anais...** Porto Alegre: SERGS. P. 853-863.
70. DAVIES, T. W. Density reduction of kaolinite by flas heating. **Chemical Engineering Research and Design**. v.63, n. 2, p. 82-88, 1985.

71. DELVASTO, R. M. de G.; MORALES, R. T. Una nueva puzolana para materiales cementícios de elevadas prestaciones. *Materiales de construccion*, v. 50, n.260, oct-dec. 2000, p. 5-13.
72. DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). *Caulim - Balanço Mineral Brasileiro*. Brasília: 2001,13p.
73. DIAMOND, S. Cement paste microstructure – an overview at several levels. In: CONFERENCE ON HYDRAULIC CEMENT PASTES: THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES, 1976, Slough, U.K. Proceedings...Slough: **Cement and Concrete Association**, 1976, p. 2-31.
74. FERREIRA, A. A. Concreto de alto desempenho com adição de cinza de casca de arroz: avaliação de propriedades relacionadas com a durabilidade. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, 1999. 152p. (Dissertação: Mestrado em Engenharia Civil).
75. FRANCO, R. R. *Manual de Mineralogia*. 16 ed. v. 1 e 2. Rio de Janeiro: Editora AO LIVRO TÉCNICO S.A, 1969. 642 p.
76. FRÍAS, M.; CABRERA, J. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 561-569, 2000.
77. FRÍAS, M.; CABRERA, J. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p 519-527, 2001.
78. FRÍAS, M.; ROJAS, M. I. S.; CABRERA, J. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 209-216, 2000.
79. GLEIZE, P. J. P.; CYR M.; ESCADEILLAS, G. Effects of Metakaolin on Autogenous Shrinkage of Cements Pastes. **Cement & Concrete Research**. v. 29, p. 80-87, 2007.

80. GRIM, R. E. Applied clay mineralogy. New York: McGraw-Hill BOOK COMPANY, INC., 1962.
81. GUMIERI, A. G. Estudo da Viabilidade Técnica da Utilização de Escória de Aciaria do Processo LD como Adição em Cimentos. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, 2002. 226p. (Tese: Doutorado em Engenharia Civil).
82. GUPTA, S.; RAO, A. V. P. Production of clay pozzolana by fluidized bed technique. Trans. **Indian Ceramic Society**, n. 37, p. 165-171, 1978.
83. HÄKKINEN, T. The microstructure of high strength blast furnace slag concrete. **Nordic Concrete Research**, n. 11, p. 67-82, 1992.
84. HE, C.; OSBAECK, B.; MARKOVICKY, E. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 1691-1702, 1995.
85. HELENE, P. R. L. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. São Paulo, 1993, 231 p. Tese (livre Docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
86. HELENE, P. R. L.; MEDEIROS, M. H. F. Estudo da Influência do metacaulim HP como adição de alta eficiência em concretos de cimento Portland. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Maio, 2004. 66 p.
87. HELENE, P. R. L.; TERZIAN, P. Manual de dosagem e controle do concreto. São Paulo: PINI, 1993.
88. INDIAN STANDARDS INSTITUTION (IS). Specification for burnt clay pozzolan. IS 1344, New Delhi, 1968.
89. ISAIA, G. C. Efeito de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: Um estudo com vistas a corrosão das armaduras. São Paulo: Escola politécnica da Universidade de São Paulo, 1995. 280p (Tese: Doutorado em Engenharia Civil).

90. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY . (IUPAC). Compendium of chemical terminology. online version, corresponds to the second edition (1997), compiled by Alan D. McNaught and Andrew Wilkinson. Disponível na Internet (acessado em 10 de outubro de 2007) www.iupac.org/publications/compendium/.
91. KHATIB, J. M. ; WILD, S. Pore size distribution of metakaolin paste. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 10, p. 1545-1553, 1996.
92. KHAYAT, K. H. AİTCIN, P. C. Silica fume in concrete – An overview. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, 4.; 1992, Istanbul, Turkey. **Proceedings...** Detroit: American Concrete Institute, 1993. v. 2, p. 835-872 (ACI Special Publication, 132).
93. KIHARA, Y.; ZAMPIERI, V. A. Microscopia Eletrônica de Varredura: perspectivas e potencialidades no aprimoramento da qualidade dos cimento nacionais. In: 38ª REUNIÃO DE TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, ago. 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1988. 26 p.
94. KOSTUCH, J. A.; WALTERS, G. V.; JONES, T. R. High Performance Concrete Incorporating Metakaolin – a review. **Concrete 2000**. University of Dundee: Sep.,1993, p. 1799-1811.
95. LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL, LNEC E 393 – Betões – Determinação da absorção de água por capilaridade, 1990.
96. LARBI, J. A. Microstructure of the interfacial zone around aggregate particles in concrete. **Heron**, Delft (The Netherlands), vol. 38, n. 1, 69 p., 1993.
97. LEA, F. M. The Chemistry of Cement and Concrete. 3.ed. London: Chemical Publishing Company, Inc. 1971. p 1-10.
98. LONGUET, P.; BURGLEN, L. M., ZELWER, A. La phase liquide du ciment hydraté. **Revue du Matériaux de Construction**, Paris, n. 767, p. 34-41, 1973.

99. MA, B.; GAO, X.; BYARS, E. A.; ZHOU Q. Thaumaside Formation in a Tunnel of Bapanxia Dam in Western China. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 716-722, 2006.
100. MALHOTRA, H. L. Cement and Concrete Admixture for Hight-performance Concrete: ASTM and ACI specifications and standards. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGHT-PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, jun. 1996, Florianópolis. **Proceedings...** Florianópolis: UFSC, EPUSP, UFRGS, 1996. p. 599-605.
101. MASSAZZA, F.; COSTA, U. Aspetti dell'attività pozzolanica e proprietà dei cement pozzolanici. **Il Cemento**, Roma, n. 3, 1979.
102. MEHTA, P. K. Pozolanic and cementitious by-products in concrete – Another look. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, 1989. **Proceedings...**Trondheim, Norway: 3^o CANMET/ American Concrete Institute, v. 1, 1989, p. 1-43.
103. MEHTA, P.K.; MALHOTRA, V. M. Pozzolanica and cementitious materials. *Advances Concrete Technology*, v. 1, Gordon and Breach Publishers, 1996, 191p.
104. MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. 1.ed. São Paulo: PINI, 1994. 581p.
105. MITCHELL, D. R. G.; HINCZAK, I.; DAY R. A. Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p. 1537-1584, 1998.
106. MITCHELL, J. K. Fundamentals of soil behavior. Berkeley: University of California. Inc: John Wiley & Sons, 1976. 420 p.
107. MONTE, M. B. M; PAIVA, P. R. P; TRIGUEIRO, F. E. Técnicas Alternativas para Modificação do Caulim. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Série Rochas e Minerais Industriais, Vol 8, 2003. 50p.

108. MONTEIRO, P.J.M. Microstructure of concrete and its influence on the mechanical properties. Berkeley: University of California, 1985, 153 p. (Thesis: Doctor of Philosophy in Civil Engineering).
109. MURAT, M. Hydratation reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I – Preliminary investigation on metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 13, p. 259-266, 1983.
110. MURAT, M.; COMEL, C. Hydratation reaction and hardening of calcined clays and related minerals. III – Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite. **Cement and Concrete Research**. v13, p. 631-637, 1983.
111. NETO, A. A. M. Estudo da Retração em Argamassa com Cimento de Escória Ativada. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002. 161p. (Dissertação: Mestrado em Engenharia).
112. NEVILLE, A. M. Propriedades do Concreto. 2.ed. São Paulo: PINI, 1997. 828p.
113. OLIVEIRA, D. F.; SWARNAKAR, R.; MORAIS, C. R. da S.; FERREIRA, H. C. Cinética da reação metacaulinita e hidróxido de cálcio. Inc: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 35, 1995. Anais... São Paulo, 1995, p. 190-195.
114. OLLIVER, J. P., GRANDET, J. Processus de formation de l'auréole de transition. In: COL. INT.,1982, Toulouse. **Proceedings...** Toulouse: Liaison pâtes de ciment matériaux associés, 1982. p. A-14 a A-22.
115. ORIOL, M. PÉRA, J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 2, p. 265-270, 1995.
116. PINTO, L. C. M. Q Quantkov⁹²⁻⁹⁹ – Um analisador microestrutural para o ambiente Windows. São Paulo: IPEN/USP, 1996. (Tese de doutorado).

117. POON, C. S.; LAM, L.; KOU, S. C.; WONG, Y. L.; WONG, R. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. **Cement Concrete Research**, v. 31, n. 9, p. 1301-1306, 2001.
118. POON, C.; AZHAR, S.; ANSON, M.; WONG, Y. Performance of metakaolin concrete at elevated temperatures. **Cement & Concrete Composites**, n. 25, p. 83-89, Oct. 2001.
119. POWERS, T.C. The thermodynamics of volume change and creep. **Matériaux et Constructions**, v. 1, n. 6, p. 487-507, 1968.
120. QIAN, X.; LI, Z. The relationships between stress and strain for high-performance concrete with metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 11, p. 1607-1611, 2001.
121. QUAGLIANO, J.V.; VALLARINO, L.M. Química, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1985.
122. RADWAN, M. M.; HEIKAL, M. Hydration Characteristics of Aluminate Phase in Mixes Containing β -hemihydrate and Phosphogypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1601-1608, 2005.
123. RAMACHANDRAN, V. S. Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry. New York: Chemical Publishing Company, 1969. 308p.
124. RAO, G. A. Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1765-1770, 2003.
125. RIGO Da Silva, C. A. Desenvolvimento e Aplicação de uma Metodologia para Caracterização e Análise Estrutural de Concretos de Cimento Portland. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1998. 410 p. (Tese: Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

126. RODRIGUES, C. S. Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004. (Tese: Doutorado em Engenharia de Estruturas).
127. SAAD, M.; ANDRADE, W. P.; PAULON, V. A. Properties of mass concrete containing an active pozzolan made for clay. **Concrete International**, v. 4, n. 7; p. 59-65, 1982.
128. SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete. A review: **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 441-454, 2001.
129. SABIR, B. B.; WILD, S.; KHATIB, J. M. Strength development and workability of concrete blended with metakaolin and fly ash. In: INTERNATIONAL CONFERENCE HIGH-PERFORMANCE CONCRETE AND PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, 2, 1999. **Anais...** Gramado, Brasil: CANMET/ American Concrete Institute, 1999, CD-Room.
130. SAIKIA, N. J.; SENGUPTA, P.; GOGOI, P. K.; BORTHAKUR P. C. Cementitious Properties of Metakaolin-normal Portland Cement Mixture in the Presence of Petroleum Effluent Treatment Plant Sludge. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p 1717-1724, 2002.
131. SALVADOR, S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite a comparative study with soak-calcined products. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 1 p 102-112, 1995.
132. SAMPAIO, J.; COUTINHO, J. S.; SAMPAIO, M. N. Melhoria do desempenho de betões pelo metacaulino. In: **REUNIÃO ANUAL DO IBRACON**, 43, 2001. **Anais...**, Foz do Iguaçu, Brasil: IBRACON, agosto, 2001. CD-Room.
133. SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas, 2a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992. 3v.

134. SATO, N.M.N. Análise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concretos. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1998. 163p. (Tese: Doutorado em Engenharia Civil).
135. SCANDIUZZI, L.; ANDRIOLO, F. R. Concreto e seus materiais: propriedades e ensaios. São Paulo: PINI, 1986.
136. SELLEVOLD, E. J.; NILSEN, T.; Condensed silica fume in concrete. In: MALHOTRA, V. M. Supplementary Cementing Materials for Concrete, Ottawa, Canadá: CANMET, 1987.
137. SILVEIRA, A. A. A utilização de cinza de casca de arroz com vistas a durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, 1996. 139p. (Dissertação: Mestrado em Engenharia Civil).
138. SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análises Instrumental. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
139. SOBRINHO, J. F. C. Pozolanas como material de construção: sua fabricação artificial em Urubupungá. São Paulo: Centrais elétricas, 1970.
140. SOUZA, P. S. L. Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, 2003. 203p. (Tese: Doutorado em Engenharia Civil).
141. SWAMY, R. N. High-strength concrete. Material properties and structural behavior. In: RUSSEL, H. G. (ed) High strength concrete. Detroit, **American Concrete Institute**, 1986, p. 119-146. (SP-87).
142. TALERO, R. Performance of Metakaolin and Portland Cements in Ettingite Formation as Determined by ASTM C 452-68: kinectic and morphological differences. **Cement and Concrete Research**, n. 35, p. 1269 -1284, 2005.

143. TAZAWA, E.; SATO, R.; SAKAI, E.; MIYAZAWA, S. Work of JCI committee on autogenous shrinkage. In: International RILEM workshop on shrinkage of concrete .Shrinkage 2000., Edited by V. Baroghel-Bouny and P.-C. Aïtcin. **Proceedings**. Paris, 2000, p. 21-40.
144. TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997. 459 p.
145. TAYLOR, H. F.; BURG, R. G. Low-coast, durable concrete. **Concrete Conctruction**. Apr., 1999.
146. TAYLOR, P. C.; LANGE, D. A. Understanding Materials. Science. **Concrete International**, v. 21, n. 8, p. 78, 1999.
147. TREZZA . M. A.; LAVAT A. E. Analysis of the System $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ by FT-IR Spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 869-872, 2001.
148. WILD, S.; KHATIB, J. M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 137-146, 1997.
149. WILD, S.; KHATIB, J. M.; CRAYTHORNE, M. J. Strength development of mortar containing metakaolin. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODERN BUILDING MATERIALS, STRUCTURES AND TECHNIQUES**, 5, MAY, 1997, Proceedings... Lituânia: Vilnius Gediminas Technical University, 1997, p. 58-63.
150. WILD, S.; KHATIB, J. M.; JONES, A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 10, p. 1537-1544, 1996.
151. WINSLOW, D. The pore system of coarse aggregates. In: KLIEGER, P., LAMOND, J. F. ASTM STP 169 C: Significance of tests and properties of concrete and concrete-marking materials. Philadelphia: **American Society of Testing and Materials**, 1994. cap. 38, p. 429-37.

152. XI, Y. and JENNINGS, H.M. Relationships between microstructure and creep and shrinkage of cement paste. **Materials science of concrete III**, Ed. Jan Skalny, 1989, pp. 37-69
153. WITTMANN, F.H. Creep and shrinkage mechanisms. *In*: Z.P. Bazant, F.H. Wittmann (Eds.), **Creep and Shrinkage in Concrete Structures**, Wiley, Chichester, 1982, p. 129-161.
154. YAMATO, T.; SOEDA, M.; EMOTO, Y. Effects of condensed silica fume on the corrosion of steel in concrete. *In*: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE**, 4.; 1992, Istanbul, Turkey. **Proceedings...** Detroit: American Concrete Institute, 1993. v. 1, p. 549-567 (ACI Special Publication, 132).
155. YE, G. Experimental Study & Numerical Simulation of the Development of the Microstructure and Permeability of Cementitious Materials. 1.ed. Netherlands: Delft University Press Science, 2003. 179 p.
156. YOUNG, J.F. Physical mechanisms and their mathematical descriptions. *In*: Z.P. Bazant (Ed.), **Mathematical Modelling of Creep and Shrinkage of Concrete**, Wiley, Chichester, 1988, p. 63-98.
157. ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. São Paulo: Instituto de Geociências da USP, 1989. 191p. (Dissertação: Mestrado em Mineralogia e Petrologia).
158. ZHANG, M. H.; MALHOTRA, V. M. Characteristics of thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 8, p 1713-1725, jul. 1995.
159. ZHANG, M.; GJORV, O. Effect of silica fume on cement hydration in low porosity cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 21, p. 800-808, 1991.

160. ZIMBELMANN, R. A contribution to the problem of cement-aggregate bond.
Cement and Concrete Research, Tarrytown, vol. 15, n. 5, p. 801-805, 1985.