UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas

Tese de Doutorado

"Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno."

Autor: Aldo Giuntini de Magalhães
Orientador: Prof. José Marcio Fonseca Calixto, PhD
Co-orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos, PhD

Dezembro/2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ESTRUTURAS

"CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE MACRO E MICROESTRUTURAL DE CONCRETOS FABRICADOS COM CIMENTOS CONTENDO ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO"

Aldo Giuntini de Magalhães

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Doutor em Engenharia de Estruturas".

Comissão Examinadora:

_____
Prof. José Marcio Fonseca Calixto, PhD
DEES - UFMG (Orientador)

_____
Prof. Wander Luiz Vasconcelos, PhD
DEMET - UFMG (Co-orientador)

_____
Prof. Ney Amorim Silva, D. Sc.
DEES - UFMG

_____
Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão, PhD
DEMIN - UFMG

_____
Prof.ª Maria Teresa Paulino Aguilar, D.Sc.
DEMC - UFMG

_____
Prof. Ivan Ramalho de Almeida, D.Sc.
UFF

_____
Prof. João Luiz Calmon Nogueira da Gama, D.Sc.
UFES

Belo Horizonte, 19 de dezembro de 2007

Dedico este trabalho aos meus pais, José Horta e Carla, e aos meus avôs, Leonetto e Clara.

AGRADECIMENTOS

Ao longo desses anos em que me dediquei à elaboração dessa tese de doutorado contei com o apoio de inúmeras pessoas. Nesse momento gostaria de deixar registrado meu profundo sentimento de gratidão a todas elas.

Ao Prof. José Marcio Fonseca Calixto, meu orientador, e ao Prof. Wander Luiz Vasconcelos, meu co-orientador, pela amizade, paciência e valorosos ensinamentos. Foram sem dúvida os melhores companheiros que poderia ter escolhido para me acompanhar nessa jornada.

Aos alunos de iniciação científica, Prescila Moreira Barbosa e Felipe Augusto Campos Canesso, pelo empenho e pela amizade. Esse trabalho só foi possível graças à participação de ambos. Também gostaria de agradecer a aluna de engenharia química Natália Lopes, pela inestimável contribuição na organização dos dados de diversos ensaios.

À LAFARGE, pela doação dos materiais utilizados nessa pesquisa e pelo auxílio na realização de diversos ensaios. Cabe aqui um agradecimento especial ao Eng. Esdras de Poty França, um profundo conhecedor da tecnologia do concreto, que com sua experiência e jovialidade sempre incentivou minhas pesquisas.

Ao Prof. Abdias Magalhães Gomes, que sempre se mostrou disposto a colaborar nos momentos de necessidade. Sem seu apoio muitos dos ensaios realizados não teriam sido possíveis.

Ao Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão pelos ensinamentos e bons conselhos dados ao longo da elaboração da tese.

Ao Prof. Walter de Brito, do CDTN, que com sua larga experiência muito me auxiliou nas análises de espectroscopia de raios X contidas no trabalho.

Ao James Vieira Alves e a Sônia Pinto Prates, também do CDTN, que gentilmente me auxiliaram na confecção e na análise das lâminas delgadas.

Ao professor Evandro Moraes da Gama e ao laboratorista Cleber Flor Eustáquio do laboratório de tecnologia de rochas e ao laboratorista Alberto Afonso Lúcio do laboratório de tratamento de minérios, pelo apoio dado na preparação das amostras.

Aos professores e técnicos dos laboratórios de microscopia eletrônica, espectroscopia de raios X, hidrometalurgia e análises químicas da EEUFMG. Em especial à Patrícia Mara Trigueiro de Azevedo, a Andréia Bicalho Henriques, a Ilda de Sousa Batista e a Engª. Claudia Lima Caldeira.

Ao Geraldo Evaristo Silva do laboratório de análise estrutural e ao Paulo Antônio de Pádua do Laboratório de materiais cerâmicos que muito me auxiliaram ao longo desse trabalho.

Aos professores do departamento de Engenharia de Materiais de Construção pela amizade, confiança e auxílio. Meu agradecimento especial a Profª. Maria Teresa Paulino Aguilar com quem pude compartilhar bons momentos de reflexões.

Às secretárias do departamento de Engenharia de Estruturas da UFMG, Maria Inês Miranda de Souza, Patrícia Aparecida da Silva, Lucíola Maria Canêdo Alves, Iracema Alves Torres, Fátima Aparecida de Carvalho e Renata Francisca Reis, pela atenção, gentileza e incentivo constante que me dedicaram.

A FAPEMIG, ao CNPQ e a CAPES pelo apoio financeiro.

Finalmente, a todos que de uma maneira ou de outra, contribuíram para que este objetivo fosse alcançado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS..... xi
LISTA DE TABELAS..... xxi
LISTA DE SÍMBOLOS..... xxv
RESUMO..... xxix
ABSTRACT..... xxx
1. INTRODUÇÃO..... 1
1.1 Justificativa..... 4
1.2 Objetivo..... 6
1.3 Estrutura do Trabalho..... 7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 9
2.1 A Correlação Entre Variáveis Microscópicas e Macroscópicas do Concreto..... 9
2.1.1 Aspectos Relacionados com o Processamento do Concreto..... 10
2.1.2 Aspectos Relacionados com a Estrutura do Concreto..... 11
2.1.3 Aspectos Relacionados com as Propriedades do Concreto..... 11
2.1.4 Aspectos Relacionados com o Desempenho do Concreto..... 12
2.2 Agregados..... 13
2.2.1 Definição..... 13
2.2.2 Classificação Quanto à Natureza..... 14
2.2.3 Classificação Quanto a Origem Mineralógica..... 14
2.2.4 Classificação Quanto as Dimensões..... 20
2.2.5 Classificação Quanto a Forma e Textura das Partículas..... 21
2.2.6 Classificação Quanto ao Peso..... 22
2.2.7 Influência das Características dos Agregados nas Propriedades do Concreto..... 23
2.3 O Cimento Portland..... 30
2.3.1 Resumo Histórico..... 30
2.3.2 Fabricação do cimento Portland..... 36
Moagem..... 37
Dosagem da Mistura Crua..... 37

Homogeneização da Mistura Crua..... 38
Formação do Clínquer..... 39
Resfriamento..... 42
Adições Finais e Moagem do Clínquer..... 42
2.3.3 Propriedades das Principais Fases Mineralógicas do Cimento Portland..... 43
Silicato Tricálcico(C_3S)..... 43
Silicato Dicálcico (C_2S)..... 44
Fase Intersticial..... 45
a) Aluminato Tricálcico (C_3A)..... 46
b) Ferro Aluminato Tetracálcico(C_4AF)..... 47
Componentes Secundários..... 47
a) Cal Livre (CaO)..... 47
b) Periclásio..... 48
Componentes Alcalinos e Sulfatos..... 49
Outros Compostos..... 49
2.3.4 Hidratação do Cimento Portland..... 50
2.3.5 Classificação dos Cimentos..... 55
2.4 A Zona de Transição Interfacial Entre o Agregado e a Pasta de Cimento..... 59
2.5 O Efeito da Adição de Escória de Alto-Forno na Microestrutura do Concreto..... 64
3. METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DOS CONCRETOS E DE SEUS MATERIAIS CONSTITUINTES..... 74
3.1 Metodologia Experimental..... 74
3.1.1 Ensaios de Caracterização da Macroestrutura..... 77
Agregados..... 77
Aglomerantes..... 78
Concreto..... 79
Permeabilidade à Água do Concreto e a Durabilidade..... 79
3.1.2 Ensaios para Caracterização Microestrutural..... 82
Agregados..... 82

Aglomerantes e Seus Constituintes..... 85
Concreto..... 86
3.2 Técnicas de Caracterização e Análise dos Materiais..... 90
3.2.1 Espectroscopia Atômica de Raios X..... 90
Fluorescência de Raios X..... 92
Difração de Raios X..... 93
3.2.2 Análises Térmicas..... 95
Análise Termogravimétrica (TGA)..... 96
Análise Térmica Diferencial (DTA)..... 98
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 101
3.2.4 Adsorção de Nitrogênio (BET)..... 104
3.2.5 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP)..... 107
3.2.6 Picnometria..... 110
Picnometria de Mercúrio..... 110
Picnometria com Hélio..... 111
3.2.7 Granulometria a LASER..... 111
3.2.8 Lâminas Delgadas..... 112
3.3 Equipamentos e Instalações..... 112
4. CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DOS MATERIAIS CONSTITUINTES DOS CONCRETOS..... 113
4.1 Agregados..... 114
4.1.1 Agregado Graúdo..... 114
Procedência..... 114
Caracterização Químico-Mineralógica..... 114
a) Composição Química Qualitativa..... 114
b) Composição Química Quantitativa..... 115
c) Difração de Raios X..... 115
d) Lâminas Delgadas..... 117
Caracterização Física..... 120
4.1.2 Agregado Miúdo..... 122
Procedência..... 122
Caracterização Químico-Mineralógica..... 122

a) Composição Química Quantitativa..... 122
b) Difração de Raios X..... 123
Caracterização Física..... 125
4.2 Aglomerantes e Seus Constituintes..... 129
4.2.1 Clínquer Portland..... 129
Caracterização Químico-Mineralógica..... 130
a) Composição Química Quantitativa..... 130
b) Difração de Raios X..... 131
4.2.2 Gesso..... 132
Caracterização Químico-Mineralógica..... 132
a) Composição Química Quantitativa..... 132
b) Difração de Raios X..... 133
4.2.3 Calcário..... 134
Caracterização Químico-Mineralógica..... 134
a) Composição Química Quantitativa..... 134
b) Difração de Raios X..... 135
4.2.4 Escória Tipo 1..... 136
Caracterização Químico-Mineralógica..... 136
a) Composição Química Quantitativa..... 136
b) Difração de Raios X..... 137
4.2.5 Escória Tipo 2..... 139
Caracterização Químico-Mineralógica..... 139
a) Composição Química Quantitativa..... 139
b) Difração de Raios X..... 140
4.2.6 Cimento Portland..... 141
Caracterização Químico-Mineralógica..... 141
a) Composição Química Quantitativa..... 141
b) Difração de Raios X..... 143
Caracterização Física..... 146
4.3 Aditivo..... 147
Caracterização Física..... 147
4.3 Composição dos Diferentes Concretos Estudados..... 148

5. CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE MACRO E MICROESTRUTURAL DE CONCRETOS FABRICADOS COM CIMENTOS CONTENDO ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO..... 149

5.1 Caracterização e Análise da Macroestrutura do Concreto..... 150

5.1.1 Consistência do Concreto..... 150

5.1.2 Resistência à Compressão do Concreto..... 150

5.1.3 Módulo de Elasticidade Estático Secante..... 154

5.1.4 Coeficiente de Permeabilidade à Água..... 163

5.1.5 Densidade Aparente..... 166

5.2 Caracterização e Análise da Microestrutura do Concreto..... 168

5.2.1 Identificação das Fases Presentes..... 168

Análises Difratométricas de Raios X..... 168

Análises Térmicas..... 175

Análises Por Microscopia Eletrônica de Varredura..... 179

5.2.2 Caracterização e Análise da Estrutura de Vazios..... 185

Porosidade Total..... 185

Porosidade Aberta..... 190

Porosidade Fechada..... 191

Diâmetro Médio dos Poros..... 192

6. CONCLUSÕES..... 198

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 204

ANEXOS..... 215

Anexo A 216

Anexo B 226

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Ciclo de correlações entre parâmetros de processamento, estrutura propriedades e desempenho..... 10

Figura 2.2 Características dos Agregados x Propriedades do Concreto..... 13

Figura 2.3 (a) Vista do Panteón de Agripa em Roma (b) Foto do interior de sua cúpula..... 32

Figura 2.4 Foto do farol de Eddystone..... 32

Figura 2.5 Parlamento de Londres construído com cimento Portland de Aspdin..... 35

Figura 2.6 Curva da hidratação do C_3A na presença de sulfato de cálcio..... 51

Figura 2.7 Esquema da taxa de liberação de calor durante a hidratação dos silicatos..... 53

Figura 2.8 Modelos para a zona de transição..... 63

Figura 3.1 Esquema de um tubo de raios X..... 91

Figura 3.2 Difração de raios X em um cristal..... 94

Figura 3.3 Principais tipos de curvas de TGA..... 96

Figura 3.4 Componentes de uma termobalança..... 97

Figura 3.5 Comparação de curvas TGA e DTG..... 98

Figura 3.6 Representação esquemática do arranjo de um DTA..... 99

Figura 3.7 Esquema da análise térmica diferencial..... 99

Figura 3.8 Esquema de um termograma diferencial..... 100

Figura 3.9 Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra..... 102

Figura 4.1 Caracterização da fração gnáissica do agregado graúdo..... 116

Figura 4.2 Caracterização da fração quartzo-feldspática do agregado graúdo..... 116

Figura 4.3 Caracterização da fração de anfibólio do agregado graúdo..... 117

Figura 4.4 Fotos dos principais minerais presentes nos agregados graúdos.. 119

Figura 4.5 Resultados dos ensaios de caracterização do agregado graúdo segundo as normas ABNT..... 120

Figura 4.6 Caracterização da areia gnáissica artificial passante na peneira #150 (abertura de 150 μm)..... 124
Figura 4.7 Caracterização da areia gnáissica artificial passante na peneira #400 (abertura de 38 μm)..... 124
Figura 4.8 Resultados dos ensaios de caracterização do agregado miúdo segundo as normas ABNT..... 126
Figura 4.9 Curva de inchamento da areia obtida pelo método de ensaio descrito pela NBR 6467:1987..... 127
Figura 4.10 Areia artificial de gnaisse (< 150 μm) - Granulometria a Laser (CILAS) d10%= ,48μm; d50% = 64,54μm; d90% =146,31μm... 128
Figura 4.11 Areia artificial de gnaisse (< 38 μm) - Granulometria a Laser (CILAS) d10%= 1,13 μm; d50% = 7,12 μm; d90% = 19,60 μm. 128
Figura 4.12 Fotos da amostra de clínquer Portland ensaiada..... 129
Figura 4.13 Caracterização do clínquer Portland realizado por meio de difratometria de raios X..... 131
Figura 4.14 Fotos da amostra de gesso natural ensaiada..... 132
Figura 4.15 Caracterização do gesso realizado por meio de difratometria de raios X..... 133
Figura 4.16 Fotos da amostra de calcário ensaiada..... 134
Figura 4.17 Caracterização do calcário realizado por meio de difratometria de raios X..... 134
Figura 4.18 Fotos da amostra de escória tipo 1 ensaiada..... 136
Figura 4.19 Caracterização escória tipo 1 realizado por meio de difratometria de raios X..... 137
Figura 4.20 Fotos da amostra de escória tipo 2 ensaiada..... 139
Figura 4.21 Caracterização escória tipo 2 realizado por meio de difratometria de raios X..... 140
Figura 4.22 Caracterização do cimento Portland CP II E 32 - Traço C30 CPII realizado por meio de difratometria de raios X..... 144
Figura 4.23 Caracterização do cimento Portland CP III 32 - Traço C30 CPIII realizado por meio de difratometria de raios X..... 144

Figura 4.24 Caracterização do cimento Portland CP II E 32 - Traço C40 CPII realizado por meio de difratometria de raios X..... 145
Figura 4.25 Caracterização do cimento Portland CP III 32 - Traço C40 CPIII realizado por meio de difratometria de raios X..... 145
Figura 5.1 Resistência almejada de 30 MPa - Evolução ao longo do tempo para o CP II E 32 e CP III 32..... 151
Figura 5.2 Resistência almejada de 40 MPa - Evolução ao longo do tempo para o CP II E 32 e CP III 32..... 151
Figura 5.3 Evolução da resistência à compressão até 91 dias - CP II E 32... 153
Figura 5.4 Evolução da resistência à compressão até 91 dias CP III 32..... 153
Figura 5.5 Curvas tensão-deformação dos concretos do traço C30 CP II para as idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias..... 154
Figura 5.6 Curvas tensão-deformação dos concretos do traço C30 CP III para as idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias..... 154
Figura 5.7 Curvas tensão-deformação dos concretos do traço C40 CP II para as idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias..... 155
Figura 5.8 Curvas tensão-deformação dos concretos do traço C40 CP III para as idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias..... 155
Figura 5.9 Evolução ao longo do tempo do módulo de elasticidade para concretos da classe C 30..... 157
Figura 5.10 Evolução ao longo do tempo do módulo de elasticidade para concretos da classe C 40..... 157
Figura 5.11 Evolução do módulo de elasticidade até 91 dias - CP II E 32..... 159
Figura 5.12 Evolução do módulo de elasticidade até 91 dias - CP III 32..... 159
Figura 5.13 Gráfico comparativo do Módulo de Elasticidade Estático Secante - NBR 6118/2003..... 160
Figura 5.14 Gráfico comparativo do Módulo de Elasticidade Estático Secante - NBR 6118/2003 incluindo os valores obtidos por NUNES (2005)..... 161
Figura 5.15 Gráfico comparativo do Módulo de Elasticidade Estático Secante e a equação proposta por NUNES (2005)..... 162

Figura 5.16 Gráfico comparativo dos valores do coeficiente de permeabilidade à água..... 165
Figura 5.17 Gráfico comparativo dos valores da densidade aparente média dos corpos-de-prova dos concretos da classe C30..... 167
Figura 5.18 Gráfico comparativo dos valores da densidade aparente média dos corpos-de-prova dos concretos da classe C40..... 167
Figura 5.19 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 3 dias de idade..... 169
Figura 5.20 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 7 dias de idade..... 170
Figura 5.21 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 14 dias de idade..... 170
Figura 5.22 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 28 dias de idade..... 171
Figura 5.23 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 56 dias de idade..... 171
Figura 5.24 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 91 dias de idade..... 172
Figura 5.25 Intensidade relativa dos picos principais de $Ca(OH)_2$ obtidos nos ensaios de espectroscopia de difração de raios X realizados na argamassa da matriz dos concretos da classe C30 e C40..... 174
Figura 5.26 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 3 dias de idade. 176
Figura 5.27 Calor liberado pela reação de desidratação da portlandita para todos os traços em função da idade..... 176

Figura 5.28 Curvas de TG dos concretos das classes C30 e C40 aos 3 dias de idade..... 177
Figura 5.29 Curvas de TG dos concretos das classes C30 e C40 aos 28 dias de idade..... 178
Figura 5.30 Curvas de TG dos concretos das classes C30 e C40 aos 91 dias de idade..... 178
Figura 5.31 Foto-micrografia da seção fraturada do concreto C40 CP II aos 7 dias de idade..... 180
Figura 5.32 Micrografia da zona de transição do concreto C40 CP III aos 7 dias. Aumento 2000x..... 180
Figura 5.33 Micrografia da zona de transição do concreto C40 CP III aos 28 dias. Aumento 2000x..... 181
Figura 5.34 Micrografia da zona de transição do concreto C40 CP III aos 56 dias. Aumento 2000x..... 181
Figura 5.35 Foto-micrografia da seção fraturada do concreto C40 CP III aos 7 dias de idade mostrando placas de portlandita..... 182
Figura 5.36 Foto-micrografia da seção fraturada do concreto C30 CP II aos 28 dias de idade mostrando um cristal de etringita, que se apresenta na forma acicular..... 182
Figura 5.37 Foto-micrografia da zona de transição do concreto C40 CP III aos 7 dias de idade. A região A indica o agregado e C3 indica C-S-H com estrutura tipo III..... 183
Figura 5.38 Foto-micrografia da zona de transição do concreto C30 CP II aos 14 dias de idade. Destaque para a fissura observada na zona de transição..... 183
Figura 5.39 Resultado da análise de composição química por *linescan*..... 185
Figura 5.40 Densidade aparente (ρ_a) das argamassas extraídas dos concretos da classe C30..... 185
Figura 5.41 Densidade aparente (ρ_a) das argamassas extraídas dos concretos da classe C40..... 186
Figura 5.42 Densidade da fração sólida (ρ_s) das argamassas extraídas dos concretos da classe C30..... 186

Figura 5.43 Densidade da fração sólida (ρ_s) das argamassas extraídas dos concretos da classe C40..... 187

Figura 5.44 Comparativo da densidade da fração sólida (ρs) e da densidade aparente (ρa) da argamassa e da densidade aparente dos corpos-de-prova do traço C30 CP II..... 188

Figura 5.45 Porosidade total das argamassas extraídas dos concretos das classes C30 e C40..... 189

Figura 5.46 Porosidade aberta das argamassas extraídas dos concretos das classes C30 e C40..... 190

Figura 5.47 Porosidade fechada das argamassas extraídas dos concretos das classes C30 e C40..... 191

Figura 5.48 Volume de mercúrio introduzido nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio..... 193

Figura 5.49 Área total de poros nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio..... 194

Figura 5.50 Diâmetro médio dos poros nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio..... 194

Figura 5.51 Volume total de poros nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de adsorção de nitrogênio..... 196

Figura 5.52 Área superficial dos poros nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de adsorção de nitrogênio..... 196

Figura 5.53 Diâmetro médio dos poros nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de adsorção de nitrogênio..... 197

Figura A.1 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 3 dias de idade..... 217

Figura A.2 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 7 dias de idade..... 217
Figura A.3 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 14 dias de idade..... 218
Figura A.4 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 28 dias de idade..... 218
Figura A.5 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 56 dias de idade..... 219
Figura A.6 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 91 dias de idade..... 219
Figura A.7 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 3 dias de idade..... 220
Figura A.8 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 7 dias de idade..... 220
Figura A.9 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 14 dias de idade..... 221
Figura A.10 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 28 dias de idade..... 221
Figura A.11 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 56 dias de idade..... 222

Figura A.12 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 91 dias de idade..... 222
Figura A.13 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 3 dias de idade..... 223
Figura A.14 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 7 dias de idade..... 223
Figura A.15 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 14 dias de idade..... 224
Figura A.16 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 28 dias de idade..... 224
Figura A.17 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 56 dias de idade..... 225
Figura A.18 Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 91 dias de idade..... 225
Figura B.1 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 3 dias de idade. 227
Figura B.2 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 7 dias de idade. 227
Figura B.3 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 14 dias de idade..... 228
Figura B.4 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 28 dias de idade..... 228

Figura B.5 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 56 dias de idade..... 229
Figura B.6 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 91 dias de idade..... 229
Figura B.7 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 3 dias de idade..... 230
Figura B.8 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 7 dias de idade..... 230
Figura B.9 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 14 dias de idade..... 231
Figura B.10 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 28 dias de idade..... 231
Figura B.11 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 56 dias de idade..... 232
Figura B.12 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 91 dias de idade..... 232
Figura B.13 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 3 dias de idade. 233
Figura B.14 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 7 dias de idade. 233
Figura B.15 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 14 dias de idade..... 234

Figura B.16 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 28 dias de idade..... 234
Figura B.17 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 56 dias de idade..... 235
Figura B.18 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 91 dias de idade..... 235
Figura B.19 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 3 dias de idade..... 236
Figura B.20 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 7 dias de idade..... 236
Figura B.21 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 14 dias de idade..... 237
Figura B.22 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 28 dias de idade..... 237
Figura B.23 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 56 dias de idade..... 238
Figura B.24 Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 91 dias de idade..... 238

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Cimentos compostos - Tendências Mundiais..... 1

Tabela 1.2 Resistência à compressão dos concretos mais utilizados em diversas cidades brasileiras..... 3

Tabela 2.1 Classificação dos silicatos quanto à estrutura cristalográfica..... 16

Tabela 2.2 Minerais do grupo dos feldspatos..... 17

Tabela 2.3 Composição mineralógica de agregados largamente utilizados na região de Minas Gerais. Ensaios de difratometria de raios X executados nos laboratórios do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN)..... 19

Tabela 2.4 Fórmulas químicas dos minerais identificados nos agregados apresentados na Tabela 2.3..... 19

Tabela 2.5 Classificação comercial dos agregados graúdos, módulo de finura e dimensão máxima característica das britas provenientes de gnaisses e calcários calcíticos utilizadas freqüentemente em Belo Horizonte..... 21

Tabela 2.6 Classificação da forma de partículas da BS 812:Parte 1:1990..... 21

Tabela 2.7 Textura Superficial dos Agregados (BS 812:Parte 1:1990)..... 22

Tabela 2.8 Classificação dos agregados em função de sua massa específica aparente..... 23

Tabela 2.9 Reatividade de alguns minerais com os álcalis do cimento Portland..... 28

Tabela 2.10 Principais reações na fabricação do clínquer..... 39

Tabela 2.11 Composição mineralógica do clínquer de cimento Portland..... 41

Tabela 2.12 Composição química do clínquer de cimento Portland..... 42

Tabela 2.13 Características dos principais fases constituintes do cimento Portland..... 43

Tabela 2.14 Constituição dos cimentos Portland normatizados no Brasil..... 55

Tabela 2.15 Nomenclatura do cimento Portland segundo a ABNT..... 56

Tabela 2.16 Características especificas segundo a ABNT..... 57

Tabela 2.17 Nomenclatura do cimento Portland segundo a ASTM..... 58

Tabela 2.18 Características do cimento Portland segundo a ASTM..... 58
Tabela 3.1 Classes de agressividade ambiental apresentada..... 75
Tabela 3.2 Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto..... 75
Tabela 3.3 Resumo dos traços utilizados..... 76
Tabela 3.4 Normas técnicas da ABNT usadas para a caracterização dos agregados..... 77
Tabela 3.5 Normas técnicas da ABNT usadas para a caracterização dos aglomerantes..... 78
Tabela 3.6 Normas técnicas da ABNT usadas para a caracterização do concreto..... 79
Tabela 3.7 Metodologias analíticas utilizadas na caracterização das amostras dos agregados..... 84
Tabela 4.1 Análise química do agregado graúdo..... 115
Tabela 4.2 Composição mineralógica do agregado graúdo determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X..... 117
Tabela 4.3 Análise química do agregado miúdo..... 123
Tabela 4.4 Composição mineralógica do agregado miúdo determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X..... 125
Tabela 4.5 Dosagens utilizadas na fabricação dos cimentos..... 129
Tabela 4.6 Análise química do clínquer Portland..... 130
Tabela 4.7 Principais fases constituintes do clínquer Portland..... 131
Tabela 4.8 Composição mineralógica do clínquer Portland determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X..... 132
Tabela 4.9 Análise química do gesso..... 133
Tabela 4.10 Composição mineralógica do gesso determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X..... 134
Tabela 4.11 Análise química do calcário..... 135
Tabela 4.12 Composição mineralógica do calcário determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X..... 135
Tabela 4.13 Análise química da escória tipo 1..... 137

Tabela 4.14 Composição mineralógica da escória tipo 1 determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X..... 138
Tabela 4.15 Análise química da escória tipo 2..... 139
Tabela 4.16 Composição mineralógica da escória tipo 2 determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X..... 140
Tabela 4.17 Análise química do cimento Portland CP II E 32-Traço C30CP II 142
Tabela 4.18 Análise química do cimento Portland CP III 32-Traço C30CP III. 142
Tabela 4.19 Análise química do cimento Portland CP II E 32-Traço C40CP II 142
Tabela 4.20 Análise química do cimento Portland CP III 32-Traço C40CP III. 143
Tabela 4.21 Teores de CaO livre obtidos segundo a NBR NM 12:2004..... 143
Tabela 4.22 Composição mineralógica dos cimentos determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X..... 146
Tabela 4.23 Análises físicas dos cimentos CP II E 32..... 146
Tabela 4.24 Análises físicas dos cimentos CP III 32..... 146
Tabela 4.25 Resistência à compressão segundo a NBR 7215:1996..... 147
Tabela 4.26 Caracterização do aditivo..... 148
Tabela 4.27 Resumo dos traços dos concretos utilizados..... 148
Tabela 5.1 Resultados do ensaio de consistência do concreto no estado fresco..... 150
Tabela 5.2 Resultados do ensaio de resistência à compressão do concreto..... 151
Tabela 5.3 Resultados dos ensaios para obtenção do módulo de elasticidade estático secante..... 156
Tabela 5.4 Resultados dos ensaios de permeabilidade à água..... 164
Tabela 5.5 Densidade aparente média dos corpos-de-prova de concreto 10 x 20..... 166
Tabela 5.6 Fases mineralógicas identificadas em amostras de argamassas retiradas das matrizes dos concretos ensaiados..... 169
Tabela 5.7 Densidades das argamassas dos concretos obtidas por meio de ensaios de picnometria com hélio e mercúrio..... 186
Tabela 5.8 Porosidade total nas argamassas dos concretos analisados..... 189

Tabela 5.9 Percentual de poros abertos nas argamassas dos concretos analisados..... 190
Tabela 5.10 Percentual de poros fechados nas argamassas dos concretos analisados..... 191
Tabela 5.11 Volume total de mercúrio introduzido nas argamassas dos concretos analisados obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio..... 192
Tabela 5.12 Área total de poros nas argamassas dos concretos analisados obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio..... 193
Tabela 5.13 Diâmetro médio dos poros nas argamassas dos concretos analisados obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio..... 193
Tabela 5.14 Variação volume total dos poros em função da idade dos concretos analisados obtido por meio de ensaios de adsorção de nitrogênio..... 195
Tabela 5.15 Multipoint BET. Variação da área superficial dos poros em função da idade dos concretos analisados..... 195
Tabela 5.16 Variação do diâmetro médio dos poros em função da idade dos concretos analisados obtido por meio de ensaios de adsorção de nitrogênio..... 195

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrometro
α	Ângulo de contato do mercúrio com o sólido
θ	Ângulo incidente
λ_0	Limite mais baixo do comprimento de onda da radiação
λ	Comprimento de onda
ΔP	Pressão aplicada
ΔT	Diferença de temperatura
ν_0	Máxima freqüência de radiação
ν	Radiação de freqüência
γ	Tensão superficial do mercúrio (485 x 10^{-7} MPa)
A	Área
Å	Angstrom
a/c	Relação água/cimento
a/g	Relação água/aglomerante
Al	Alumínio
Ap	Apatita
A_{pa}	Área projetada da molécula do adsorvato
ASE / S	Área superficial específica
Au	Ouro
Ba	Bário
b	Porcentagem da pasta de cimento na mistura dos traços de concreto
BET	Adsorção de nitrogênio
Bi	Biotita
Bi/Cl	Palhetas cloritizadas de biotita
BSE	Elétrons retroespalhados
C	Carbono; Constante de interação entre adsorvente e adsorvato (eq. 3.4)
c	Velocidade da luz
Ca	Cálcio
CA	Concreto armado

CDTN	Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear
CP	Concreto protendido
Cr	Cromo
Cu	Cobre
d	Distância entre os planos cristalográficos
D	Diâmetro médio dos poros
$D_{máx}$	Dimensão máxima característica do agregado
DRX	Difração de raios X
DSC	Análise calorimétrica diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivativa
DTP	Distribuição de tamanho de partículas
E_0	Energia do estado mais baixo
E_1	Energia do estado mais alto
EAF	Escória de alto-forno
E_{cj}	Módulo de elasticidade do concreto na idade de j dias
E_{cs}	Módulo de elasticidade estático secante
EDAX	Análise por espectrometria de raios X dispersiva em energia
EDS	Espectrometria de raios X dispersiva em energia
EDTA	Ácido etilenodiaminotetra acético sal disódico
fc	Resistência característica à compressão do concreto
f_{cj}	Resistência à compressão do concreto na idade de j dias
Fe	Ferro
Fd/Qz	Quartzo-feldspática
FRX	Fluorescência de raios X
FT-IR	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier
$\boldsymbol{g_1}$ e $\boldsymbol{g_2}$	Leituras realizadas no micrômetro do aparelho de medição da permeabilidade do corpo-de-prova à medida que o manômetro registra uma perda de carga em um tempo $\boldsymbol{t}$ cronometrado.
GWT	Germanns Waterpermeability Test

H	Hidrogênio
h	Constante de Planck
He	Hélio
Hg	Mercúrio
i	Intercepto da reta
ICDD	International center for diffraction data
K	Potássio
K_p	Coeficiente de permeabilidade
M	Massa molecular
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Mi	Microclina
MPI	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
Mn	Manganês
N	Número de Avogadro (6,023 x 10^{23} moléculas/mol)
Na	Sodio
Ni	Níquel
P	Fósforo
P	Pressão hidrostática (eq. 3.8); Pressão (eq. 3.4)
Pa	Pascal
P_A	Porosidade aberta
P_F	Porosidade fechada
PPC	Perda por calcinação
Pl	Plagioclásio
Pt	Platina
P_T	Porosidade total
q	Energia fornecida ao sistema
q	Fluxo médio de água (eq. 3.1); (eq. 3.2); (eq. 5.6)
Qz	Quartzo
R	Raio mínimo penetrado pelo mercúrio
S	Enxofre

S	Inclinação da reta
s	Coeficiente de crescimento da resistência em função do tipo de cimento (eq. 5.1); (eq. 5.2)
SE	Elétrons secundários
Si	Silício
S_t	Área superficial total
t	Idade do concreto em dias
t	Tempo (eq. 3.1)
TC	Termopar
TD	Análise dilatométrica
TGA	Análise Termogravimétrica
Ti	Titânio
T_r	Temperatura do material de referência
T_s	Temperatura da amostra
V	Volume
V.e	Energia cinética de todos os elétrons no feixe
W	Peso do gás adsorvido na pressão relativa P_o
W_a	Peso da amostra
W_m	Peso do gás absorvido ao se constituir uma superfície coberta por uma monocamada
WDS	Wavelength Dispersive Spectrometer
Z	Número atômico
Zr	Zircônio
ZTI	Zona de Transição Interfacial

RESUMO

A preocupação mundial com o desenvolvimento sustentável tem imposto restrições ao uso de matérias-primas não renováveis e a emissão de gases na atmosfera. Alinhada a essas necessidades a indústria do cimento no Brasil propôs, nos últimos anos, mudanças nas composições de seus produtos. Essas mudanças permitiram o aumento no teor das adições minerais usuais tais como a de escórias de alto-forno. Essas alterações nos cimentos por sua vez provocam mudanças significativas na cinética das reações de hidratação e na microestrutura do concreto e por conseqüência alterações no comportamento e na durabilidade das estruturas de concreto armado. O presente trabalho pretende caracterizar e analisar a macro e microestrutura de concretos dosados com cimentos Portland contendo adições de escórias de alto-forno. Concretos das classes de resistência à compressão de 30 MPa e 40 MPa dosados com os cimentos CP II E 32 e CP III 32 foram fabricados e avaliados. A análise da microestrutura foi feita em diferentes idades durante o período de hidratação do cimento, através de ensaios de difração de raios X, análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura, picnometrias, porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. O módulo de deformação estático secante, a resistência à compressão e a permeabilidade à água, realizados em datas coincidentes com os ensaios da microestrutura, foram as propriedades avaliadas para verificação do comportamento mecânico e da durabilidade do concreto. Os resultados obtidos descreveram quantitativamente as propriedades macroestruturais e qualitativamente as propriedades microestruturais mostrando as potencialidades e limitações das técnicas utilizadas. Espera-se, com este trabalho, disponibilizar uma base consistente de resultados macro e microestruturais do concreto de modo a auxiliar novas pesquisas ligadas à evolução do material na linha do tempo. Acredita-se que o desenvolvimento de pesquisas sobre a microestrutura do concreto culminará em ganhos econômicos e de desempenho do material.

ABSTRACT

The worldwide concern with the sustainable development has placed restrictions on the use of raw materials and on gas emissions in the atmosphere. In this scenario, the Brazilian cement industry has made significant changes in Portland cement compositions. These changes include the increasing proportions of mineral additions such as blast-furnace slag. These alterations in the cements promote significant changes in the kinetics of the hydration process and in the microstructure of the concrete which in turn generate changes on the behavior and durability of the reinforced concrete structures. The goal of the thesis is the characterization and analyses of the microstructure of the concretes cast with blast-furnace slag Portland cements with the durability and the mechanical properties of the material. Concretes with axial compressive strength of 30 and 40 MPa produced with the Brazilian type CP II E 32 and CP III 32 were cast and investigated. The microstructure analysis, made at different times during the cement hydration process period, includes X-rays diffraction, thermal analyses, scanning electron microscopy, mercury and helium picnometry, mercury porosimetry and nitrogen adsorption. The axial compressive strength, the secant modulus of elasticity, and water permeability, accomplished in coincident dates with the microstructure analyses, were the properties employed to appraise the mechanical behavior and durability of the concrete. The test results described herein evaluated quantitatively the macrostructure behavior and qualitatively the microstructure properties pointing out the potentialities and limitations of the used techniques. These macro and microstructure concrete results may contribute to aid future research concerning with the material behavior with respect to time. A better understanding of concrete microstructure will certainly promote economical gains and the performance of the material.

1

INTRODUÇÃO

A preocupação mundial com o desenvolvimento sustentável tem imposto restrições ao uso de matérias-primas não renováveis. Este fato tem reflexo importante nas estruturas de concreto visto que o cimento é composto de materiais não renováveis e que sua produção consume níveis elevados de energia. Segundo dados divulgados no SINTEF REPORT TO WBGSP (2003) convive-se com uma demanda global de concreto da ordem de 12 bilhões de toneladas por ano. Para atender essa demanda são necessárias cerca de 1,7 bilhões de toneladas de cimento que, para serem fabricados, necessitam de 7 bilhões de Giga Joules de energia sendo responsáveis pela emissão de 7% do dióxido de carbono produzido mundialmente.

Essas necessidades do mundo têm levado primeiramente à produção e ao uso mais racional do concreto que passa pela incorporação de materiais alternativos na fabricação do cimento conforme indicado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Cimentos compostos - Tendências Mundiais.
Fonte: SINTEF REPORT TO WBGSP (2003)

	2002 **Milhões de Toneladas**	**2020** **Milhões de Toneladas**
Clínquer Portland	1460	1700
Adições minerais	240	950
Produção de cimento	1700	2650
% de clínquer	0,86	0,64

A indústria do cimento no Brasil propôs, nos últimos anos, mudanças nas composições dos cimentos. Essas mudanças incluem alterações no teor das adições minerais usuais (escória de alto-forno, pozolana, sílica ativa) bem como a inclusão de novas adições como, por exemplo, o metacaulim. Essas alterações nos cimentos por sua vez provocam mudanças significativas na cinética das reações de hidratação e na microestrutura do concreto e, por conseqüência, alterações no comportamento e na durabilidade das estruturas de concreto armado.

O aumento da durabilidade (vida útil) das estruturas de concreto é outro ponto de grande impacto quando trata-se de desenvolvimento sustentável. Essa consciência vêm motivando alterações normativas com destaque para os procedimentos estabelecidos pela NBR 6118:2003 - Projetos de Estruturas de Concreto. Essa postura normativa destaca os aspectos de durabilidade do concreto e especifica valores mínimos de resistência à compressão e máximos para a relação água/aglomerante com base nas condições climáticas de exposição da estrutura e da agressividade do meio no qual ela se encontra, conforme indicado nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Os agentes de deterioração podem exercer suas ações diretamente sobre o concreto e sobre a armadura. Os mecanismos preponderantes de deterioração relativos ao concreto são a lixiviação, o ataque de sulfatos e a reação álcali-agregado; a conseqüência destes mecanismos é a expansão do concreto com perda de resistência. Para a armadura, o mecanismo principal é a sua despassivação causada ou pela carbonatação ou pelo ataque de cloretos, gerando a corrosão do aço com perda de seção útil das barras e de resistência.

Os fatores intervenientes nos processos de deterioração do concreto são a agressividade do meio ambiente, a presença de água, o tamanho médio e a interconectividade dos poros nas camadas de cobrimento do concreto bem como a reserva alcalina do concreto (teor de hidróxidos disponíveis nos poros). Esses dois últimos fatores da microestrutura do concreto são dependentes da relação água/aglomerante, da composição química e do grau de hidratação do cimento bem como do teor de adições. Portanto a durabilidade das estruturas de concreto depende basicamente das propriedades de sua microestrutura.

Por meio da pesquisa efetuada pela ABESC - Associação Brasileira de Empresas de Serviços de Concretagem pode-se ter uma boa noção das classes de resistência mais utilizadas nas cidades brasileiras. Os resultados são mostrados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Resistência à compressão dos concretos mais utilizados em diversas cidades brasileiras.
Fonte: ABESC (2006)

Cidades	**>30**	**25 a 30**	**15 a 25**	**<15**
Belo Horizonte	3,44%	33,20%	54,87%	8,49%
Brasília	9,99%	51,37%	37,30%	1,35%
Campinas	11,60%	29,09%	57,53%	1,78%
Curitiba	13,61%	34,42%	50,02%	1,95%
Florianópolis	12,08%	45,57%	41,22%	1,13%
Fortaleza	44,14%	41,92%	12,15%	1,81%
Goiânia	13,54%	46,93%	35,65%	3,88%
Porto Alegre	9,56%	45,40%	41,68%	3,36%
Recife	44,68%	37,58%	11,59%	6,15%
Ribeirão Preto	3,05%	25,79%	67,61%	3,55%
Rio de Janeiro	21,32%	55,40%	18,85%	4,43%
Salvador	15,77%	48,22%	31,68%	4,32%
São Paulo	19,19%	55,12%	23,38%	2,31%
Vitória	25,65%	51,11%	18,90%	4,34%

Observa-se que, em média, 82,3% de todo concreto utilizado no Brasil, por empresas de serviços de concretagem, apresenta resistência à compressão inferior a 30 MPa e apenas 17,7% se enquadram no intervalo acima de 30 MPa. Apesar do percentual de concretos de resistência mais elevada ainda ser baixo, verifica-se uma tendência significativa de aumento, se comparado com os dados de 2002, onde apenas 6,6% dos concretos se encontravam na faixa acima de 30 MPa (ABESC, 2002). As mudanças verificadas no padrão de consumo se devem seguramente às exigências normativas associadas à durabilidade das estruturas.

1.1 Justificativa

A Ciência e Engenharia de Materiais têm contribuído de maneira crescente não só com o desenvolvimento de novos materiais, mas também com o estudo e aprimoramento de tantos outros que já fazem parte de nossas aplicações tecnológicas. Através do controle da *estrutura* físico-química e do *processamento* de um material, pode-se garantir as *propriedades* necessárias à obtenção do *desempenho* necessário para uma determinada aplicação.

Apesar de ser uma das maiores consumidoras mundiais de materiais processados, a indústria da construção civil pouco tem usufruído dos avanços tecnológicos oriundos da Ciência e Engenharia de Materiais. Isso se deve, principalmente, ao fato daquela trabalhar com materiais de baixo valor agregado gerados a partir de matérias-primas muito heterogêneas. O efeito escala e o alto custo da recuperação estrutural de estruturas precocemente deterioradas, entretanto, é justificativa mais que suficiente para um avanço na qualidade das pesquisas ligadas a esses materiais.

Dentre os materiais utilizados com fins estruturais na construção civil, o concreto armado é sem dúvida o material mais empregado. O desempenho das estruturas de concreto armado depende, entretanto, tanto da qualidade obtida na fase de concepção estrutural quanto na de execução propriamente dita. Os avanços obtidos na Engenharia de Estruturas com o emprego maciço de ferramentas computacionais têm permitido aos engenheiros projetar estruturas tanto mais esbeltas quanto com maior arrojo arquitetônico, fato este favorecido pela facilidade de adequação plástica associada ao material, trazendo ganhos funcionais e econômicos ao processo. Os construtores, por sua vez, visando otimizar a execução da obra, buscam constantemente o melhor aproveitamento de seus recursos, assim como a redução dos prazos estabelecidos. Isso vem fazendo com que as estruturas sejam submetidas a carregamentos cada vez maiores em idades cada vez menores. Esse novo cenário traz para o mesmo patamar de importância, ao lado das já consagradas questões envolvendo a resistência e a

durabilidade do concreto, a necessidade de um estudo mais criterioso acerca de seu Módulo de Deformação.

Estabelecer padrões que garantam o desempenho estrutural do concreto no que diz respeito às suas propriedades mecânicas e à sua durabilidade, não é, de modo algum, tarefa fácil. METHA e MONTEIRO (1994) chamam a atenção para a distribuição heterogênea de muitos componentes sólidos no mesmo, assim como vazios de várias formas e tamanhos que podem estar completa ou parcialmente cheios de solução alcalina, parâmetros esses que afetam diretamente nas propriedades do concreto. A pasta de cimento e a zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento também se modificam com o tempo, em decorrência da hidratação do cimento, o que torna ainda mais complexa a análise. Por fim, a heterogeneidade dos materiais empregados e as dificuldades de manter uma uniformidade de processamento da mistura, fato este agravado quando o mesmo é manufaturado no canteiro de obras, dificulta ainda mais o controle na formação de sua estrutura físico-química.

Segundo RIGO (1998), os esforços feitos para entender o concreto esbarram em problemas importantes como, por exemplo, a dificuldade de definir parâmetros microestruturais, aplicar a topologia e a estereologia, identificar e quantificar as fases, definir os tipos de ensaios que fornecem informações relevantes para um determinado problema, escolher amostras representativas do concreto, entre outros. Diante dessas questões faz-se necessário limitar o número de variáveis a serem analisadas, de modo a se controlar a complexidade do problema, ao mesmo tempo em que se busca obter uma metodologia baseada em experimentos que forneçam indicadores significativos presentes no material que permitam de algum modo contribuir para a melhoria da propriedade em estudo.

Nas últimas décadas, o apelo dado à reciclagem dos resíduos industriais encontrou no cimento Portland, aglomerante utilizado na quase totalidade dos concretos empregados na construção civil, um vasto campo de desenvolvimento, fazendo com que este sofresse profundas alterações em sua composição. Revisões nas normas ABNT pertinentes à fabricação de cimentos Portland, passaram a permitir, dentro de certas

faixas percentuais, diversas adições minerais provenientes do beneficiamento de resíduos que a princípio eram fonte de degradação ambiental. Tais adições deram origem a uma série de pesquisas visando determinar o impacto destas nas propriedades do concreto.

1.2 Objetivo

O presente trabalho pretende caracterizar e analisar a macro e microestrutura de concretos dosados com cimentos Portland contendo adições de escórias de alto-forno. O grande número de estruturas de concreto em deterioração associado às recentes e significativas alterações feitas na composição dos cimentos são fatos que demonstram a necessidade do estudo.

Concretos das classes de resistência à compressão de 30 MPa e 40 MPa dosados com os cimentos CP II E 32 e CP III 32 foram fabricados e avaliados. A análise da microestrutura foi feita em diferentes idades durante o período de hidratação do cimento, através de ensaios de difração de raios X, análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura, picnometrias, porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. O módulo de deformação estático secante, a resistência à compressão e a permeabilidade à água, realizados em datas coincidentes com os ensaios da microestrutura, foram as propriedades avaliadas para verificação do comportamento mecânico e da durabilidade do concreto.

Buscou-se gerar uma base consistente de dados contendo informações obtidas a partir de um planejamento amostral que privilegiou o acompanhamento da evolução da microestrutura do concreto ao longo do tempo. O presente trabalho servirá como fonte comparativa de dados, assim como parâmetro capaz de auxiliar na escolha das técnicas a utilizar em pesquisas futuras.

Espera-se também que os resultados obtidos auxiliem os fabricantes de cimentos a melhorarem a qualidade de seus produtos e os projetistas a escolherem concretos que garantam um melhor desempenho estrutural.

1.3 Estrutura do Trabalho

Este trabalho encontra-se estruturado em seis capítulos, sendo complementado pelas referências bibliográficas e por dois anexos conforme descrito a seguir.

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica, onde se procura dar uma visão geral dos tópicos de maior relevância desse trabalho. Inicia-se descrevendo a correlação entre variáveis microscópicas e macroscópicas do concreto. Em um segundo momento são apresentadas as principais características de seus materiais constituintes. Nessa etapa são analisadas as características mais relevantes dos agregados e dos cimentos Portland. Comentários particulares são feitos sobre a zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento. Finalizando o capítulo, mostra-se o efeito da adição de escória de alto-forno nas propriedades e na sua microestrutura do concreto.

No capítulo 3 é apresentada uma metodologia para caracterização e análise das propriedades de concretos e de seus materiais constituintes. Nesse capítulo são descritos os tipos de ensaios utilizados e as respectivas técnicas de coleta e preparo de amostras.

No capítulo 4 é feita uma caracterização e análise criteriosa dos materiais constituintes dos concretos de modo a facilitar a interpretação das diferenças encontradas nas propriedades dos concretos analisados nesse trabalho.

No capítulo 5 é feita a caracterização e análise dos concretos fabricados com cimentos contendo adições diferenciadas de escórias de alto-forno. Nesse capítulo são apresentados e discutidos todos os resultados experimentais feitos para avaliar a micro e a macroestrutura dos concretos buscando-se, sempre que possível, correlações entre esses dois níveis de escala analisados.

O capítulo 6 apresentada as conclusões desse trabalho sendo sucedido pelas referências bibliográficas do mesmo.

No anexo A são apresentados os difratogramas de raios X obtidos e no anexo B são apresentados os resultados das análises térmicas realizadas.

2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de materiais cimentícios adicionais devido a considerações econômicas, técnicas e ambientais tem se tornado muito comum nas construções modernas em concreto. O aumento da demanda por cimento e concreto é acompanhado pela substituição parcial do cimento Portland por uma série de materiais tais como a sílica ativa, a cinza volante, a escória de alto-forno e o metacaulim dentre outros.

A presença dessas misturas minerais no concreto leva a alterações significativas nas suas propriedades mecânicas e na sua durabilidade, que podem ser melhor interpretadas pela análise da microestrutura gerada.

2.1 A Correlação Entre Variáveis Microscópicas e Macroscópicas do Concreto

No documento "Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates" (ASTM C 125) o concreto é definido como um material compósito que consiste essencialmente de um meio ligante no qual estão imersas partículas ou fragmentos de agregado. Entende-se, neste trabalho, a não ser que seja dito expressamente o contrário, *concreto* como uma mistura de cimento Portland, água, agregados (miúdos e graúdos) e aditivos.

Em escala microscópica o concreto é um material compósito constituído por três fases: uma matriz de pasta de cimento, agregados e uma zona de transição interfacial (ZTI)

entre as duas. A ZTI possui tipicamente uma espessura entre 10 e 50 μm. Sua morfologia, composição, densidade e outras características diferem daquelas da matriz.

A análise da correlação entre variáveis macroscópicas e microscópicas do concreto dentro da abordagem da Ciência e Engenharia de Materiais conforme mostrado na Figura 2.1, favorece a ordenação de parâmetros que influenciam uma determinada propriedade ou característica de desempenho.

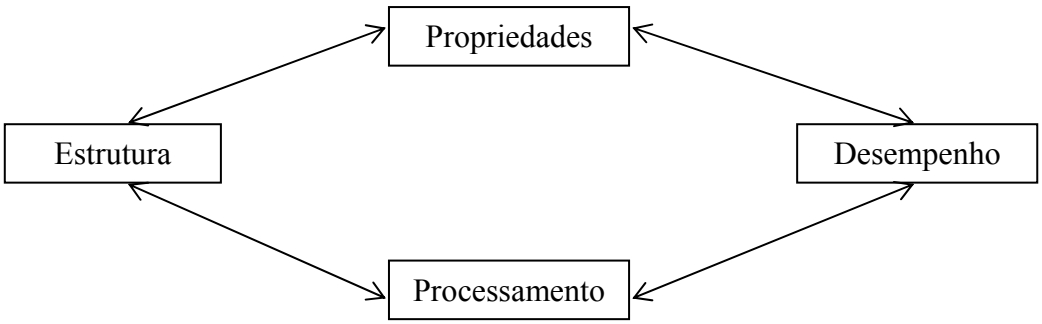


Figura 2.1 - Ciclo de correlações entre parâmetros de processamento, estrutura, propriedades e desempenho.

2.1.1 Aspectos Relacionados com o Processamento do Concreto:

a) Seleção de materiais:
   - Cimento Portland;
   - Agregados;
   - Aditivos;
   - Água.

b) Definição do traço da mistura;

c) Transporte;

d) Lançamento;

e) Adensamento;

f) Cura.

2.1.2 Aspectos Relacionados com a Estrutura do Concreto:

a) Estrutura de poros:
   - Tamanho;
   - Quantidade;
   - Distribuição;
   - Conectividade;
   - Forma.

b) Distribuição e tamanho de microfissuras.

c) Morfologia e fração volumétrica das fases;
   - Composição química;
   - Grau de hidratação;
   - Fases provenientes de processos de deterioração.

d) Zona de transição:
   - Ligações (químicas, mecânicas);
   - Resistência mecânica;
   - Presença de vazios.

2.1.3 Aspectos Relacionados com as Propriedades do Concreto:

a) Resistência mecânica:
   - Resistência à compressão;
   - Resistência à tração;
   - Resistência ao cisalhamento;
   - Resistência ao estado múltiplo de tensões;
   - Comportamento sob cargas dinâmicas ou cíclicas.

b) Estabilidade dimensional:
   - Módulo de elasticidade;
   - Coeficiente de Poisson;

c) Durabilidade:
   - Permeabilidade aos líquidos e gases;
   - Difusibilidade de íons cloreto, sulfeto e magnésio;
   - Ciclos de gelo/degelo;
   - Comportamento sob a ação de agentes abrasivos.

d) Densidade.

e) Propriedades do concreto no estado fresco:
   - Abatimento de tronco de cone;
   - Coesão;
   - Tempo de início e fim de pega.

f) Propriedades reológicas.

2.1.4 Aspectos Relacionados com o Desempenho do Concreto:

a) Resistência aos esforços solicitantes:
   - Carregamento estático;
   - Carregamento dinâmico;
   - Carregamento cíclico.

b) Deformações dentro dos padrões estabelecidos.

c) Resistência a meios agressivos externos:
   - Resistência a carbonatação;
   - Resistência às reações álcali-sílica;
   - Resistência ao ataque por sulfeto, cloreto e magnésio;

d) Peso coerente com a aplicação estabelecida.

e) Desempenho do concreto no estado fresco:
   - Trabalhabilidade;
   - Possibilidade de lançamento do concreto sem desagregação;
   - Tempo suficiente para lançamento e adensamento do concreto.

f) Características reológicas adequadas:
   - Retração por secagem dentro de limites aceitáveis;
   - Deformação lenta ou fluência dentro de limites aceitáveis.

2.2 Agregados

Responsáveis em média por 70% do volume do concreto, os agregados influenciam em muitas de suas propriedades. O somatório do efeito de uma série de características dos agregados reflete em proporções variadas nas diversas propriedades do concreto conforme mostrado na Figura 2.2. Apesar de não ser possível se fazer uma quantificação precisa do grau do impacto de uma característica isolada dos agregados em uma propriedade particular do concreto, diversos indicadores qualitativos e modelos quantitativos simplificados vêm sendo pesquisados ao longo dos anos.

Características dos Agregados		**Propriedades do Concreto**
Composição Mineralógica		Trabalhabilidade
Composição Granulométrica		Resistência Mecânica
Porosidade		Módulo de Elasticidade
Absorção de Água	→	Massa Específica
Forma das Partículas	←	Características Térmicas
Textura das Partículas		Variações Volumétricas
Resistência à Compressão		Exsudação
Módulo de Elasticidade		Coloração
Substâncias Deletérias Presentes		Durabilidade

Figura 2.2 - Características dos Agregados x Propriedades do Concreto.

2.2.1 Definição

Segundo a NBR 9935:1987, agregado é um material granular, geralmente inerte com dimensões e propriedades adequadas para a preparação de argamassa e concreto. Na verdade, o agregado não é inerte na exata acepção da palavra e suas propriedades físicas, térmicas e, às vezes químicas têm influência no desempenho do concreto

(NEVILLE, 1997). A NBR 7211:2005 ainda determina que os agregados devem ser compostos por grãos minerais duros, compactos, estáveis, duráveis e limpos e não devem conter substâncias de natureza e quantidade que possam afetar a hidratação e o endurecimento do cimento, a proteção da armadura contra a corrosão, a durabilidade ou, quando for requerido, o aspecto visual externo do concreto.

2.2.2 Classificação Quanto à Natureza

Os agregados são classificados como naturais ou artificiais segundo a ABNT conforme seu modo de obtenção. A NBR 9935:1987 classifica como agregados naturais os materiais que podem ser utilizados tais e quais encontrados na natureza, podendo ser submetidos à lavagem e seleção, reservando a categoria dos agregados artificiais àqueles constituídos pelos materiais resultantes de processo industrial, incluindo a britagem de rocha ou pedregulho. Autores como MEHTA e MONTEIRO (1994) e NEVILLE (1997), entretanto, classificam os agregados provenientes da britagem de rocha ou pedregulho como sendo naturais, cabendo a categoria dos artificiais apenas àqueles provenientes de processo industrial. Atualmente, menos de 10% dos agregados consumidos pela indústria do concreto são originários de processos industriais. Neste trabalho utilizou-se a terminologia definida pela ABNT.

2.2.3 Classificação Quanto a Origem Mineralógica

A constituição mineralógica dos agregados terá interesse neste trabalho sob um foco específico de seu impacto nas propriedades do concreto. A análise de aspectos como textura, estrutura, composição mineralógica, grau de alteração da rocha, dentre outros são recomendadas pela NM 54:1996 (Agregados para Concreto - Exame Petrográfico). A terminologia usada na descrição dos constituintes mineralógicos provenientes de materiais naturais é fornecida pela NBR 9942:1987. Vale lembrar que a terminologia utilizada comercialmente para a classificação dos agregados nem sempre é a mesma utilizada no meio geológico.

MEHTA e MONTEIRO (1994) definem um mineral como sendo toda a substância inorgânica de ocorrência natural com composição química mais ou menos definida e usualmente com uma estrutura cristalina específica. O conhecimento da composição mineralógica do agregado ajuda a identificar se determinados elementos químicos, capazes de provocar reações indesejáveis com o aglomerante de cimento Portland, estão presentes acima dos níveis de segurança aconselháveis, além de dar indicativos de muitas de suas propriedades físico-mecânicas. O exame geológico do agregado é muito útil para avaliar a sua qualidade e, em particular, para comparar um agregado ainda não utilizado com outro cujo desempenho já seja conhecido. NEVILLE (1997), entretanto, alerta para o fato de que a classificação mineralógica ajuda no reconhecimento das propriedades do agregado, mas não pode fornecer uma base de previsão do seu desempenho no concreto. Não existem minerais que possam ser usados em qualquer concreto como também não existem minerais que nunca poderão ser usados.

As rochas podem ser classificadas, segundo seu modo de formação, em três grupos principais: rochas ígneas, também conhecidas como magmáticas; rochas sedimentares e rochas metamórficas.

- Rochas ígneas: são aquelas que foram formadas pelo resfriamento do magma, constituindo cerca de 90% da crosta terrestre. Seu principal componente é a sílica, presente na forma de silicatos cristalinos ou amorfos. Os granitos e basaltos são as rochas pertencentes a este grupo mais utilizadas como agregados.

- Rochas sedimentares: são rochas estratificadas em camadas, sendo formadas pela ação da água, do vento e do gelo. Possuem composição mineralógica semelhante à das rochas que lhe deram origem. Cascalho, areias, arenito e calcários são alguns exemplos de agregados sedimentares bastante utilizados nos concretos.

- Rochas metamórficas: são rochas ígneas ou sedimentares que sofreram modificações em sua textura, sua estrutura e sua composição mineral devido à variação de condições físicas (temperatura e pressão) e químicas. São exemplos desse tipo de rochas os mármores, quartzitos, xistos, filitos e gnaisses.

Apesar das rochas de origem magmática e metamórfica formarem aproximadamente 95% da crosta terrestre, contra apenas 5% de rochas sedimentares, essas cobrem 75% da área da superfície terrestre. Isso se dá pelo fato de que as rochas de origem magmática afloram em apenas 25% da área. Por isso, a maioria dos agregados de origem natural usados nos concretos são derivados de rochas sedimentares (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Existem, entretanto, regiões do globo onde, localmente, as proporções acima definidas não se verificam, havendo predominância expressiva das rochas de natureza ígnea.

De cada 100 átomos na crosta terrestre, mais de 60 são de oxigênio, acima de 20 de silício, e de 6 a 7 de alumínio. Cerca de dois átomos mais correspondem aos elementos: Fe, Ca, Mg, Na, K. Com a possível exceção do titânio, todos os outros elementos são volumetricamente insignificantes na arquitetura da crosta terrestre. Deste modo, pode-se imaginar a crosta como uma armação de íons de oxigênio ligados, em configurações de maior ou menor complexidade, pelos íons pequenos, altamente carregados de Si e Al (DANA, HURLBUT, 1984).

Os silicatos representam 25% dos minerais conhecidos correspondendo a 40% dos minerais mais comuns (Tabela 2.1). Uma forma útil de se classificar as rochas baseia-se no teor total de SiO_2 presente. Rochas ácidas possuem teores de SiO_2 maiores que 65%, enquanto as intermediárias e básicas possuem respectivamente de 55 a 65% e menos de 55% de SiO_2 (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Tabela 2.1 - Classificação dos silicatos quanto à estrutura cristalográfica.
Fonte: Adaptado de DANA, HURLBUT (1984).

Classificação dos Silicatos		
Classe	**Arranjos dos Tetraedros SiO_4**	**Relação Si:O**
Nesossilicatos	Isolados	1 : 4
Sorossilicatos	Duplo	2 : 7
Ciclossilicatos	Anéis	1 : 3
Inossilicatos	Cadeias Simples Cadeias Duplas	1 : 3 4 : 11
Filossilicatos	Folhas	2 : 5
Tectossilicatos	Estruturas Tridimensionais	1 : 2

Dentre os minerais de silicato os do grupo dos feldspatos são os mais abundantes, sendo os principais constituintes das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas (Tabela 2.2). Faz parte da classe dos tectossilicatos tendo dureza um pouco menor que a do quartzo, diferenciando-se pela composição química e propriedades cristalográficas. São silicatos de alumínio com potássio, sódio e cálcio e, raramente, bário.

Tabela 2.2 - Minerais do grupo dos feldspatos.
Fonte: Adaptado de DANA, HURLBUT (1984).

Grupo dos Feldspatos		
Ortoclásio	$KAlSi_3O_8$	Feldspato Potássico: · Quando Na substitui o K: Sanidina; · Quando Ba substitui parcialmente o K: Hialofana; · Celsiana: $BaAl_2Si_2O_8$, Feldspato raro de bário.
Microclínio	$KAlSi_3O_8$	Feldspato Potássico: · Quando Na substitui o K: Microclínio Sódico; · Quando Na excede o K: Anortoclásio.
Plagioclásio	Albita: $NaAlSi_3O_8$ Anortita: $CaAl_2Si_2O_8$	Uma série completa de solução sólida estende-se da Albita até a Anortita. O potássio pode estar presente, em grau considerável, à medida que se caminha para a extremidade Albita da série.

O grupo dos minerais micáceos é outro importante componente dos silicatos. Pertencendo à classe dos filossilicatos tem seu arranjo interno com estrutura lamelar o que lhe confere uma tendência à fratura em finas lâminas. São, em geral, moles e de densidade relativa comparativamente baixa. Moscovita, biotita, clorita e vermiculita formam esse grupo e aparecem de forma abundante em todos os três principais tipos de rochas. A moscovita também é conhecida como mica branca, mica comum ou mica potássica. Freqüentemente, contém pequenas quantidades de ferro ferroso e férrico, magnésio, cálcio, sódio, lítio, flúor e titânio. Já a biotita é um silicato de potássio, magnésio-ferro-alumínio, hidratado (DANA, HURLBUT, 1984).

Minerais ferro-magnesianos, que ocorrem em muitas rochas ígneas e metamórficas, consistem de silicatos de ferro ou magnésio ou, ambos. Minerais com arranjos da estrutura cristalina de anfibólio e piroxênio são referidos como hornblenda e augita,

respectivamente. Olivina é um mineral comum dessa classe que ocorre em rochas ígneas de teor de sílica relativamente baixo (ASTM C294 *apud* MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Dentre os minerais carbonáticos, destacam-se a calcita ($CaCO_3$) e a dolomita que é composta por porções eqüimoleculares de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio. Esses minerais possuem menor dureza do que o quartzo e os feldspatos (ASTM C294 *apud* MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Sulfetos de ferro, tais como, pirita, marcassita e pirrotita, são freqüentemente encontrados em agregados de origem natural. A gipsita (sulfato de cálcio dihidratado) e a anidrita (sulfato de cálcio anidro) são os minerais sulfatados mais abundantes, que podem estar presentes como impurezas em rochas carbonáticas e folhelhos feldspáticos (ASTM C294 *apud* MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Na região de Belo Horizonte, incluindo Pedro Leopoldo e Lagoa Santa ao norte, Rio Acima e Ibirité ao sul, Ribeirão das Neves, Sabará e Betim a oeste e Caeté ao leste, encontram-se basicamente dois tipos de agregados para concretos. A primeira região situa-se em Vespasiano, onde são lavrados calcários silicosos, cloríticos, marmorizados e dolomíticos. Outra região localiza-se no município de Ribeirão das Neves e Sabará, com biotitas-gnaisses e granitóides magmáticos, além de algumas rochas meta-intrusivas como metabasaltos e metadiabásicos (ENGESOLO *apud* RIGO, 1998).

Nas Tabelas 2.3 e 2.4 são apresentadas as composições mineralógicas de alguns agregados largamente utilizados em Minas Gerais e as fórmulas químicas dos mesmos.

Tabela 2.3 - Composição mineralógica de agregados largamente utilizados na região de Minas Gerais. Ensaios de difratometria de raios X executados no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

Amostra	**Mineral Identificado**			
	Predominante (>30%)	**Maior (<30%)**	**Menor (<10%)**	**Minoritário (<3%)**
Granito	Albita Quartzo	Biotita Microclina	Moscovita	Anfibólio (Hornblenda) Clorita Hematita Magnetita
Basalto	Anortita Piroxênio (Augita / Diopsídio)	-	Montmorillonita	Hematita Ilmenita Magnetita
Calcário	Calcita	-	-	Quartzo
Gnaisse	Albita Quartzo	Microclina	Biotita Clorita Hornblenda	Hematita Magnetita Moscovita

Tabela 2.4 - Fórmulas químicas dos minerais identificados nos agregados apresentados na Tabela 2.3.

Mineral	**Fórmula Química**
Albita	$NaAlSi_3O_8$
Anfibólio (hornblenda)	$Ca_2Na(Mg,Fe)_4(Al,Fe,Ti)_8Si_8O_{22}(OH)_2$
Biotita	$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Calcita	$CaCO_3$
Clorita	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2.Mg_3(OH)_6$
Hematita	Fe_2O_3
Ilmenita	$FeTiO_3$
Magnetita	Fe_3O_4
Microclina	$KAlSi_3O_8$
Montmorillonita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Quartzo	SiO_2
Piroxênio (ocorrência de um ou outro ou ambos minerais do grupo): Augita	$Ca(Fe,Mg)Si_2O_6$
Piroxênio (ocorrência de um ou outro ou ambos minerais do grupo): Diopsídio	$CaMgSi_2O_6$

2.2.4 Classificação Quanto às Dimensões

A maneira usual de se analisar os agregados segundo as suas dimensões baseia-se em sua composição granulométrica, cuja classificação consta na NBR 7211:2005, conforme apresentado a seguir:

- Agregados Miúdos: Agregados cujos grãos passam pela peneira com abertura de malha de 4,75 mm e ficam retidos na peneira com abertura de 75 μm, em ensaio realizado de acordo com a NBR NM 248:2003, com peneiras definidas pela NBR NM ISO 3310-1:1996.

- Agregados Graúdos: Agregados cujos grãos passam pela peneira com abertura de malha de 75 mm e ficam retidos na peneira com abertura de malha de 4,75 mm, em ensaio realizados de acordo com a NBR NM 248:2003, com peneiras definidas pela NBR NM ISSO 3310-1:1996.

A fração granulométrica composta de material pétreo de dimensões entre 75 mm e 250 mm é denominada pedra de mão. Dimensões superiores a 250 mm são conhecidas como matacão ou blocos de rocha quando obtidas artificialmente. O material passante na peneira com abertura de malha 75 μm, obtido conforme NBR NM 46:2001 é conhecido como material pulverulento. Partículas de dimensões inferiores a 150 μm são conhecidas como filler. Os teores máximos de material pulverulento permitidos nos agregados miúdos e graúdos são estabelecidos pela NBR 7211:2005.

Por razões comerciais o mercado adota uma classificação específica para os agregados graúdos provenientes da britagem de rocha conforme apresentada na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Classificação comercial dos agregados graúdos, módulo de finura e dimensão máxima característica das britas provenientes de gnaisses e calcários calcíticos utilizadas freqüentemente em Belo Horizonte.
Fonte: Adaptado de FRANÇA (2004).

Material	Faixa Granulométrica (mm)	Módulo de Finura NBR 7211:2005	Dim. Max. Caract. (mm) NBR 7211:2005
Brita 0	4,75 a 9,5	5,90 a 6,10	12,5
Brita 1	9,5 a 19	6,80 a 7,30	25,0
Brita 2	19 a 38	7,70 a 7,85	32,0
Brita 3	38 a 75	8,40 a 8,60	50,0

2.2.5 Classificação Quanto a Forma e Textura das Partículas

Os agregados graúdos contam com um índice de forma determinado de acordo com a NBR 7809:1983, para medir o grau de arredondamento de seus grãos. Os índices de forma assumem valores que podem variar entre 1 (esferas perfeitas) e 3 (máximo permitido pela NBR 7211:2005), dependendo da distorção entre o comprimento e a espessura dos grãos.

A dificuldade de se representar a forma de corpos tridimensionais faz com que seja mais conveniente se definir certas características geométricas desses corpos. Uma classificação prática e abrangente de arredondamento é a da BS 812:Parte 1:1990, mostrada na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Classificação da forma de partículas da BS 812:Parte 1:1990.
Fonte: *apud* NEVILLE (1997).

Classificação	Descrição
Arredondado	Completamente erodido pela água ou pelo atrito.
Irregular	Naturalmente irregular ou parcialmente desgastado por atrito, com cantos arredondados.
Lamelar	Material em que a espessura é pequena em relação às outras dimensões.
Anguloso	Possuem arestas bem definidas formadas pela interseção de faces relativamente planas.
Alongado	Geralmente anguloso, em que o comprimento é bem maior do que as outras dimensões.
Discóide	Comprimento muito maior do que a largura e largura muito maior que a espessura.

A textura superficial é baseada em uma avaliação visual e depende da dureza, granulação e características dos poros da rocha-mãe (NEVILLE, 1997). Não existe método de medida normalizado no Brasil, podendo-se adotar a classificação da BS 812:Parte 1:1990 mostrada na Tabela 2.7 como parâmetro.

Tabela 2.7 - Textura Superficial dos Agregados (BS 812:Parte 1:1990).
Fonte: *apud* NEVILLE (1997).

Grupo	Textura	Característica
1	Vítrea	Fratura conchoidal.
2	Lisa	Erodido por água, ou devido a fratura de cristais finos ou laminares.
3	Granulosa	Fratura mostrando grãos uniformes mais ou menos arredondados.
4	Áspera	Fratura áspera de rochas fina ou grosseiramente granuladas com cristais não facilmente visíveis.
5	Cristalina	Com constituintes cristalinos facilmente visíveis.
6	Alveolar	Com poros e cavidades visíveis.

2.2.6 Classificação Quanto ao Peso

Os agregados podem ser classificados em leves, normais ou pesados, conforme sua massa específica aparente (NBR 7251:1982). A NBR 9935:1987 define os mesmos da seguinte forma:

- Agregados Leves: Aqueles de baixa massa específica, como por exemplo, os agregados expandidos de argila, a escória siderúrgica, a vermiculita, a ardósia, o resíduo de esgoto sinterizado, etc.
- Agregados Densos ou Pesados: Aqueles de elevada massa específica, como por exemplo, a barita, a magnetita, a limonita, a hematita, etc.
- Agregados Normais: São aqueles que não se enquadram nas definições apresentadas para agregados leves ou pesados.

Usualmente se define os intervalos correspondentes às massas especificas de cada um dos grupos supracitados, conforme indicado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Classificação dos agregados em função de sua massa específica aparente.

Classificação	**Massa Específica Aparente (kg/m^3) NBR 7251:1982**
Leves	< 2000
Normais	2000 ≤ M.E ≤ 2800
Pesados	> 2800

2.2.7 Influência das Características dos Agregados nas Propriedades do Concreto

As características dos agregados afetam tanto as propriedades reológicas quanto as propriedades mecânicas do concreto.

A resistência à compressão, a resistência à abrasão e o módulo de elasticidade dos agregados são propriedades inter-relacionadas, que são muito influenciadas pela porosidade dos mesmos. A resistência do concreto não depende somente da resistência mecânica dos agregados, mas também, de sua absorção e de suas características de aderência. A resistência à compressão do concreto não pode ser significantemente maior do que a da maior parte do agregado, embora não seja fácil estabelecer qual é a resistência isolada das partículas. Já o módulo de elasticidade do concreto é, geralmente, tanto maior quanto maior o módulo dos agregados graúdos e o percentual que o constitui (NEVILLE, 1997). A fluência e a retração do concreto também são influenciadas pelo módulo de elasticidade dos agregados. Uma diferença muito grande entre os módulos de elasticidade do agregado e da pasta de cimento hidratada favorece o desenvolvimento de microfissuras na interface agregado-matriz (NEVILLE, 1997).

Quando se analisa aspectos ligados a granulometria, verifica-se que agregados com maiores dimensões máximas características (NBR 7211:2005) tendem a gerar mais microfissuras na zona de transição entre o agregado graúdo e a pasta de cimento, o que por sua vez prejudica a permeabilidade e as propriedades mecânicas do concreto. Cabe ressaltar que a microfissuração na zona de transição tem um efeito mais danoso na resistência à flexão e no módulo de deformação do que na resistência do concreto à compressão (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Composições granulométricas adequadas

garantem uma melhor trabalhabilidade do concreto no estado fresco, e uma menor permeabilidade no concreto endurecido. Do ponto de vista de trabalhabilidade sabe-se que o volume de vazios ótimo presente na composição granulométrica ideal é um pouco maior do que o produzido pela mistura de agregados graúdos e miúdos que fornece a massa específica compactada máxima.

As dimensões dos agregados graúdos devem também ser condizentes com as dimensões das formas, do espaçamento das armaduras das estruturas e do diâmetro da tubulação das bombas. No Brasil, os limites vigentes para a dimensão máxima característica do agregado ($D_{máx}$) no concreto são: $D_{máx} \leq 1/3$ espessura das lajes; $D_{máx} \leq 1/4$ da distância entre faces de fôrmas; $D_{máx} \leq 0,8$ do menor espaçamento entre armaduras horizontais; $D_{máx} \leq 1,2$ do menor espaçamento entre armaduras verticais; $D_{máx} \leq ¼$ do diâmetro da tubulação de bombeamento do concreto. A NBR 6118:2003 também estabelece que $D_{máx} \leq 1,2$ do cobrimento.

O dano causado ao concreto pelo congelamento é outro aspecto que pode ser influenciado pela dimensão máxima característica do agregado graúdo. Geralmente, quando agregados maiores do que um tamanho crítico previamente determinado é utilizado, o risco de fissuração aumenta (NEVILLE 1997).

Um excesso de partículas finas presentes nos agregados (materiais pulverulentos) aumenta o consumo de água (portanto, o consumo de cimento no concreto tornando-o antieconômico), a retração quando de seu endurecimento, e o grau de reatividade dos minerais dos agregados com os álcalis do cimento. Conforme descrito por MEHTA e MONTEIRO (1994) observa-se que, quando uma grande quantidade de material reativo está presente em uma forma finamente dividida (i.e., abaixo de 75 μm), pode haver evidência considerável de reação, mas não ocorrem expansões significativas. Por outro lado, muitos problemas de expansão e fissuração do concreto, atribuíveis à reação álcali-agregado, são associados com a presença de partículas reativas a álcalis, do tamanho da areia, no agregado, especialmente na faixa de 1 mm a 5 mm.

A sanidade do agregado, ou seja, a capacidade que um agregado tem de manter sua estabilidade estrutural após ser submetido a ciclos alternados de umedecimento e secagem ou congelamento e descongelamento, depende principalmente da sua estrutura de vazios. O tamanho e a distribuição dos poros determinam a capacidade de absorção do agregado, e define a facilidade com que a água irá entrar e sair dos mesmos, podendo gerar pressões capazes de provocar danos a sua estrutura. O volume total de poros na maioria dos agregados naturais está normalmente abaixo de 3 % e raramente excede 10% (HEARN *et al.*, 1994). Um bom desempenho do agregado quanto à sanidade não será, entretanto, garantia de um bom desempenho quando o mesmo for utilizado no concreto, pois, o sistema de alívio de pressão dependerá das propriedades do concreto como um todo. Caso o sistema não funcione bem, ter-se-á problemas na zona de transição entre a superfície do agregado e a matriz da pasta de cimento.

A forma e a textura superficial do agregado tem influência na aderência à pasta de cimento e também a demanda de água da mistura, especialmente no caso do agregado miúdo. Comparadas às partículas lisas e arredondadas, as partículas de textura áspera, angulosas requerem mais pasta de cimento para produzir misturas trabalháveis, dando origem, porém, a concretos com maiores resistências mecânicas nas primeiras idades (principalmente a resistência à tração). Quanto à influência da reatividade dos agregados, há indicações de que rochas com textura vítrea são mais vulneráveis ao ataque dos álcalis presentes nos produtos de hidratação da pasta de cimento.

No que diz respeito as propriedades térmicas do agregado, o coeficiente de dilatação térmica, o calor específico e a condutividade térmica são as que mais influenciam no desempenho do concreto. A estrutura mineralógica do material também deve ser conhecida com detalhes, quando o mesmo tiver que ser exposto a temperaturas elevadas. Agregados silicosos contendo quartzo, tais como granito e arenito, podem causar danos no concreto a cerca de 573^{o}C porque a transformação do quartzo da forma α para β é associada com uma expansão súbita da ordem de 0,85 %. No caso de rochas carbonáticas, um dano similar pode começar acima de 700^{o}C como resultado da reação de descarbonização (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Os aglomerantes de cimento Portland utilizados para fabricação dos concretos são materiais que, depois de hidratados, geram uma matriz alcalina onde estarão dispersos os agregados em diversas faixas granulométricas. Da interação entre os produtos de hidratação do cimento e os minerais constituintes dos agregados podem surgir diversas reações químicas, conhecidas como reações álcalis-agregado. Tais reações podem trazer tanto benefícios quanto malefícios para as propriedades do concreto.

As reações expansivas são extremamente danosas ao concreto, causando instabilidade dimensional e fissuração excessiva, levando a perda de sua resistência, elasticidade e durabilidade.

Das reações expansivas conhecidas a reação álcali-sílica é a que vem sendo mais estudada. A dimensão do problema decorrente de tal reação depende de uma série de fatores, dentre os quais, do teor de álcalis presente, do teor de acidez e do grau de alteração dos agregados, do percentual de partículas dos agregados pertencentes a uma faixa granulométrica mais reativa, da temperatura e do nível de umidade do meio. A forma de ataque no concreto envolve a despolimerização ou quebra da estrutura da sílica do agregado por íons hidroxila seguida pela adsorção de íons metálico-alcalinos na superfície recém-criada dos produtos da reação. Quando os géis de silicato alcalino entram em contato com a água, eles expandem pela absorção de uma grande quantidade de água através de osmose. A pressão hidráulica desenvolvida desta forma pode levar à expansão e fissuração das partículas de agregado afetadas, da matriz da pasta de cimento cercando os agregados e do concreto.

As matérias-primas usadas na manufatura do cimento Portland respondem pela presença de álcalis no cimento, tipicamente na faixa de 0,2 % a 1,5% de Na_2O equivalente. Tanto compostos de sódio quanto de potássio estão presentes normalmente em cimentos Portland, entretanto, é costume expressar o conteúdo de álcalis do cimento como óxido de sódio equivalente solúvel em ácido, que é igual a $Na_2O + 0{,}658\ K_2O$. Dependendo do conteúdo de álcalis de um cimento, o pH do fluido dos poros em concretos normais é geralmente de 12,5 a 13,5. Este pH representa um líquido cáustico ou fortemente alcalino no qual algumas rochas ácidas não permanecem estáveis sob exposição

prolongada. Se o conteúdo total de álcalis do concreto, de todas as fontes, estiver abaixo de 3 kg/m^3, provavelmente não ocorrerão danos. Em particular, recomenda-se que o teor de álcalis no cimento Portland não exceda o teor de 0,6% da Na_2O equivalente.

Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), *com relação a agregados reativos a álcalis, dependendo do tempo, temperatura e tamanho da partícula, todos os silicatos ou minerais de sílica, bem como sílica hidratada (opala) ou amorfa (obsidiana, vidro de sílica), podem reagir com soluções alcalinas, embora um grande número de minerais reaja apenas em um grau insignificante*. A reação álcali-sílica é muito lenta e suas conseqüências podem se manifestar apenas depois de transcorridos muitos anos. As partículas silicosas mais finas, com 20 μm a 30 μm, expandem-se após um ou dois meses, e as maiores, somente após muitos anos. Para que haja reação a umidade mínima no interior do concreto deve ser de cerca de 85% a 20^{o}C. Geralmente uma temperatura mais alta acelera a reação e abaixa a umidade requerida mas não aumenta a expansão total resultante. Observa-se também que, para um mesmo teor de álcalis no cimento, a reatividade efetiva do agregado será tanto maior, quanto maior a sua finura (NEVILLE, 1997).

A Tabela 2.9 mostra alguns minerais importantes na constituição das rochas citadas, sua origem e reatividade com os álcalis do cimento Portland.

Da mesma maneira que os álcalis bem ligados presentes na maioria dos minerais de feldspato, os álcalis presentes em escórias e pozolanas são insolúveis em ácido e provavelmente não estejam disponíveis para reagir com o agregado, segundo MEHTA e MONTEIRO (1994).

Reações expansivas no concreto também podem ser provocadas por certos sulfetos e minerais sulfatados, tais como a marcassita e determinadas formas de pirita e pirrotita (sulfetos de ferro). A marcassita, que ocorre principalmente em rochas sedimentares, é um mineral que oxida rapidamente, formando ácido sulfúrico e hidróxidos de ferro, potencializando a corrosão das armaduras. A gipsita (sulfato de cálcio dihidratado) e a

anidrita (sulfato de cálcio anidro), quando presentes no agregado, aumentam as chances de ataque por sulfatos ao concreto.

Tabela 2.9 - Reatividade de alguns minerais e rochas com os álcalis do cimento Portland.
Fonte: Adaptado de RIGO (1998).

Mineral	Origem	Reatividade com álcalis do cimento Portland
Albita	Feldspato Calco-Sódico	Não
Andesitos	Rochas Vulcânicas Criptocristalinas	Sim
Anortita	Feldspato Cálcico	Não
Biotita	Mineral Micáceo	Não
Calcedônia	Mineral de Sílica	Sim
Calcita	Mineral Carbonático	Sim
Cristobalita	Mineral de Sílica	Sim
Dolomita	Mineral Carbonático	Sim
Gipsita	Mineral Sulfatado	Sim
Hornblenda	Mineral Ferro-Magnesiano	Não
Microclina	Feldspato Potássico	Não
Moscovita	Mineral Micáceo	Não
Obsidiana	Rocha silicosa amorfa	Sim
Opala	Sílica Hidratada	Sim
Ortoclásio	Feldspato Potássico	Não
Quartzo	Mineral de Sílica	Não
Riólitos	Rochas Vulcânicas de baixa cristalinidade	Sim
Sílex Córneo	Rocha silicosa	Sim
Tridimita	Mineral de Sílica	Sim

Outros tipos de reação que podem ser prejudiciais às propriedades do concreto são algumas reações álcali-carbonato, tais como, as que ocorrem entre alguns calcários dolomíticos e os álcalis do cimento. Tipicamente se formam zonas de reação de até 2 mm em torno das partículas reativas. Aparecem fissuras nessas regiões resultando em um malha de fissuras e perda de aderência entre o agregado e a pasta de cimento. Ensaios já mostraram que ocorre uma desdolomitização, isto é, a transformação da dolomita $CaMg(CaO_3)$ em $CaCO_3$ e $MgCO_3$, mas as reações envolvidas não são ainda

bem conhecidas (NEVILLE, 1997). A reatividade entre os agregados provenientes de rochas carbonáticas e os álcalis do cimento é avaliada segundo procedimento estabelecido pela NBR 10340:1988.

Nem todas as reações agregado-aglomerante são prejudiciais ao concreto. FARRAN (1956) *apud* RIGO (1998), estudou a ligação dos agregados carbonáticos com a pasta de cimento e chegou a conclusão de que a portlandita ($Ca(OH)_2$), formada a partir da pasta de cimento, liga-se ao agregado apenas pela calcita ($CaCO_3$). MONTEIRO (1985) *apud* RIGO (1998) propõe que a calcita reage com a portlandita e forma um carbonato de cálcio hidratado do tipo $Ca_3(OH)_2(CO_3)_2.xH_2O$, retificando estudos anteriores que propunham a reação da calcita com soluções alcalinas do cimento ou com os aluminatos para formar carboaluminatos.

A durabilidade do concreto também depende do teor de determinadas substâncias deletérias que, se presentes nos agregados acima de determinados percentuais, podem prejudicar seu desempenho. A contaminação dos agregados por sais, além do perigo da corrosão da armadura de aço induzida pelos íons cloretos, pode levar a absorção da umidade do ar e provocar eflorescências. A presença de impurezas orgânicas acima de certos teores é prejudicial devido sua baixa durabilidade em meios alcalinos e úmidos, levando ao aumento do volume de vazios no concreto endurecido, prejudicando assim sua permeabilidade e suas propriedades mecânicas. A presença de argilas e outros materiais pulverulentos podem levar a formação de películas superficiais que interferem com a aderência entre o agregado e a pasta de cimento. Além disso, a finura de tais partículas, gera uma grande área superficial, aumentando a demanda de água necessária na mistura. Problemas na pega e na resistência às primeiras idades do concreto podem ser provocados pelo chumbo e zinco (a maior parte na forma de sulfetos) presentes como impurezas nos agregados.

2.3 O Cimento Portland

2.5.1 Resumo Histórico

Aglomerante, na acepção geral, pode ser considerado todo material com propriedades adesivas e coesivas, capaz de ligar fragmentos de minerais entre si, de modo a formar um todo compacto (TAYLOR, 1964 *apud* LARANJEIRA, 1991). São considerados hidráulicos quando, além de endurecerem ao ar, são capazes de adquirir elevadas resistências debaixo de água, suportando perfeitamente a sua ação. Uma outra categoria de aglomerantes, a mais antiga de todas, é a dos aglomerantes aéreos, assim chamados porque não podem passar ao estado sólido dentro de água. O seu endurecimento faz-se pela ação do anídrico carbônico da atmosfera que os transforma em carbonatos (COUTINHO, 1997). Dentre os vários tipos de aglomerantes, o desenvolvimento do cimento Portland será o objeto de análise nesta seção.

Os materiais cimentícios são utilizados como materiais de construção desde épocas muito remotas. Supõe-se que o homem primitivo, da idade da pedra, já conhecia uma forma de material com propriedades aglomerantes. Ao acenderem fogueiras junto ás pedras de calcário e gesso, parte das pedras descarbonatava com a ação do fogo, formando um pó que, hidratado pelo sereno da noite, convertia-se novamente em pedra (ZAMPIERI, 1993).

Em Jerusalém, foram encontrados alguns pisos de residências construídos com concretos de cal, os quais foram datados a partir de 9000 a 8000 a.C. (MALINOWSKI e GARFINKEL, 1991). Em Lepenski Vir às margens do rio Danúbio na Iugoslávia, foi encontrado um concreto feito com uma cal parda, no piso térreo de uma habitação que data de 5600 a.C. (COUTINHO, 1997). Os egípcios usavam o gesso calcinado ($T < 200^{o}C$) para unir as pedras há quatro mil anos antes de Cristo; mas parece que foi na ilha de Creta o local onde foi empregada pela primeira vez a cal como material agregante, de onde passaria para a Grécia e posteriormente para Roma. Os gregos e os romanos utilizavam aglomerantes à base de cal, obtida a partir da queima de rochas

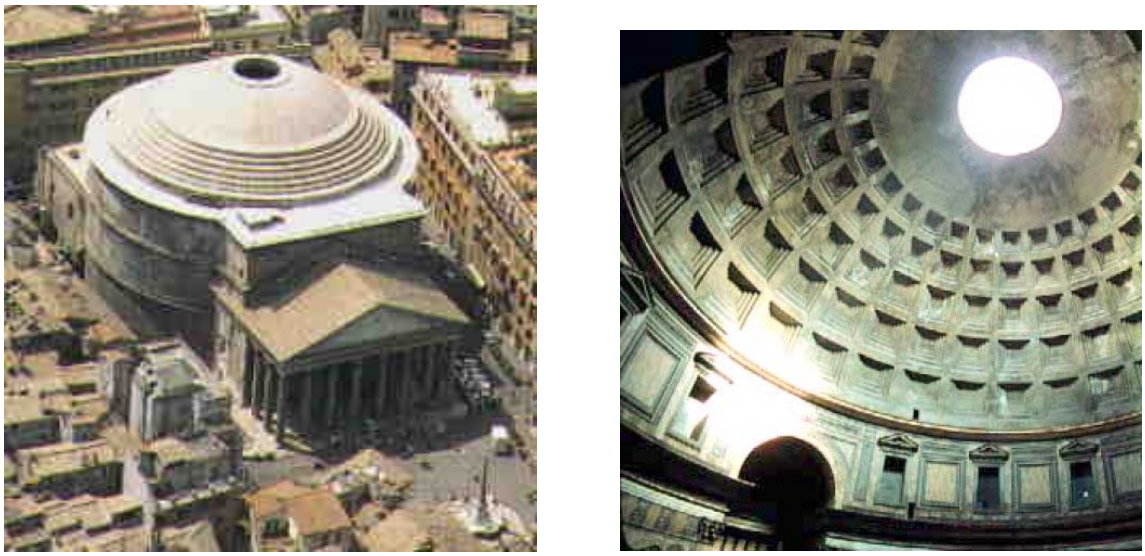
calcárias a temperaturas próximas de 800 ^{o}C, o que exigia uma preparação tecnológica um pouco maior (ZAMPIERI, 1993).

O nome “cimento”, porém, é de origem romana. Os romanos chamaram “opus caementitium” (obra cimentícia) a certos elementos construtivos similares ao concreto conhecido nos dias de hoje, os quais eram obtidos a partir de pedras trituradas e materiais similares, unidos com cal calcinada. Mais tarde se designaram como “cimentos” a mistura de certos materiais, tais como, o pó de cerâmicas e as cinzas vulcânicas, com à cal calcinada. Esta mistura apresentava propriedades hidráulicas, ou seja, possuía a capacidade de endurecer ao combinar-se com a água mantendo sua resistência e estabilidade mesmo sob a mesma (LABAHN E KOAHLAAS, 1985).

Os romanos souberam utilizar muito bem este material na construção de grandes obras públicas, como aquedutos, pontes, cais, grandes edifícios e outras obras maciças que, geralmente, revestiam com alvenaria de tijolo ou de pedra. Talvez a obra mais famosa executada com ele seja o Panteón de Agripa em Roma (Fig. 2.3), templo circular construído no império de Adriano (118 a 125 a.C.). Ocupa um espaço de 43 m de diâmetro e possui uma cúpula aberta no centro de sua construção. Tanto a cúpula como as paredes, de vários metros de espessura, são de concreto, estando estas últimas recobertas de um revestimento cerâmico. Com o objetivo de que este concreto alcançasse propriedades hidráulicas se adicionou pozolana, isto é, uma cinza vulcânica localizada próxima a atual localidade de Pozzuoli, próximo ao Vesúvio (LABAHN E KOAHLAAS, 1985).

Os gregos e romanos guardavam em segredo as fórmulas de seus cimentos que, com o declínio de suas civilizações ficaram perdidos no tempo. Assim, na Idade Média houve uma piora na qualidade dos cimentos e esse material praticamente teve que ser desenvolvido novamente. Até a segunda metade do século XVIII houve uma falta absoluta de entendimento sobre as causas responsáveis das propriedades e do comportamento hidráulico dos aglomerantes. O engenheiro inglês John Smeaton (1724-1792) identificou a importância da presença da argila na hidraulicidade, ao desenvolver em 1756 um aglomerante resistente a água para a construção de um novo farol em

Eddystone, nas proximidades de Plymouth (Fig. 2.4). Considerava-se que possuíam boas propriedades hidráulicas aqueles aglomerantes que não se dissolviam completamente em ácido nítrico, deixando um resíduo de argila e quartzo (LABAHN E KOAHLAAS, 1985).



(a) (b)

Figura 2.3 - (a)Vista do Panteón de Agripa em Roma; (b)Foto do interior de sua cúpula
Fonte: (a) web.educastur.princast.es; (b) http://www.fortunecity.es (acesso realizado em 09/05/2007).

Figura 2.4 - Foto do farol de Eddystone.
Fonte: www.ciplan.com.br/produc_hist_cimento.cfm (acesso realizado em 11/05/2007).

Em 1791 James Parker obteve na Inglaterra, a partir de uma rocha sedimentar calcária, da região londrina, um aglomerante hidráulico, o qual patenteou em 1796 com o nome de “cimento romano”. Este teve uma grande aceitação por suas excelentes qualidades, tanto que ao expirar o termo da patente, que naquela época era de 14 anos, continuou-se dando por antonomásia o mesmo nome ao produto, visto sua comprovada qualidade. A celebridade da mistura Parker e a escassez de pedras similares às que ele usava - recolhia certos tipos de rochas nas praias da ilha de Sheppel, em Kent - fez com que químicos e engenheiros a analisassem e chegassem à conclusão de que usando pedras calcárias ligadas com aproximadamente um terço de argila e misturando-as com uma pequena quantidade de óxido de ferro, se conseguia o cimento romano (TORAYA, 1999).

Os primeiros ensaios para se produzir um cimento por meio da calcinação de uma mistura artificial de rochas calcárias e argilas foram feitos na França por Louis José Vicat. Em 1812, Louis Vicat, então com 26 anos, foi encarregado da construção da ponte de Souillac, sobre o rio Dordogne. Durante esta iniciou o estudo das causas da hidraulicidade das cales e cinco anos mais tarde, em 1817, redigia uma primeira memória sobre os resultados das suas experiências, com o título *Investigações experimentais sobre a cal de construção, o concreto e as argamassas*, divulgando um método para obter cal hidráulica de qualquer pedra calcária (COUTINHO, 1997). O procedimento consistia em tirar a força da cal viva, misturando-a com argila pura e água, conseguindo uma massa pegajosa que era moldada em esferas. Estas, por sua vez, eram colocadas ao sol e depois em um forno, obtendo-se um material de qualidades completamente diferentes (TORAYA, 1999). Em fevereiro de 1818 a Academia das Ciências de Paris, seguindo o conselho de Prony e de Gay-Lussac, aprovava esta obra, compreendendo o interesse que tinha a descoberta, e em 1819 Vicat estava autorizado a aplicar o novo produto artificial que tinha inventado na construção da ponte de Souillac (COUTINHO, 1997).

Em 1811, o inglês Joseph Aspdin, de Leeds no Condado de Yorkshire, conseguiu fabricar uma excelente cal hidráulica, através da queima a altas temperaturas (em torno de 800°C), de uma mistura de cal e argila. Em 21 de outubro de 1824 recebeu a Patente nº 5022 para *um aperfeiçoamento no método de produzir pedra artificial,* concedida

pelo Rei George IV. O aglomerante obtido foi chamado de "cimento Portland", que pode ser comparado pela sua composição e propriedades ao que hoje chamamos de cal hidráulica. A denominação dada por Aspdin para seu produto se deu em decorrência da semelhança entre seu cimento endurecido e a pedra de Portland, uma famosa pedra calcária branco-prateada que se extraía há mais de três séculos de algumas pedreiras existentes na pequena península de Portland localizada ao sul da Inglaterra, na costa sul do Condado de Dorset (TORAYA, 1999).

Pouco depois de obter a patente, se associou com William Beverly e montaram em 1828 uma fábrica em Wakefield, próxima de Leeds, com a razão social *Aspdin & Beverly Patent Portland Cement Manufacturers.* Em 1843, seu filho W. Aspdin, foi quem pela primeira vez, conseguiu, pela queima a uma temperatura superior (~ 1500 ^{o}C), a obtenção de um aglomerante que continha uma proporção considerável de material sinterizado. Este aglomerante alcançou resistências notadamente superiores às obtidas pelos seus precedentes (LABAHN E KOAHLAAS, 1985). O forno de Cimento Portland utilizado por Aspdin, entre o ano de 1847 e 1850, é o mais antigo existente no mundo até hoje, conservado pelos ingleses como marco histórico. A indústria funcionou até 1892 (TORAYA, 1999).

Em grande medida, a fama que adquiriu o cimento Portland se deve a seu uso no túnel de 360 metros de comprimento, construído em Londres sob o rio Tamisa pelo engenheiro francês Marc I. Brunel. Esta obra havia despertado enorme interesse na Grã Bretanha e no estrangeiro por ser o primeiro túnel no mundo que se construía sob um rio navegável. A construção havia sido iniciada em 1825 usando o cimento romano. Contudo, em certo momento da execução, uma parte do teto cedeu e Brunel, que nesse momento já conhecia o cimento de Aspdin, colocou toneladas do mesmo sobre a fenda e conseguiu vedar debaixo d'água a fissura e concluir com felicidade a obra (TORAYA, 1999). Na mesma época foi também utilizado em outras grandes construções, como nos novos edifícios do Parlamento de Londres (1840-1852) (Fig. 2.5). Segundo a nomenclatura atual pode-se designá-lo como o primeiro "cimento Portland" fabricado (LABAHN E KOAHLAAS, 1985).

Figura 2.5 - Parlamento de Londres construído com cimento Portland de Aspdin.
Fonte: http://www.vivercidades.org.br (acesso realizado em 09/05/2007).

A primeira fábrica com uma produção verdadeiramente significativa foi a da Dupont e Demarle, em 1850, na França (Boulogne-Sur-Mer). Nesse mesmo ano, Vicat e Companhia fundaram outra fábrica em Grenoble, França, que foi a primeira a usar tecnologia por via seca em fornos cíclicos verticais. Cinco anos mais tarde, em 1855, o alemão Hermann Bleibtreu montou uma fábrica em Züellchow, próxima de Stettin, com a qual começou a expandir-se e popularizar-se o uso do cimento Portland pelos países europeus (TORAYA, 1999).

Em 1889 existiam já 60 fábricas de cimento na Alemanha, e 83 em 1900. No início trabalhava-se apenas com fornos verticais descontínuos ou intermitentes. O primeiro forno rotatório foi instalado em 1898.

Em 1862 E. Langen descobriu as propriedades hidráulicas latentes das escórias granuladas de alto-forno (rapidamente esfriadas e vítreas), ao comprovar o desenvolvimento de altas resistências de uma mistura endurecida de cal queimada e as respectivas escórias. A adição de escórias granuladas de alto-forno no cimento Portland foi feita pela primeira vez por G. Prüssing em 1882, dando origem aos chamados cimentos de alto-forno. A adição de sulfatos ocorreu em decorrência das descobertas realizadas por H. Kühl em 1908, que deu origem aos chamados cimentos

sulfosiderúrgicos ou supersulfatados. Junto a essas descobertas alemãs, os primeiros cimentos aluminosos (alto teor de alumina) foram fabricados na França entre 1914 e 1918, sob a patente de J. Bied (LABAHN E KOAHLAAS, 1985).

As primeiras normas para regular a fabricação e o uso do cimento Portland surgiram na Alemanha em 1878. Essa foi a primeira norma alemã relativa a um material, e ao mesmo tempo referente a um produto fabricado em escala industrial. Em 1909 e 1917 surgiram as primeiras normalizações para os cimentos Portland com adições de escórias de alto-forno.

Segundo a atual definição, o cimento é um aglomerante hidráulico para argamassa e concreto, finamente moído, constituído essencialmente por compostos de oxido de cálcio e óxidos de silício, alumínio e ferro, obtidos por sinterização e fusão. A pasta formada pela adição de água no cimento Portland endurece tanto ao ar quando embaixo d'água, na qual mantém sua resistência, sua estabilidade volumétrica (RIGO, 1998).

A primeira tentativa de produzir Cimento Portland no Brasil, se deve ao Comendador Antonio Proost Rodovalho, que em 1888 instalou uma fábrica em sua fazenda, mas que não chegou a produzir regularmente.

Houve também outras tentativas, na Paraíba e no Espírito Santo, mas sem sucesso. A primeira fábrica a produzir normalmente, no Brasil, foi a Cia. Brasileira de Cimento Portland Perus, no ano de 1926. Hoje, o Brasil é um dos oito maiores produtores de Cimento Portland do mundo e, detém uma das mais avançadas tecnologias no fabrico desse insumo. Só no ano de 2000, o Brasil produziu cerca de 39,6 milhões de toneladas de Cimento Portland.

2.5.2 Fabricação do Cimento Portland

A fabricação do cimento Portland envolve um conjunto de operações que pode ser resumido nas seguintes etapas:

Moagem

A preparação da mistura crua (cru) consiste no tratamento da matéria-prima (calcário e argila) nos britadores e moinhos de bola, para que seja reduzida à granulação média de 50 μ.

A granulometria do cru tem papel muito importante na cinética das reações de clinquerização. Não se pode precisar a granulometria ideal, pois ela varia de material para material, dependendo de suas características mineralógicas e estruturais. Kramer (*apud* CAHN *et al*., 1992) verificou que calcários compactos de granulação fina reagem menos que calcários menos compactos e porosos e de granulação fina. As argilas, normalmente, não apresentam problemas de granulação devido ao seu diâmetro menor que 2 μ (SHUKUZAMA *et al*., 1983).

Ao mesmo tempo em que o material é submetido à moagem, inicia-se a mistura da matéria-prima. Conforme o processo, a moagem pode ser feita na presença ou na ausência de água (*via úmida* ou *via seca*).

Dosagem da Mistura Crua

Consiste no controle químico dos elementos presente para a obtenção de um cimento Portland de composição desejada.

Durante o processo de fabricação do cimento, a composição, a proporção, a granulometria e a homogeneização, tanto da matéria-prima como da mistura crua são rigorosa e periodicamente controladas. Sobretudo no processo de via seca, exige-se o controle químico contínuo e preciso da matéria-prima e da mistura crua. Métodos analíticos tais como a espectrometria de raios X são bastante empregados para o controle do processo.

Para o controle e dosagem da mistura crua os parâmetros mais utilizados são (SHUKUZAMA *et al.*, 1983):

- O módulo de hidraulicidade (MH) que relaciona a cal com os componentes ácidos, expressos em porcentagem. Tem seus valores normais estabelecidos entre 1,7 < MH < 2,2.

$$MH = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \tag{2.1}$$

- O fator de saturação de cal (FSC) que também relaciona o CaO com os demais componentes, sendo mais utilizado pelas unidades industriais que o parâmetro anterior. Tem seus valores normais estabelecidos entre 0,90 < FSC < 0,99.

$$FSC = \frac{CaO}{2{,}81SiO_2 + 1{,}18Al_2O_3 + 0{,}65Fe_2O_3} \tag{2.2}$$

- O módulo de sílica (MS) que relaciona a sílica com os fundentes, expressos em porcentagem. Tem valores normais estabelecidos entre 1,2 < MS < 4,0; sendo os valores compreendidos entre 2,4 e 2,7 considerados ideais.

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \tag{2.3}$$

- O módulo de alumina-ferro ou de fundentes (MA), que relaciona a alumina com o óxido de ferro, expressos em porcentagem, tem importância na fabricação e no tipo de cimento produzido. Tem valores normais estabelecidos entre 1 < MS < 4; sendo os valores compreendidos entre 1,4 e 1,6 considerados ideais. Em cimento brancos o MA atinge valores máximos.

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \tag{2.4}$$

Homogeneização da Mistura Crua

A mistura crua devidamente dosada e com a finura adequada, deve ter a sua homogeneização assegurada para permitir, na clinquerização, uma perfeita combinação dos elementos formadores de clínquer.

No processo de fabricação por via úmida, o meio dispersante para misturar a matéria-prima, a água, é adicionado nos moinhos de bolas. A pasta formada, com cerca de 35% a 45% de água, é bombeada para os tanques de homogeneização onde, durante uma hora, é feita a homogeneização por meio de pás mecânicas. A pasta é controlada quimicamente e, quando necessário, a sua composição é corrigida.

No processo de fabricação por via seca o meio dispersante é o ar. A matéria-prima, já misturada, sai do moinho é transportada para os silos de homogeneização onde é necessário um perfeito controle químico juntamente com uma dosagem adequada da matéria-prima, para garantir uma boa homogeneidade da mistura, aplicando-se, se necessário, correções na sua composição.

Formação do Clínquer

Consiste no aquecimento controlado da mistura crua, devidamente dosada e homogeneizada, em forno apropriado até temperaturas de aproximadamente 1450 ^{o}C a 1500 ^{o}C. No processo de formação dos minerais de clínquer, há uma série de reações de natureza endotérmica e exotérmica, conforme a absorção ou desprendimento de calor.

A Tabela 2.10 mostra as principais reações que ocorrem na fabricação do clínquer.

Tabela 2.10 - Principais reações na fabricação do clínquer.
Fonte: adaptado de SHUKUZAWA (1983).

Temperatura	Processo	Reação
Até 100 ^{o}C	Evaporação de água livre	Endotérmica
500 ^{o}C	Desidroxilação dos minerais argilosos	Endotérmica
800 ^{o}C	Decomposição dos calcários	Endotérmica
900 ^{o}C	Recristalização dos minerais de argila.	Exotérmica
900 ^{o}C - 1200 ^{o}C	Reação CaO com os alumino-silicatos	Exotérmica
1200 ^{o}C - 1280 ^{o}C	Início de formação da fase líquida	Exotérmica
1280 ^{o}C	Formação do C_2S	Exotérmica
1280 ^{o}C - 1330 ^{o}C	Formação principal da fase líquida e formação de C_3S	-
1330 ^{o}C - 1450 ^{o}C	Crescimento dos cristais de C_3S e C_2S	-
1200 ^{o}C	Cristalização da fase líquida	Exotérmica

No estado sólido, as reações se dão por meio de difusões iônicas. Estas difusões são aceleradas com o aparecimento de uma fase líquida, localizada na interface dos grãos e que começa a se formar à temperatura próxima de 1300 ^{o}C. A velocidade de difusão e, conseqüentemente, a capacidade de clinquerização estão relacionadas à quantidade e à viscosidade da fase líquida.

À temperatura de clinquerização (acima de 1300 ^{o}C), parte do material é constituído por uma fase líquida. A relação de equilíbrio entre essa fase líquida e a fase sólida pode ser estudada com auxílio de diagramas de equilíbrio envolvendo SiO_2, CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3. Tais diagramas não consideram o efeito de soluções sólidas diluídas no sistema de impurezas, que provocam modificações nos sistemas e cujos efeitos na estabilidade e crescimento dos minerais pouco se conhecem.

A mineralogia do clínquer Portland é muito complexa, apesar de estar formado por basicamente quatro fases conforme mostrado na Tabela 2.11. A composição e a cristalização dessas fases variam com diversos fatores, tais como a composição química e mineralógica das matérias-primas, as características do tratamento térmico imposto, a finura do "cru" (mistura proveniente da dosagem, moagem e homogeneização do calcário e da argila), as reações de difusão entre as fases, além das transformações polimórficas que podem ocorrer e da cristalização metaestável de alguns compostos (ZAMPIERI, 1993). Os elementos presentes em menores proporções (Mg, Na, K, S, etc.) têm influência importante sobre as características do produto final, formando soluções sólidas com as fases principais (GOGUEL, 1993).

Na análise química do clínquer, obtêm-se seus componentes em óxidos, e utilizando uma estimativa proposta por R. H. Bogue, é possível encontrar os valores em termos percentuais dos compostos potenciais do clínquer; mas, para isso, algumas simplificações devem ser feitas. Assume-se que os quatro componentes principais são o C_3S, C_2S, C_3A e o C_4AF, que todo Fe_2O_3 presente ocorre no C_4AF, e que o restante do Al_2O_3 ocorre no C_3A (TAYLOR, 1992). Além disso, assume-se que todos os materiais formados são cristais. Essas abreviaturas são válidas somente para as fases puras, as quais jamais aparecem nos clínqueres industriais. Os verdadeiros minerais de clínquer

contêm impurezas de elementos secundários tais como Al, Fe, Mg, Na, K, Cr, Ti, Mn, P etc., sob a forma de soluções sólidas. Por outro lado, freqüentemente, aparecem duas outras fases mineralógicas individualizadas: periclázio (MgO cristalizado) em clínqueres magnesianos e CaO livre em clínqueres com alto fator de saturação de cal ou com problemas no processo de fabricação.

Tabela 2.11 - Composição mineralógica do clínquer de cimento Portland.
Fonte: Adaptado de ALMEIDA E KATTAR (1997).

Nome do compostos	Composição em óxidos *	Abreviatura	% no Clínquer
Silicato Tricálcico (Alita)	$3CaO.SiO_2$	C_3S	50 - 65
Silicato Dicálcico (Belita)	$2CaO.SiO_2$	C_2S	15 - 25
Aluminato Tricálcico (Celita)	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	6 - 10
Ferroaluminato Tetracálcico (Brownmillerita ou Ferrita)	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	3 - 8
Cal Livre	CaO	C	0,5 – 1,5

(*) Nos clínqueres industriais não ocorrem as fases puras, pois há significativa incorporação de elementos minoritários (K, Na, Ti, Mg, etc.).

Levando-se em consideração as simplificações sugeridas, as equações propostas por R.H. Bogue em 1929 (BOGUE, 1955), para uma relação entre o óxido de alumínio e o óxido de ferro igual ou superior a 0,64, podem ser escritas por:

$C_3S = 4,07.CaO – 7,60.SiO_2 – 6,72.Al_2O_3 – 1,43.Fe_2O_3 – 2,85.SO_3$

$C_2S = 2,87.SiO_2 – 0,754.C_3S$

$C_3A = 2,65.Al_2O_3 – 1,69.Fe_2O_3$

$C_4AF = 3,04.Fe_2O_3$

A percentagem de sulfato de cálcio é obtida pelo produto de 1,70 pela percentagem de trióxiodo de enxofre (SO_3).

Apesar das condições de formação das fases mineralógicas do clínquer serem um pouco divergentes das propostas por Bogue e seu sistema de cálculo ter sido aperfeiçoado por

outros pesquisadores, as suas fórmulas apresentam grande utilidade prática na indústria do cimento, pois dão uma idéia da composição do clínquer, utilizando técnicas da química analítica, sem necessidade de instrumentos sofisticados.

Na Tabela 2.12 apresenta-se a composição química do clínquer de cimento Portland fornecida por ALMEIDA e KATTAR (1997):

Tabela 2.12 - Composição química do clínquer de cimento Portland.
Fonte: Adaptado de ALMEIDA E KATTTAR (1997).

	Fórmula	**Abreviação**	**Composição (%)**
Óxido de Cálcio	CaO	C	59 – 67
Sílica	SiO_2	S	16 – 26
Alumina	Al_2O_3	A	4 – 8
Hematita	Fe_2O_3	F	2 – 5
Magnésia	MgO	M	0,8 – 6,5
Óxido de Sódio	Na_2O	N	0 – 1,5
Óxido de Potássio	K_2O	K	0 – 1,5
SO_3	SO_3	$\overline{S}$	0,5 – 1,2

Resfriamento

O clínquer sai do forno a uma temperatura aproximada de 1200 ^oC e sofre um tratamento no resfriador industrial, para reduzir rapidamente a sua temperatura para valores entre 50^{o}C e 70^{o}C.

Adições Finais e Moagem do Clínquer

O clínquer resfriado é transportado para a moagem final para atingir a finura conveniente, onde é também acrescido de certa quantidade de adições, tais como escórias minerais, pozolanas, sílica ativa, filler de calcário, dando origem aos cimentos Portland existentes no mercado. O gipso normalmente é utilizado para regular o tempo inicial de pega do cimento é limitado em até 5% em massa.

2.3.3 Propriedades das Principais Fases Mineralógicas do Cimento Portland

A Tabela 2.13 apresenta algumas características das principais fases mineralógicas presentes no cimento Portland:

Tabela 2.13 - Características das principais fases constituintes do cimento Portland. Fonte: Adaptado de TAYLOR (1992); MEHTA e MONTEIRO (1994).

Componente	Resistência mecânica	Calor de hidratação	Velocidade de hidratação	Resistência à agressividade
C_3S	Alta inicial	Médio	Média	Média
C_2S	Alta final	Baixo	Lenta	Grande
C_3A	Nenhuma	Elevado	Rápida	Pequena
C_4AF	Nenhuma	Médio	Média	Indiferente

A seguir, são apresentadas as características das principais fases mineralógicas presentes no cimento Portland:

Silicato Tricálcico (C_3S)

O silicato tricálcico (C_3S), também chamado de alita, é o principal constituinte do clínquer e constitui cerca de 50 – 65% de sua massa. Sua fórmula pura é Ca_3SiO_5, mas sua composição e estrutura podem mudar um pouco na presença de íons Mg^{+2}, Al^{+3} e Fe^{+3}. No forno, quando a temperatura é maior que 1450^oC, os cristais são menores e mais íons são incorporados à sua estrutura. Quando as temperaturas são menores, os cristais são maiores e menos íons são incorporados. Seus grãos são eqüidimensionais e incolores. Pode se apresentar em três tipos de estruturas: monoclínica, triclínica e romboédrica.

A morfologia mais freqüente de aparecimento do C_3S é sob forma de cristais tabulares compactos tendo seções transversais hexagonais. Essa forma é denominada idiomórfica. Muitas vezes, porém, os cortes transversais apresentam cristais cujos contornos possuem reentrâncias e saliências. Essas formas são ditas xenomórficas. Entre ambos

os extremos ocorrem as chamadas formas subidiomórficas. Podem-se reconhecer, freqüentemente, inclusões de belita ou CaO livre e, também, de periclásio dentro dos cristais de C_3S (SHUKUZAMA *et al.*, 1983).

Reage relativamente rápido com a água sendo sua velocidade de hidratação controlada pela velocidade de difusão dos íons através das camadas sobrejacentes do produto hidratado. Libera grande quantidade de hidróxido de cálcio e possui alto calor de hidratação (120 cal/g). É o principal componente para o desenvolvimento da resistência de curto prazo, principalmente aos 28 dias (TAYLOR, 1992).

Silicato Dicálcico (C_2S)

O silicato dicálcico (C_2S), constitui de 15 – 25% do clínquer. Sua fórmula é Ca_2SiO_4, e pura contém 34,9% de SiO_2 e 65,1% de CaO, mas sua composição e estrutura também podem mudar um pouco na presença de alguns íons. Ao contrário do C_3S, o C_2S apresenta estruturas nitidamente diferentes, podendo-se, portanto, prever propriedades hidráulicas diferentes (TAYLOR, 1992).

Dependendo das condições de temperatura no interior do forno e da quantidade de impurezas presentes, cinco tipos de C_2S podem ser formados, α, α'H, α'L (temperaturas acima de 1500 ^oC), β (por volta de 1450 ^oC) e γ (por volta de 670 ^oC), diferenciados pelos íons incorporados nas suas estruturas. Pode apresentar forma cristalina monoclínica e romboédrica. No estudo do polimorfismo do C_2S, o problema mais importante é a transformação de $\beta - \gamma$ e sua estabilização. Na forma β (larnita) o poliedro de coordenação do íon cálcio é irregular e as ligações Ca-O mais longas facilitam a hidratação. A forma γ é considerada inerte ou pouco hidráulica. Esta inércia se deve à coordenação simétrica do íon cálcio e à grande força de ligação Ca-O, devida à baixa coordenação do cálcio. Segundo certas condições termodinâmicas, a forma β pode passar para a forma γ, com variação do volume de 12% provocando a pulverização do clínquer.

As formas α e α' são pouco conhecidas, mas é certo que apresentam hidraulicidade maior que as outras formas de C_2S. Estudos feitos por meio de microscopia de luz transmitida mostraram que as inclusões arredondadas de C_2S eram do tipo α' (bredigita). Os álcalis têm papel importante nas propriedades do C_2S: o potássio estabiliza a forma α' e o sódio a forma α, ambas mais reativas que a forma β (SHUKUZAMA *et al.*, 1983).

Elementos como Mg, Al, Na, Ba, Ti e outros podem substituir o Ca e o Si, dentro de certos limites, no retículo C_2S, provocando desordens reticulares e estabilizando as diferentes formas de C_2S nas condições ambientais. Provocam, também, variações nas suas propriedades.

A morfologia mais freqüente e desejável de aparecimento dos cristais de C_2S é sob a forma de uma esfera que em seções transversais são bastante regulares. Muitas vezes, porém, a forma arredondada é substituída por formas com reentrâncias e saliências que se assemelham a dedos, daí se originando o termo digitada. As formas intermediárias são ditas em início de digitação.

O termo genérico belita, comum em clínqueres comerciais, corresponde a um βC_2S de retículo ligeiramente modificado pela adição de íons estranhos em forma de soluções sólidas. Reage lentamente com a água porque tem uma estrutura mais regular, ou seja, mais estável que o C_3S. Contribui para a resistência nas idades avançadas, principalmente ao fim de um ano ou mais. O produto final da reação do C_2S tem uma relação cal / sílica de 1,65 (TAYLOR, 1992). Em comparação à alita, desprende menor calor de hidratação e libera, também, menor quantidade de cal por ocasião da hidratação.

Fase Intersticial

A fase intersticial do clínquer é originada da cristalização, durante o resfriamento da fase líquida, e tem um importante papel no processo de clinquerização; quer físico-químico, favorecendo e acelerando as reações de formação dos silicatos, quer físico-

mecânico, regendo o mecanismo da granulação do clínquer e influindo na formação de anéis no forno de cimento. A fase intersticial é formada essencialmente por C_3A e C_4AF.

Microscopicamente, pode-se apresentar homogênea e sem distinção entre C_3A e o C_4AF, caso em que é considerada vítrea, decorrente das condições favoráveis de resfriamento rápido.

Por outro lado, pode apresentar-se diferenciada em C_3A e C_4AF. Nesse caso, a fase é considerada cristalina, fato originado das condições lentas do segundo resfriamento. O C_3A apresenta os contornos retilíneos e bem diferenciados dos cristais de C_4AF.

a) Aluminato Tricálcico (C_3A)

O aluminato tricálcico (C_3A) constitui cerca de 4 – 8% do clínquer de cimento Portland, compondo a fase intersticial entre os cristais de alita e belita. Sua fórmula é $Ca_3Al_2O_6$, mas sua composição e estrutura podem mudar um pouco na presença de íons Si+4, Na+, K^+ e Fe^{+3}. Na sua forma pura contém 62,3% de CaO e 37,7% de Al_2O_3.

O C_3A industrial pode apresentar-se sob três formas: cúbica, ortorrômbica e tetragonal. A forma monoclínica também pode ser encontrada, mas não no clínquer do cimento Portland. Duas formas sempre podem coexistir e existem diferenças de reatividade entre as três formas: a forma cúbica hidrata-se mais rapidamente que as duas outras formas, que são semelhantes.

Ele reage rapidamente com a água e libera uma grande quantidade de calor de hidratação (270 cal/g). É o principal responsável pela rapidez da pega, quando presente na forma cristalina. Atua como fundente na fabricação do cimento Portland (TAYLOR, 1992).

b) Ferro Aluminato Tetracálcico (C_4AF)

O ferroaluminato tetracálcico ou brownmillerita (C_4AF) constitui de 3 – 8% do clínquer do cimento Portland. Na sua forma pura contém 46,1% de CaO, 21,0% de Al_2O_3 e 32,9% de Fe_2O_3. Sua fórmula é Ca_2AlFeO_5, mas pode mudar por causa da variação da relação Al / Fe e pela incorporação de alguns íons. É encontrado na forma monoclínica, tetraédrica ou octaédrica. Cristaliza-se no sistema ortorrômbico (SHUKUZAMA *et al.*, 1983).

O C_4AF não é um composto definido, mas uma solução sólida de forma geral $2Ca.(Al,Fe)_2O_3$, representando um termo da solução sólida que varia de C_2F a C_8A_3F. Apresenta valor hidráulico baixo e tem pequena participação na resistência aos esforços mecânicos do cimento. Sua propriedade principal é a resistência à corrosão química. O C_4AF é responsável, também, pela coloração cinzenta do clínquer, dada a presença de ferro, por isso não deve estar presente nos clínqueres brancos (SHUKUZAMA *et al.*, 1983).

Apresenta-se sob a forma de solução sólida atuando como fundente na fabricação do cimento Portland (TAYLOR, 1992).

Componentes Secundários

a) Cal Livre (CaO)

Os cristais de CaO livre podem, eventualmente, ser encontrados no clínquer por deficiência dos processos de fabricação. São sempre encontrados sob a forma de cristais arredondados e sempre associados com a alita e a fase líquida. Normalmente, não coexistem com o C_2S, pois haveria uma cominação entre ambos, formando C_3S. A única exceção ocorre na transformação do C_3S em C_2S e CaO livre secundário, tratando-se, porém, de decomposição de uma fase instável a temperaturas mais baixas.

Outra exceção mencionada por alguns autores seria o caso de coexistência de CaO livre com álcali-belita ($KC_{23}S_{12}$), onde a substituição de uma molécula de CaO por K_2O transformaria a belita num componente pouco hidráulico e de difícil combinação com a CaO livre.

Em geral, a cal livre pode resultar de uma combinação incompleta dos constituintes da matéria-prima (calcário e argila), gerada a partir de quatro causas principais: queima insuficiente (tempo curto e/ou temperatura baixa de clinquerização), homogeneização insatisfatória, moagem inadequada do componente calcário do cru e dosagem elevada de cal na mistura crua (alto fator de saturação de cal), sendo que estes dois últimos fatores são mais comumente observados em clínqueres nacionais. A cal livre pode ainda ter origem secundária a partir do primeiro resfriamento lento por decomposição do C_3S ou por sua desestabilização por elementos menores (SHUKUZAMA *et al.*, 1983).

O excesso de cal livre é o fator determinante em cimentos que exibem expansão a frio.

b) Periclásio

O periclásio aparece normalmente em clínqueres ricos em MgO. Possuem seções transversais, quando idiomórficos, hexagonais ou quadrangulares. Quando xenomórficos, apresentam aspecto dendrítico.

Se as condições de resfriamento forem lentas serão facilmente identificáveis ao microscópio pelo seu relevo mais alto (em conseqüência da elevada dureza) e, também, pela sua capacidade de resistir aos reagentes químicos.

Porém quando as condições de resfriamento são rápidas, o periclásio aparece sob a forma de grãos muito finos na fase intersticial, cuja individualização dos cristais nem sempre é percebida.

A simples presença de periclásio no clínquer indica um teor de MgO superior a 2% fato muito conhecido já que até 1,5% a 2% de MgO podem ser incorporados ao clínquer sob

a forma de solução sólida. Além disso, a presença de zonas de periclásio, associadas ou não à cal livre indica a utilização de calcário magnesiano de granulação inadequada (moagem insatisfatória). Por outro lado, cristais de periclásio com formas irregulares a arredondadas, com dimensões desenvolvidas (maior que 30 μm) indicam a assimilação pelo clínquer de pedaços de refratário cromo-magnesiano que recobre a zona de sinterização do forno (SHUKUZAMA *et al.*, 1983).

As expansões observadas nos ensaios de cimento por autoclave, decorrentes da presença de periclásio são funções da dimensão e freqüência dos cristais ou zonas de periclásio no cimento.

Compostos Alcalinos e Sulfatos

Os compostos alcalinos Na_2O e K_2O se encontram em abundância na natureza misturados nas matérias-primas utilizadas na fabricação do cimento Portland, principalmente na argila. A quantidade total de álcalis no cimento em geral não ultrapassa 1,5%.

Os sulfatos podem ser provenientes das argilas e dos calcários, e do combustível do forno de cimento. No cimento Portland comum, a gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) ou o sulfato de cálcio anidro ($CaSO_4$) é adicionado ao clínquer retardando sua pega instantânea (TAYLOR, 1992)

Outros Compostos

O TiO_2 pode ser originário da argila, e substitui a sílica no cimento formando $3CaO.TiO_2$ e $2CaO.TiO_2$, com estruturas análogas ao C_3S e C_2S, que aumentam a resistência nas primeiras idades. A presença de Mn_2O_3 no cimento forma o $4CaO.Al_2O_3.Mn_2O_3$, análogo ao C_4AF, podendo trazer um sensível ganho de resistência. A presença de CaF_2 (fluorita) altera a formação e o endurecimento do C_3S e do C_2S. O P_2O_5 provoca a decomposição do C_3S para C_2S e reage com a cal liberada. Além desses compostos, existem outros óxidos adicionais provenientes da matéria-

prima, e eles influem na temperatura de fusão da mistura, ou seja, na fase de clinquerização, diminuindo essa temperatura (LEA, 1970).

2.3.4 Hidratação do Cimento Portland

O termo hidratação refere-se às reações do cimento com a água que ocorrem com o transcorrer do tempo, dando origem a uma matriz firme e resistente (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

O mecanismo de hidratação inicialmente envolve processos de dissolução e precipitação. Primeiro, a dissolução dos compostos anidros em componentes iônicos, e a precipitação dos hidratos devido à baixa solubilidade. Esse processo é dominante nos estágios iniciais, devido à disponibilidade de espaço na pasta. Num estágio seguinte, tem-se o processo topoquímico ou hidratação do estado sólido, em que a hidratação ocorre na superfície do grão anidro, ocorrendo uma redução progressiva do tamanho do grão (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

A hidratação dos aluminatos é imediata; porém no cimento Portland, devido à presença de gipsita, esta reação é mais lenta. Os produtos de hidratação formados pelo C_3A e o C_4AF são semelhantes.

O C_3A apresenta uma grande solubilidade, mas na presença dos sulfatos essa solubilidade é diminuída, tendo como principais produtos dessa hidratação a etringita e o monossulfato. A reação de formação da etringita é, segundo TAYLOR (1992), dada por:

$$C_3A + 3C\overline{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\overline{S}_3H_{32} + CALOR$$

A etringita, $C_6A\overline{S}_3H_{32}$ ou $6CaO.Al_2O_3.(SO_4)_3.32H_2O$, é o primeiro hidrato a se cristalizar devido à elevada relação sulfato/alumínio no início da hidratação. A formação da etringita contribui para a perda de consistência e para o início da

solidificação da pasta, com a formação de um pico de calor. Mais tarde, de 30 a 40 horas decorrentes do contato do cimento com a água, depois do sulfato (gipsita) ter sido consumido, e se ainda houver C3A presente, a concentração de aluminatos se eleva e a etringita torna-se instável sendo convertida em monossulfato, $C_4A\overline{S}H_{12}$ ou $4CaO.Al_2O_3.SO_4.12H_2O$, com a formação de um segundo pico de calor (Figura 2.6). A reação da etringita com a aluminato segundo TAYLOR (1992) é dada por:

$$C_6A\overline{S}_3H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 3C_4A\overline{S}H_{12} + \text{CALOR}$$

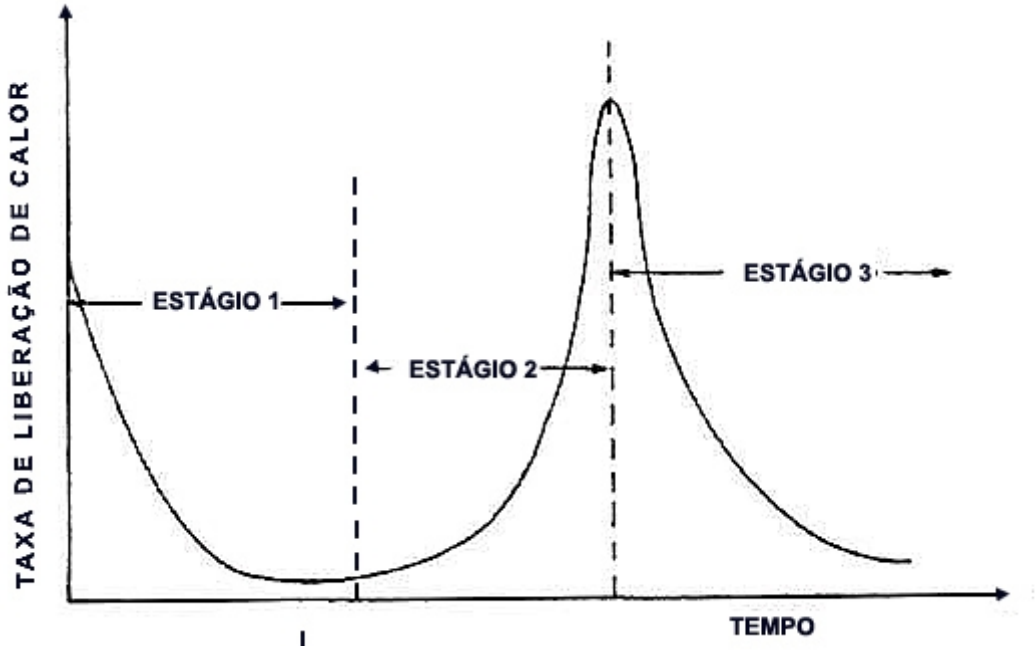


Figura 2.6 - Curva da hidratação do C_3A na presença de sulfato de cálcio.
Fonte: JAWED *et al*., 1983.

A hidratação do ferroaluminato tetracálcico também é influenciada pela presença da gipsita, embora não seja tão rápida quanto a do C_3A. No entanto, a reação do C_4AF com o sulfato e com a água gera um produto similar à etringita (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Quanto à morfologia, as partículas da etringita, na forma primária, ocorrem como bastões finos e longos (entre 4μm a 5μm), comumente referenciados na literatura como

“agulhas”. A etringita secundária, produzida pelo ataque de sulfato de procedência externa, tem suas partículas mais curtas, grossas e de seção transversal hexagonal (LARANJEIRA, 1991).

O hidrato de monossulfato de aluminato de cálcio, quando presente, é facilmente reconhecido por sua estrutura morfológica de placas hexagonais, com vários μm de comprimento, mas apenas 0,1 μm, aproximadamente de espessura (LARANJEIRA, 1991).

O C_3S e o C_2S constituem quase 90% do cimento Portland. A hidratação do C_3S e do C_2S produz o principal produto de hidratação: o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Esse produto de hidratação é responsável pelas características mecânicas e pela durabilidade do concreto. Os íons sulfato, que entram em solução pela dissolução da gipsita, têm um efeito retardador nos aluminatos e acelerador nos silicatos.

As reações de hidratação do C_3S e do C_2S, segundo JAWED *et al.* (1983), são dadas por:

$$2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH + CALOR \quad (\Delta H = -1114\ kJ/mol)$$

$$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 + 1CH + CALOR \quad (\Delta H = -43\ kJ/mol)$$

A hidratação do C_3S é dividida em 5 estágios conforme mostrado na Figura 2.7.

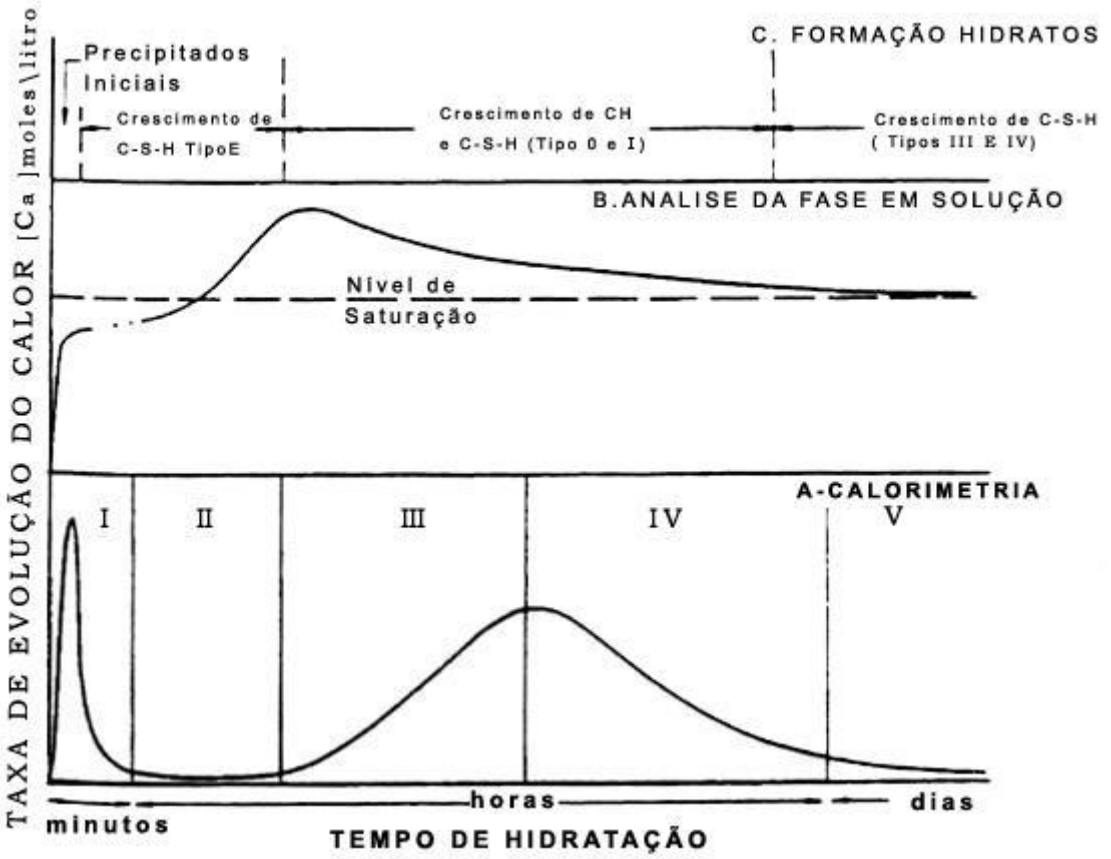


Figura 2.7 - Esquema da taxa de liberação de calor durante a hidratação dos silicatos. Fonte: JAWED et al. (1983); ZAMPIERI (1993).

Considerando-se a termo-cinética da hidratação (Figura 2.7), durante o período de dormência, os silicatos de cálcio (principalmente C_3S) hidratam-se com uma velocidade baixa, formando um tipo de C-S-H. Nesta etapa, os mecanismos envolvidos são nucleação e crescimento ou difusão (JAWED *et al.*, 1993). Finalmente, após um tempo de 45 minutos a 2 horas do início da hidratação, cristais de hidróxido de cálcio começam a formar-se a partir da solução. Com isso, há uma queda na concentração de cálcio e acelera-se a dissolução do C_2S e C_3S. No período que se segue, as reações que prevalecem são o crescimento dos cristais de portlandita, $Ca(OH)_2$ ou CH, e a formação de C-S-H, que são reações exotérmicas. Fala-se ainda de um quinto período, chamado de "período de difusão" ou "de regime permanente", no qual as transformações são muito lentas e controladas por difusão (JAWED *et al.*, 1993). Ocorre aqui o crescimento das partículas de C-S-H e a densificação estrutural.

A composição química geralmente citada para o CSH é $C_{1,5}SH_{1,5}$ (DIAMOND, 1976), mas este não é um valor fixo, mesmo para o CSH produto de hidratação do C_3S puro. Há diferenças significativas, no que diz respeito à composição, não somente entre amostras de uma mesma pasta, mas também entre partículas de uma mesma amostra. O caráter quase amorfo do espectro de difração de raios X do CSH sugere que ou o gel é quase amorfo ou ele é constituído de material completamente amorfo com uma pequena proporção de partículas de melhor cristalinidade (DIAMOND, 1976). A verdadeira estrutura do CSH é considerada desconhecida e provavelmente localmente variável.

Morfologicamente, a portlandita, nas primeiras idades após a hidratação, apresenta-se como uma "placa fina hexagonal", de tamanho considerável. À medida que hidratação prossegue, os depósitos de CH crescem muito, alterando sua morfologia: as placas perdem seu contorno hexagonal e invadem e englobam outras regiões da pasta contendo gel e outros constituintes. A pasta madura é, então, caracterizada por extensos depósitos deste material, facilmente reconhecíveis (DIAMOND, 1976).

Outros compostos podem estar presentes na pasta hidratada. O hidrato de aluminato tetracálcico, $4CaO.Al_2O_3.13H_2O$ ou C_4AH_{13}, é encontrado em pastas de cimento, onde um baixo teor de gesso foi empregado (LARANJEIRA, 1991). Apresenta estrutura morfológica de placas hexagonais, semelhantes ao $C_4A\overline{S}H_{12}$ (DIAMOND, 1976).

As fases C_3S, β-C_2S e C_4AF estão presentes em pastas de pouca idade, mas diminuem naturalmente, à medida que a hidratação prossegue (LARANJEIRA, 1991).

A reação do C_2S é muito mais lenta do que a do C_3S. Apesar de serem formados pelos mesmos elementos, o C_3S é muito mais reativo, pois os íons oxigênio se concentram num lado de cada íon cálcio, deixando vazios estruturais responsáveis pela alta energia e reatividade da estrutura. No C_2S, esses vazios são geralmente menores e a estrutura é mais regular, tornando esse composto menos reativo (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Indicações específicas das quantidades relativas das diferentes fases na pasta de cimento endurecida são raras na literatura. DIAMOND (1976), sugere as seguintes proporções (por peso) para uma pasta de cimento totalmente hidratada: CSH (~ 70%); CH (~ 20%); $C_6A\overline{S}_3H_{32}$ e o $C_4A\overline{S}H_{12}$, (~ 7% juntos); resíduos de clínquer e outros constituintes menores (~ 3%).

2.3.5 Classificação dos Cimentos

No Brasil, há vários tipos de cimento Portland sendo produzidos, atendendo a uma diversa gama de aplicações. A Tabela 2.14 fornece a constituição dos cimentos Portland normatizados no Brasil, a Tabela 2.15 suas nomenclaturas segundo a ABNT e a Tabela 2.16 algumas características especificadas pela ABNT para os cimentos brasileiros.

Tabela 2.14 - Constituição dos cimentos Portland normatizados no Brasil.
Fonte: ZAMPIERI (1993).

Tipos de Cimento Portland	**Sigla**	**Constituição**				**Normas ABNT**
		Clínquer + Gesso	**Escória**	**Pozolana**	**Mat. Carbonático**	
Comum	CP I CP I – S	100% 95 – 99%	0% 1 – 5%			NBR 5732
Composto	CP II – E CP II – Z CP II – F	56 – 94% 76 – 94% 90 – 94%	6 – 34 % 0% 0%	0% 6 – 14% 0%	0 – 10% 0 – 10% 6 – 10%	NBR 11578
Alto-forno	CP III	25 – 65%	35 – 70%	0%	0 – 5%	NBR 5735
Pozolânico	CP IV	45 – 85%	0%	15 – 50%	0 – 5 %	NBR 5736
Alta Resistência Inicial	CP V – ARI	95 – 100%	0%	0%	0 – 5 %	NBR 5733
Resistência aos Sulfatos	RS	idêntica a um dos cinco anteriores, do qual é derivado				NBR 5737
Destinado à Cimentação de Poços Petrolíferos	CPP classe G	100%	0%			NBR 9831

Tabela 2.15 - Nomenclatura do cimento Portland segundo a ABNT.
Fonte: *apud* COSTA (1999), adaptado de ALMEIDA e KATTAR (1997).

Nome técnico		**Sigla**	**Classe**	**Identificação do tipo e classe**
Cimento Portland Comum (NBR 5732:1991)	Cimento Portland Comum	CP I	25 32 40	CP I - 25 CP I - 32 CP I - 40
	Cimento Portland Comum com adição	CP I - S	25 32 40	CP I - S - 25 CP I - S - 32 CP I - S - 40
Cimento Portland Composto (NBR 11578:1991)	Cimento Portland Composto com escória	CP II - E	25 32 40	CP II - E - 25 CP II - E - 32 CP II - E - 40
	Cimento Portland Composto com Pozolana	CP II - Z	25 32 40	CP II - Z - 25 CP II - Z - 32 CP II - Z - 40
	Cimento Portland Composto com Filer	CPII - F	25 32 40	CP II - F - 25 CP II - F - 32 CP II - F - 40
Cimento Portland de alto-forno (NBR 5735:1991)		CP III	25 32 40	CP III - 25 CP III - 32 CP III - 40
Cimento Portland Pozolânico (NBR 5736:1991)		CP IV	25 32	CP IV - 25 CP IV - 32
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (NBR 5733:1991)		CP V - ARI		CP V - ARI
Cimento Portland Resistente aos Sulfatos (NBR 5737:1992)			25 32 40	Sigla e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo RS. Exemplos: CPI-32RS, CPII-F-32RS
Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (NBR 13116:1994)			25 32 40	Sigla e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo BC. Exemplos: CPI-32BC, CPII-F-32BC
Cimento Portland Branco (NBR 12989:1993)	Cimento Portland Branco Estrutural	CPB	25 32 40	CPB - 25 CPB - 32 CPB - 40
	Cimento Portland Branco Não Estrutural	CPB		CPB
Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos (NBR 98 31:1993)		CPP	G	CPB - Classe G

Tabela 2.16 - Características especificas segundo a ABNT.
Fonte: *apud* COSTA (1999), adaptado de BAUER (1997).

Propriedades / Tipos		**Cimento Portland Comum**			**Cimento Portland de Alta Resistência Inicial**	**Cimento Portland de Alto-Forno**		**Cimento Portland Pozolânico**		**Cimento Portland de Moderada Resistência a Sulfatos**		**Cimento Portland de Alta Resistência a Sulfatos**
		25	**32**	**40**		**25**	**32**	**25**	**32**	**25**	**32**	
MgO máx. (%)		6,5	6,5	6,5	6,5			6	6	6,5	6,5	6,5
Perda ao fogo máx. (%)		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Finura	Resíduo na peneira 0,075 (%)	15	15	15	6	10	10	12	12	15	15	15
	cm^2/g	2400	2600	2600	3000	2600	2800	2500	2900	2600	2600	2600
Tempo Mínimo de Pega Vicat (h)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Resistências Mínimas de Argamassa Normalizada (MPa)	1 dia				11							
	3 dias	8	10	14	22	8	10	7	10	8	10	
	7 dias	15	20	24	31	15	20	15	18	15	20	10
	28 dias	25	32	40		25	32	25	32	25	32	20
	90 dias					32	40	32	40			
Norma brasileira		NBR 5732:1991			NBR 5733:1991	NBR 5735:1991		NBR 5736:1991		NBR 5737:1992		NBR 5737:1992

Para efeito comparativo a Tabela 2.17 fornece a nomenclatura dos cimentos Portland segundo a norma americana ASTM e a Tabela 2.18 suas principais características.

Tabela 2.17 - Nomenclatura do cimento Portland segundo a ASTM.
Fonte: *apud* COSTA (1999), adaptado de DOBROWOLSKI (1998).

Tipo de Cimento	**Nome Técnico**	**Características**
Tipo I	Cimento Portland Comum	Padrão
Tipo II	Cimento Portland Modificado	Moderado desenvolvimento do calor de hidratação.
Tipo III	Cimento de Alta Resistência	Difere-se do tipo I, por apresentar uma maior finura e um teor mais elevado de C_3S.
Tipo IV	Cimento de Baixo Calor de Hidratação	A redução do calor de hidratação é conseguida através da redução na proporção de C_3A e C_3S.
Tipo V	Cimento Resistente a Sulfatos	Este cimento apresenta uma proporção significativamente baixa de C_3A.

Tabela 2.18 - Características do cimento Portland segundo a ASTM.
Fonte: *apud* COSTA (1999), adaptado de BAUER (1987).

Propriedades / Tipos		**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**
MgO max. %		5	5	5	5	4
Perda ao fogo máx. %		3	3	3	2,3	3
Finura cm^2/g		1600	1700		1800	1800
Tempo de pega Vicat	Início	45	45	45	45	45
	Fim (h máx.)	10	10	10	10	10
Resistência à compressão da argamassa 1:2,75 (MPa)	1 dia			8,7		
	3 dias	6	5,2	17,5		
	7 dias	12	10,4		5,6	10,4
	28 dias	21	21		14	21

2.4 A Zona de Transição Interfacial Entre o Agregado e a Pasta de Cimento

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

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

A interface entre a pasta de cimento e as partículas de agregado merece especial atenção, tratando-se de uma zona de transição que se estende radialmente para fora da superfície do agregado, se fundindo gradualmente com a massa da microestrutura da pasta de cimento, tendo uma espessura de aproximadamente 50 μm. Essa medida tem sido tomada levando-se em conta o limite no qual a pasta de cimento é afetada pelo agregado, região onde existe uma quantidade maior de etringita e portlandita, do nível de porosidade e da taxa Ca/Si. Constata-se, também, nessa região, uma menor concentração de C-S-H e de grãos de cimento anidro. Alguns autores constataram a existência de gradientes químicos e de outros parâmetros microestruturais em espessura de até 150 μm ao redor do agregado em argamassas e concretos (MONTEIRO, 1985).

FARRAN (1956) *apud* PAULON (1991) foi o primeiro pesquisador a apresentar estudos de hidratação do cimento em contato com agregados minerais. Seus estudos visaram fixar a influência da natureza mineralógica dos constituintes hidratados dos cimentos e dos materiais englobados, sobre as ligações que se estabelecem entre eles ao longo da pega e do endurecimento dos concretos. Ele imaginou duas formas de aderência entre as fases sólidas:

a) uma aderência mecânica em escala grosseira, ou aderência por rugosidade superficial do agregado, onde as partículas finamente cristalizadas do cimento hidratado encerram as protuberâncias e as asperezas da superfície dos agregados;

b) uma aderência em escala de dimensões reticulares, espécie de ligação ideal, na qual os cristais de cimento dão continuidade àquelas dos agregados.

Para analisar o mecanismo da aderência FARRAN (1956) procurou determinar a natureza e a forma dos produtos de hidratação do cimento, que se formavam em contato com os materiais englobados, determinando que havia o desenvolvimento de cristais de hidróxido de cálcio na área de contato entre a pasta de cimento e o agregado. No caso das rochas calcárias, ele concluiu que a aderência era epitaxial e sugeriu que haveria uma formação de Ca(OH) - CaCO em solução sólida, o que poderia explicar uma melhor aderência sempre que rochas calcárias fossem utilizadas como agregado para concreto.

A partir dos estudos de FARRAN (1956), muitos pesquisadores concordaram que agregados calcários não eram inertes porque reagiam com os produtos de hidratação na zona de transição interfacial (ZTI), sendo que essa interação química produziria melhor aderência e melhoraria as propriedades mecânicas do concreto.

BUCK e DOLCH (1966) reportaram que agregados calcários reagiam com a pasta de cimento formando uma faixa fina e escura na superfície do agregado. Esses calcários eram de baixa absorção e continham pouca ou nenhuma dolomita, o que exclui a desdolomitização.

PERRIN (1974) *apud* PAULON (1991), colocou em evidência, por microscopia eletrônica de transmissão, a existência de uma auréola de transição em torno dos agregados. Nessa zona intermediária entre o agregado e a pasta, a cristalização dos hidratos e sua morfologia são diferentes da cristalização no seio da pasta, a uma distância determinável.

Segundo IWASAKI e TOMIYAMA (1975, 1976), a auréola de transição que cerca os agregados é uma zona de maior porosidade na qual se formam cristais de grandes dimensões, os quais apresentam, algumas vezes, uma orientação preferencial em relação à superfície do agregado.

Sob o ponto de vista mecânico, enquanto a pasta de cimento pode ser considerada como um meio isotrópico, a auréola de transição é uma zona fortemente anisotrópica. Nessa ZTI formar-se-á uma concentração de tensões sempre que o concreto for submetido a ações mecânicas, o que faz com que seja o local das primeiras fissuras.

Estudos feitos por GRUDEMO (1979) mostram as relações entre a microestrutura da pasta de cimento Portland e suas propriedades mecânicas, assinalando a importância particular do crescimento lamelar dos cristais de portlandita (hidróxido de cálcio - $Ca(OH)_2$). A facilidade de sua clivagem facilita a propagação intercristalina das fissuras.

Nas argamassas e concretos de cimento Portland, os cristais de portlandita se desenvolvem com uma orientação preferencial nas vizinhanças dos agregados. Os cristais vizinhos também apresentam a mesma tendência de orientação e os riscos de propagação retilínea das fissuras são ainda mais evidentes que no seio da pasta. Em face da grande porosidade e fissuração, a auréola de transição constitui um caminho fácil para a penetração dos agentes agressivos ao concreto.

Altas concentrações de tensão na ZTI que são causadas pela grande diferença entre os módulos de elasticidade da argamassa e do agregado e pela retração diferencial destes dois materiais contribuem para a fraqueza da zona de transição (AKÇAOGLU *et al.*, 2002).

Parece haver um consenso entre os diversos pesquisadores de que as regiões de interface constituem pontos fracos na estrutura do concreto e que, além disso, essas regiões claramente influenciam sua resistência mecânica e propriedades de aderência, modo de ruptura, rigidez à flexão e permeabilidade (MONTEIRO, 1985), (MASSAZZA e COSTA, 1986), (YANG *et al*., 1992), (LARBI, 1993), (ALEXANDER *et al*., 1995), (LIAO *et al*., 2004).

Convencionalmente, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise utilizando a espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDAX – Energy-Dispersive X-ray Analysis) têm sido usadas nos estudos da zona de transição interfacial do concreto. Mais recentemente, apesar de requerer alguma experiência prática na interpretação das curvas FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier vem sendo utilizada como mais uma opção para se determinar as características das interfaces (LO e CUI, 2004).

Alguns modelos propostos para a zona de transição podem ser vistos na Figura 2.8.

A capacidade de deformação de um material está relacionada com a energia das ligações atômicas e com o fator de empacotamento do arranjo atômico. No caso particular do concreto analisado como um material compósito constituído de três fases, a influência do módulo de Young e da fração volumétrica de cada uma das fases no módulo de Young do concreto trifásico é bem estabelecida. Experimentos comprovam que o módulo de Young do concreto diminui à medida que a fração volumétrica da ZTI aumenta. O volume da ZTI é determinado pela área superficial do agregado, que por sua vez está relacionado com sua dimensão máxima e com sua distribuição granulométrica. Qualitativamente, os experimentos têm demonstrado que o módulo de deformação do concreto aumenta quando a dimensão máxima dos agregados diminui e quando se trabalha com distribuições granulométricas que fornecem uma maior densidade à mistura (LI *et al*., 1999).

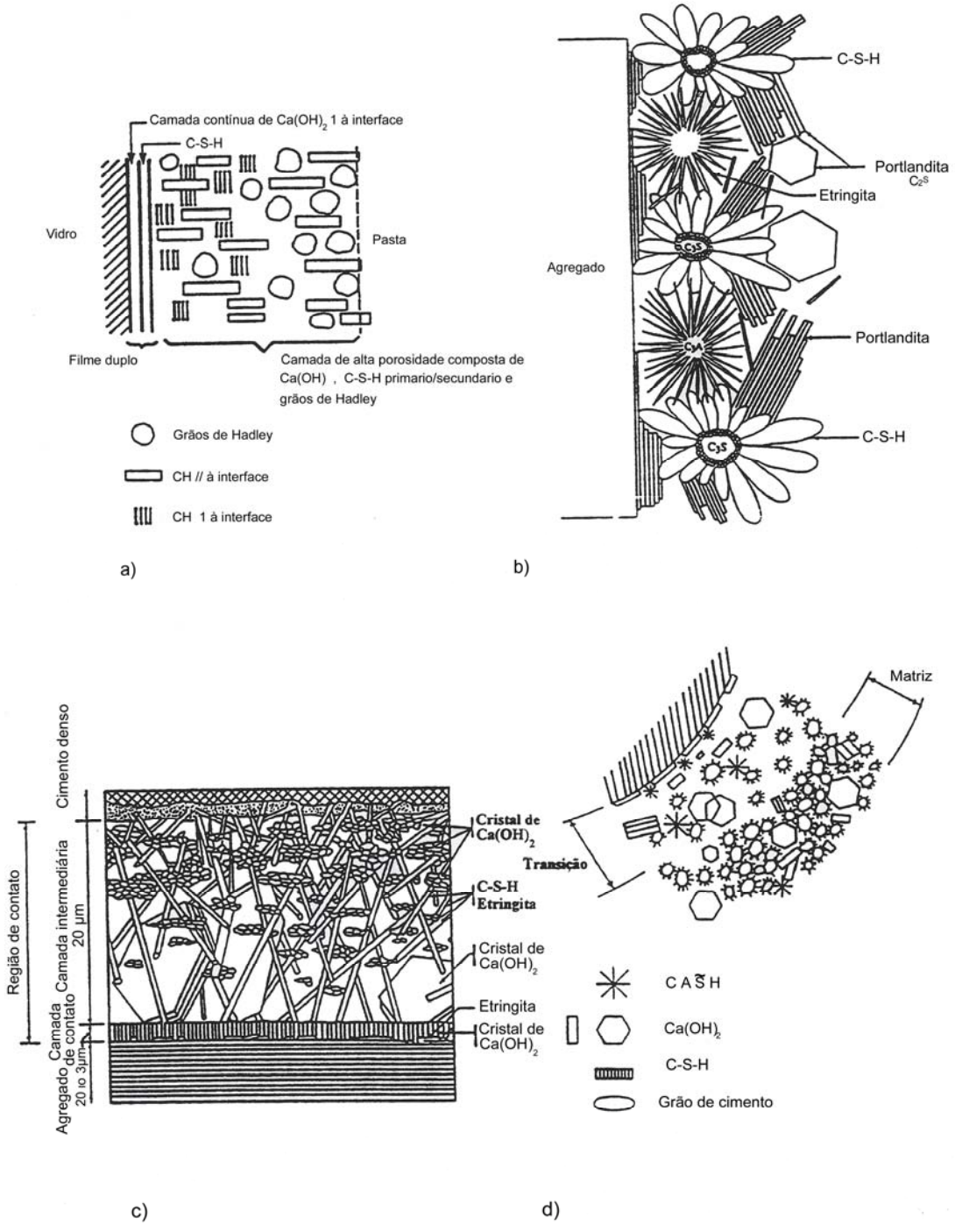


Figura 2.8 - Modelos para a zona de transição: a) modelo de Barnes *et al*.; b) modelo de Ollivier-Grandet; c) modelo de Zimbelman; d) modelo de Monteiro. Fonte: BRETON *et al*. (1993) *apud* RIGO (1998).

2.5 O Efeito da Adição de Escória de Alto-Forno nas Propriedades e na Microestrutura do Concreto

Acredita-se que foi LORIOT (1774) *apud* COUTINHO (1997) quem fez a primeira referência do valor hidráulico de uma escória. Em 1862, E. Lagen, com o intuito de facilitar a manutenção e evacuação da escória de alto-forno (EAF), granulou-a, arrefecendo-a rapidamente desde a temperatura de fusão até a ambiente. Verificou-se então, que o produto obtido depois de moído e misturado com cal fazia pega e endurecia dentro da água. Em 1865 era lançado no mercado da Alemanha um aglomerante hidráulico constituído por uma mistura de cal e escória, mas a produção do primeiro tipo de cimento Portland com escória moída junto com o clínquer ocorreu em 1882 naquele país. Foi apenas na década de 1880 que as propriedades do novo produto foram identificadas satisfatoriamente (LABAHN E KOAHLAAS, 1985).

O seu emprego em escala industrial encontrou, no princípio, grandes resistências da parte dos técnicos e dos fabricantes de cimento. Foi sobretudo depois da Primeira Grande Guerra Mundial que se deu grande incremento ao emprego de escórias. O êxito se deu em grande parte em decorrência da crise do carvão, visto que o emprego de EAF representa uma economia notável de combustível. Cada tonelada de clínquer substituído por uma tonelada de escória permite uma redução média de 200 kg de carvão (COUTINHO, 1997). No Brasil, a indústria cimenteira passou a fazer uso da EAF a partir de 1952.

A utilização da EAF em proporções adequadas traz efeitos positivos às propriedades dos concretos além de reduzir o consumo de energia e diminuir a emissão de gases típicos da indústria do cimento.

A escória de alto-forno é um material predominantemente vítreo proveniente sobretudo do processo de produção do ferro gusa, contendo principalmente silicatos e sílico-aluminatos de cálcio amorfos. É obtida pela combinação da canga (impurezas) dos minérios dos metais com fundentes apropriados e cinzas do carvão utilizado. Não é por

conseqüência objeto de qualquer fabricação especial, sendo sempre um subproduto de outras fabricações.

Faz-se a fusão da matéria-prima em elevadas temperaturas (1550^{o}C), e com a combinação do minério de ferro, da cinza do coque, do calcário e do dolomito, empregados como fundentes, resultam na escória que, menos densa que o ferro, permanece na superfície do sistema. Dessa maneira, as duas fases são facilmente separadas e o ferro fundido pode seguir no processo até ser transformado em aço. A escória líquida é resfriada bruscamente, transformando-se na escória granulada de alto-forno, que é um material com propriedades hidráulicas latentes (NEVILLE, 1997; BAUER, 1987).

Sua composição química é variável, de acordo com as impurezas do minério de ferro usado, os escorificantes adicionados e a cinza do coque ou carvão de madeira usado no forno, como agente redutor (UCHIKAWA, 1986). Os componentes da EAF são os mesmos óxidos presentes no cimento Portland, mas em proporções diferentes. Os óxidos encontrados são: CaO (30% - 50%), MgO (0% - 21%), Al_2O_3 (5% - 33%), SiO_2 (27% - 42%), além de outros produtos em menor quantidade, como o Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2, S, Na_2O, K_2O e P_2O_5 (LEA, 1970; TAYLOR, 1992).

A forma de resfriamento da escória líquida altera completamente suas propriedades. O resfriamento deve ser feito de forma brusca para gerar uma escória granulada de estrutura amorfa.

A estrutura gerada pelo resfriamento brusco da escória líquida é natural para a sílica; a sílica fundida e resfriada sem precaução especial não cristaliza: conserva no estado sólido a estrutura do líquido, apresentando-se, portanto no estado amorfo. A maior parte dos silicatos conserva esta mesma propriedade, sendo tanto mais marcante quanto mais ricos em sílica. Já um elevado teor de óxido de cálcio impede a granulação da escória, pois, por mais brusco que seja o resfriamento, o estado vítreo não se mantém porque sua presença torna a viscosidade do líquido muito grande; o silicato bicálcico separa-se, e a escória deixa de ter valor. Do mesmo modo, um elevado teor em alumina presente na

escória, apesar de ser considerado vantajoso, dificulta sua granulação porque também torna sua viscosidade grande. A elevada proporção de sílica facilita a granulação mas a escória não fica bastante ativa para permitir a sua utilização no cimento.

Segundo COUTINHO (1997) é necessário que a escória esteja no limite da desvitrificação espontânea: tão rica em cal e em alumina quanto possível. Praticamente procuram-se escórias muito básicas de alto-fornos de marcha quente.

Lê Châtelier propôs que a reatividade da escória granulada estava diretamente relacionada ao fato de manter a estrutura no estado que possuía em quente, ou seja, termodinamicamente instável à temperatura ordinária, possuindo uma energia química muitíssimo maior do que a escória resfriada lentamente e cristalizada. Quando a cristalização não ocorre, a energia química que seria gasta neste processo fica disponível e a sua aptidão para entrar em combinação aumenta (COUTINHO, 1997).

É comum a presença de pequenos cristais nas EAF que podem ser observados com o auxílio de um microscópio óptico. Se o cristal se encontrar envolvido pela fase amorfa, a sua influência na reatividade desta fase será praticamente nula. Espera-se que a reatividade hidráulica seja tanto maior quanto mais homogênea for a distribuição destes núcleos de cristalização e quanto menor for sua dimensão. Escórias com 10% a 30% da sua massa cristalizada têm apresentado boa reatividade, mas parece que existe um teor ótimo, variável de escória para escória, provavelmente devido à modificação da composição química da fase vítrea provocada pela cristalização, modificação que favorecerá a hidraulicidade (SMOLCZYK, 1980; VON EUW, 1981; UCHIKAWA, 1986). LABAHN e KOAHLAAS (1985) sugerem um teor de cristalinidade nas escórias inferior a 10%, uma vez que as técnicas atuais de granulação do material permitem a obtenção de escórias com 95% a 100% de material vítreo.

Quando a EAF é resfriada lentamente, esta se transforma em um material cinzento, cristalino e compacto. Dentre os compostos cristalinos encontrados com maior freqüência nas escórias resfriadas lentamente, temos: a melilita, que é uma solução sólida da gehlenita ($Ca_2Al(AlSiO_7)$ ou $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$), os silicatos duplos de cálcio e

magnésio, ($nCaO.MgO.SiO_2$) como a monticelita (n=1), a akermanita (n=2), a merwinita (n=3), a wollastonita ($CaSiO_3$ ou $CaO.SiO_2$) que é um silicato monocálcico e a belita (Ca_2SiO_4) que um silicato bicálcico que pode aparecer nas fases β, α e α'. Aparecem ainda uma forma de sílica livre, coloidal, não combinada e componentes secundários, como os sulferetos de cálcio, de magnésio e de ferro, os óxidos de ferro (FeO, Fe_2O_3 e Fe_3O_4) e os óxidos de magnésio e de manganésio. O potássio, o sódio e o titânico também entram na estrutura da escória (COUTINHO, 1997).

A simples composição química da EAF não é suficiente para determinar sua reatividade, pois é sua estrutura que a condiciona. Não é tampouco a vitrificação mais perfeita que fornece à escória uma elevada reatividade. É necessária a existência de diferentes tipos de defeitos na estrutura para originar a melhor hidraulicidade. Segundo UCHIKAWA (1986) a porcentagem de Al_2O_3, o valor da basicidade, a porcentagem de monômeros de silicatos e a quantidade de fase vítrea são parâmetros que determinam sua reatividade.

Apesar de não ser possível predizer as propriedades hidráulicas das escórias granuladas de alto-forno com base apenas em suas análises químicas, nem todas as composições químicas são adequadas para se obter escória com boa hidraulicidade. Daí a utilização de diferentes regras que os componentes principais da escória devem obedecer como a definida na NBR 5735:1991:

$$\frac{CaO + MgO + \frac{1}{3} Al_2O_3}{SiO_2 + \frac{2}{3} Al_2O_2} \geq 1 \qquad (2.5)$$

O índice mais conhecido e adotado em numerosas normas, como a alemã DIN 1164 é:

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \geq 1 \qquad (2.6)$$

A composição química e a estrutura das escórias utilizáveis com os cimentos têm um teor de cal suficiente para permitir a formação, sem qualquer adição, de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados; são verdadeiros cimentos, mas que reagem com

extrema lentidão quando aplicados isoladamente. A sua inércia natural pode cessar sob a influência catalítica de um meio de pH elevado (da ordem de 12). Para iniciar a reação basta, portanto colocar a escória num meio de pH com este valor.

A diferença essencial entre a pozolana e a escória é que a primeira não tem, por si só, propriedades hidráulicas, enquanto a escória as possui. A primeira combina-se com a cal do cimento, a segunda apenas necessita de um meio altamente alcalino para provocar o aparecimento das suas propriedades hidráulicas. A proporção em que se usam umas e outras também diferem bastante: um cimento não pode conter mais do que 40% a 50% de pozolana; Segundo COUTINHO (1997) um cimento Portland adicionado de escórias só começa verdadeiramente a ter as suas propriedades modificadas com percentagens superiores a 50%.

Diversos estudos vêm sendo feitos para se avaliar o impacto da adição de diferentes percentuais de EAF nas propriedades mecânicas do concreto. ONER e AKYUZ (2007) verificaram que a resistência à compressão de concretos fabricados com adições de EAF aumenta até um determinado teor de adição, reduzindo a partir desse ponto. Os melhores resultados foram obtidos a partir de uma substituição de 55 e 59% da massa de cimento Portland por EAF. Foi observada também uma melhora significativa na trabalhabilidade do concreto no estado fresco a partir de tal adição. Resultados de estudos realizados em concretos dosados com adições de escória granulada de alto-forno em diversos teores indicam que o módulo de elasticidade dinâmico não acompanha de forma monotônica a variação da resistência (CANESSO *et al.*, 2005). COSTA JUNIOR *et al*. (2006) observaram que um aumento do teor de EAF, para algumas classes de resistência estudadas, produziu aumentos nos valores de resistência à tração por compressão diametral, resistência à tração na flexão e módulo de deformação.

A EAF quando utilizada na produção de concretos traz vários efeitos em sua microestrutura, inclusive na ZTI entre os agregados e a pasta de cimento Portland. Análises feitas através de difração de raios X (DRX) e observações feitas com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que a escória de alto-forno

reduz a quantidade e o tamanho dos cristais de $Ca(OH)_2$ na ZTI. Tal fato faz com que a microestrutura da ZTI se torne mais densa, tornando possível a produção de concretos mais resistentes, desde que uma proporção adequada de escória de alto-forno substitua uma parte do cimento Portland. Os vazios observados na ZTI quase desapareceram com a substituição de 40% da massa de cimento Portland por uma escória de alto-forno com área superficial igual a 425 m^2/kg. O desaparecimento total de tais vazios foi observado quando da substituição de 20% da massa de cimento Portland por uma escória de alto-forno com área superficial igual a 600 m^2/kg (GAO *et al*., 2005). Adições de EAF superfina com área superficial entre 500 m^2/kg e 800 m^2/kg reduzem a porosidade e melhoram a estrutura de poros consideravelmente (NIU *et al*., 2002). Estudo realizado por PÁDUA (2006) mostrou que a substituição de 50% da massa de cimento Portland por uma EAF de menor área superficial (granulometria de 1200 μm), não contribuiu para a melhoria das propriedades mecânicas do concreto.

Análises das características geométricas das partículas de escória de alto-forno e suas influências nas propriedades do cimento Portland demonstraram que mesmo escórias com a mesma área superficial podem possuir uma distribuição de tamanho de partículas (DTP) e uma geometria totalmente diferente dependendo do processo de moagem utilizado. Escórias processadas em moinhos de bolas convencionais apresentaram a maior dispersão na DTP, enquanto aquelas processadas em moinhos com controle de tamanho de partículas por sopro de ar (*airflow*) apresentaram a menor dispersão. A forma das partículas das escórias de alto-forno processadas em moinhos vibratórios (vibromill) é predominantemente esférica com uma superfície suave, enquanto aquelas processadas por um moinho de bolas ou por um moinho do tipo *airflow* aparentam ter os lados iguais (WAN *et al*., 2004).

A fluidez das argamassas contendo EAF é associada com sua DTP. Quanto menor for a dispersão da DTP, maior será a fluidez das argamassas. A resistência das argamassas contento EAF está associada tanto a DTP quanto a sua área superficial. Supondo uma mesma área superficial, terão as maiores resistências nas primeiras idades, as argamassas que contiverem uma maior quantidades de partículas finas (< 3 μm) de EAF. Quanto maior for a proporção de partículas de EAF entre 3 μm e 20 μm presentes

na argamassa, maiores serão as resistências em idades mais avançadas (WAN *et al*., 2004).

Recentemente uma metodologia quantitativa, que havia sido desenvolvida para pesquisar a reologia do estado fluido, começou a ser utilizada para analisar pastas de cimento e argamassas. Esta metodologia introduz parâmetros reológicos, tais como tensões de escoamento e viscosidade plástica, para quantificar a fluibilidade. As tensões de escoamento da pasta do cimento mostraram a mesma tendência do ensaio de abatimento de tronco de cone do concreto, e a viscosidade plástica foi associada com a coesão, adensabilidade, bombeabilidade, a facilidade de se dar acabamento e segregação do concreto. Estudos comparativos entre concretos produzidos com cimento Portland comum com e sem adição de EAF, mostraram que as tensões de escoamento e a viscosidade plástica diminuíram nos concretos com adição de EAF (PARK *et al*., 2005).

A deterioração do concreto devido à reação álcali-agregado está estreitamente relacionada com o teor total de álcalis presente no concreto, cuja maior fonte provém do cimento Portland. No caso particular dos concretos de alto desempenho, o alto consumo de cimento Portland com o objetivo de se obter uma baixa relação água/aglomerante (a/g), faz com que o teor de álcalis na mistura se eleve. Estudos comprovaram que a substituição do cimento por 30% de escória de alto-forno associada à utilização de cimentos com baixos teores de álcalis colaboraram na redução da expansão provocada por tais reações (KWON, 2004).

O efeito da adição de EAF na carbonatação das estruturas de concreto vem sendo estudado já faz algum tempo. Tal adição torna as pastas de cimento menos permeáveis e, no concreto, aumentam a resistência da zona de transição, o que reduz a microfissuração, a permeabilidade e a porosidade capilar (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Apesar disso, diversos resultados de pesquisas têm constatado que as misturas com EAF, embora mais densas e com poros menores do que em misturas produzidas com cimento Portland comum, que poderiam ser uma barreira contra a penetração do CO_2 no mecanismo da carbonatação, não são capazes de garantir por si só tal proteção.

O fator preponderante é a menor alcalinidade dessas misturas e a estrutura dos poros da matriz (ISAIA et al., 2003; MATALA, 1994).

Segundo MATALA (1994), a carbonatação do concreto com EAF é, inicialmente, muito similar àquela do cimento Portland comum, diferindo na quantidade de carbonatos que se precipitam da reação com o $Ca(OH)_2$. A diferença de composição do C-S-H e do teor de $Ca(OH)_2$ afetam o mecanismo de carbonatação. Nessas misturas, o menor teor de $Ca(OH)_2$ conduz a uma menor reserva alcalina e assim, a carbonatação das misturas com EAF, quando comparada à carbonatação das misturas com cimento Portland comum é mais dependente da carbonatação do C-S-H, em decorrência da menor quantidade de hidróxido de cálcio, além da menor relação Ca/Si do C-S-H dessas misturas. BOURGUIGNON *et al.* (2005) ao realizarem estudos em concretos de classes de resistência iguais a 20 MPa, 30 MPa, 35 MPa e 40 MPa, constataram que as profundidades de carbonatação natural aos 365 dias foram similares nas misturas com cimento CP III-32-RS e menores para as misturas com cimentos CP II E-32 com menores teores de adição de EAF. Em ensaio de carbonatação acelerada, com 10% de CO_2 em câmara de carbonatação, as profundidades foram similares para os concretos dosados com ambos os tipos de cimento, nas maiores classes de resistência (BOURGUIGNON *et al.* 2006).

O ataque de estruturas de concreto por íons de sulfatos e cloretos é outro assunto de grande interesse tecnológico e científico em função dos danos gerados nas estruturas. A ação corrosiva dos cloretos se deve a formação de cloroaluminatos hidratados, que causam o enfraquecimento do concreto. Os íons dos sulfatos podem reagir quimicamente com certos constituintes do concreto, produzindo sulfoaluminatos hidratados e gesso, que causam a expansão do concreto. Cimentos que contêm adições de escória de alto-forno têm mostrado boas melhorias no desempenho dos concretos quando submetidos ao ataque desses agentes deletérios. As reações pozolânicas levam ao consumo do $Ca(OH)_2$ produzido e à formação de quantidades adicionais de silicatos de cálcio e aluminosilicatos hidratados que preenchem os poros abertos, gerando um concreto mais compacto e conseqüentemente mais resistente aos ataques.

AZIZ *et al*. (2004) submeteram uma série de corpos de provas ao ataque de sulfatos e cloretos presentes nas águas do lago Caron no Egito, e obtiveram os melhores desempenhos nos concretos dosados com uma mistura de cimento resistente a sulfatos e escória de alto-forno na proporção de 30% da massa total de aglomerante. COSTA JUNIOR *et al*. (2005) ensaiaram concretos com classes de resistência à compressão de 20, 30, 35 e 40 MPa, utilizando teores de EAF iguais a 30, 66 e 83% e constataram que concretos com maiores teores de escória apresentaram maiores resistências à penetração de cloretos. RUBIM *et al*. (2005) mostraram que em se tratando da análise da permeabilidade do concreto a cloretos, os concretos isentos de adições apresentaram índices de carga passante (Coulomb - medida de referência do ensaio) muito superior em relação ao concreto com adição de EAF.

A influência da adição de EAF nas propriedades mecânicas e na estrutura de poros do concreto sob diferentes condições de cura à temperatura ambiente foi estudada por TÜRKMEN (2003). Os estudos demonstraram uma melhoria tanto na durabilidade quanto nas propriedades mecânicas dos concretos com adições de escória de alto-forno em teores de até 50%. LI *et al*. (2006) também constataram em estudos realizados que adições de EAF reduzem a porosidade do concreto em idades superiores a 28 dias, além de reduzirem o diâmetro médio dos poros.

BARNETT *et al*. (2006) estudaram o efeito da temperatura do processo de cura no ganho de resistência nas primeiras idades de concretos fabricados com EAF. Sob condições padrões de cura (temperatura de 20^{o}C), concretos com adições de EAF ganham resistência nas primeiras idades mais lentamente do que os fabricados com cimentos Portland sem adições. Constataram, porém, que a temperaturas entre 40 e 50^{o}C, o ganho de resistência dos concretos com adições de EAF são equivalentes aos concretos sem adições, para idades superiores a 3 dias.

No caso das indústrias de concreto pré-moldado, utiliza-se freqüentemente a cura a vapor para acelerar o ganho de resistência e conseqüentemente a desforma das peças. Os estudos feitos sobre os efeitos da cura a vapor a temperaturas elevadas deixaram de focar apenas os aspectos ligados aos ganhos de resistência e passaram a dar maior

importância aos aspectos ligados à durabilidade das peças, particularmente quando da utilização de adições minerais. RAMLOCHAN *et al*. (2004) constataram que em temperaturas entre 70°C e 100°C a formação de etringita ($C_6A\overline{S}_3H_{32}$) é inibida, particularmente na presença de álcalis. O C-S-H (silicato de cálcio hidratado) retém uma grande quantidade de sulfatos durante a cura aquecida do concreto, liberando-os quando as peças pré-moldadas são expostas à umidade na temperatura ambiente. Em todos os corpos-de-prova ensaiados uma grande quantidade de etringita foi formada no concreto endurecido, porém sua formação não foi acompanhada de expansão onde uma quantidade suficiente de metacaulim, EAF, ou sílica ativa foi adicionada ao cimento Portland; adições de sílica ativa retardaram as expansões em decorrência da formação da etringita, mas não foram suficientes para eliminá-las.

Outro estudo ligado à utilização da cura a vapor em peças de concreto pré-moldado feito por HO, CHUA e TAM (2003) mostrou que concretos produzidos com cimento Portland puro, EAF e sílica ativa quando curados a vapor a 55°C, para evitar a formação retardada da etringita, por um período de 8 horas, apresentaram uma porosidade e uma absorção de água maior que os corpos de prova similares que foram submetidos a uma cura convencional, submersos em água a 27°C (temperatura ambiente local). A cura a vapor só apresentou melhor desempenho que a cura convencional para os concretos produzidos com sílica ativa.

PANE e HANSEN (2004) estudaram a hidratação de cimentos Portland contendo três tipos de adições minerais: cinza volante, escória de alto-forno e sílica ativa. O processo de hidratação foi investigado usando análise térmica diferencial, análise termogravimétrica (DTA/TGA) e calorimetria isotérmica. Os resultados demonstraram que a hidratação total foi retardada pela presença de pozolanas, particularmente no caso da pasta que continha a adição de EAF. Adicionalmente, um método baseado nas medidas de decomposição do $Ca(OH)_2$ foi utilizado para quantificar as reações pozolânicas. Os resultados indicaram que a EAF e a cinza volante na pasta de cimento reagem mais lentamente se comparadas com a sílica ativa.

3

TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DOS CONCRETOS E DE SEUS MATERIAIS CONSTITUINTES

No caso de concretos, argamassas e pastas de cimento, a resolução de problemas e questões relacionadas aos materiais e matérias-primas envolve o acesso à estrutura em vários níveis.

Neste trabalho de pesquisa será utilizada uma abordagem que leva em conta dois critérios: objetividade na escolha dos parâmetros relevantes para o problema e multiplicidade na obtenção das medidas. A objetividade visa minimizar o volume de trabalho experimental ou de modelagem. Por outro lado, em um material tão complexo como o concreto, não é aconselhável tirar conclusões a partir da aplicação de uma única técnica experimental de caracterização e, por isso, deve-se lançar mão de técnicas alternativas, com boa reprodutibilidade que, de maneira independente, ajudem a verificar ou balizar os resultados.

3.1 Procedimento Experimental

Neste estudo experimental, foi feita uma caracterização detalhada dos agregados e dos aglomerantes, antes de se iniciar os ensaios dos concretos produzidos com tais materiais.

Os concretos analisados foram dosados de modo a se adequarem às classes de agressividade especificadas na NBR 6118:2003 - Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Segundo esta norma, a agressividade do meio ambiente está relacionada às ações físicas e químicas que atuam sobre as estruturas de concreto, independentemente das ações mecânicas, das variações volumétricas de origem térmica, da retração hidráulica e outras previstas no dimensionamento das estruturas de concreto.

As principais características das classes de agressividade e sua correspondência com a qualidade do concreto estão apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 - Classes de agressividade ambiental.
Fonte: Adaptado da NBR 6118:2003.

Macro-clima	**Micro-clima**			
	Interior das Edificações		**Exterior das Edificações**	
	Seco UR < 65%	**Úmido ou Ciclos de molhagem e secagem**	**Seco UR < 65%**	**Úmido ou Ciclos de molhagem e secagem**
Rural	I	I	I	II
Urbana	I	II	I	II
Marinha	II	III	----	III
Industrial	II	III ou IV	II	III
Especial	II			III ou IV
Respingos de Maré	----	----	----	IV
Submersa > 3 m	----	----	----	I
Solo		----	Não agressivo I	Úmido e agressivo: II, III ou IV

Tabela 3.2 - Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto.
Fonte: Adaptado da NBR 6118:2003.

	Tipo	**Classe de agressividade**			
		I	**II**	**III**	**IV**
Relação água/aglomerante em massa	CA	≤ 0,65	≤ 0,60	≤ 0,55	≤ 0,45
	CP	≤ 0,60	≤ 0,55	≤ 0,50	≤ 0,45
Classe de concreto	CA	≥ C20	≥ C25	≥ C30	≥ C40
	CP	≥ C25	≥ C30	≥ C35	≥ C40
Notas CA: Componentes e elementos estruturais de concreto armado. CP: Componentes e elementos estruturais de concreto protendido.					

Neste estudo, concretos das classes C30 e C40 foram dosados e fabricados empregando-se dois tipos de cimento. Os cimentos utilizados foram o CP II-E-32 e o CP III-32, visto serem estes os cimentos com adições de escória de alto-forno produzidos no Brasil. Estes cimentos são também, atualmente, os mais comumente empregados na região metropolitana de Belo Horizonte. A tabela 3.3 apresenta as características básicas dos traços de concreto fabricados e analisados. A denominação de cada traço é função da resistência almejada, 30 MPa ou 40 MPa, seguida do tipo de cimento utilizado, CP II ou CP III respectivamente. A tabela mostra também a relação água/cimento empregada em cada traço.

Tabela 3.3 - Resumo dos traços utilizados.

Traço	**Tipo de Cimento**	**Classe de Resistência**	**Relação água/cimento**
C30 CP II	CP II-E 32	C 30	0,50
C30 CP III	CP III 32	C 30	0,50
C40 CP II	CP II-E 32	C 40	0,40
C40 CP III	CP III 32	C 40	0,40

Os corpos-de-prova de concreto de uma determinada classe de resistência a ser estudada foram retirados de uma mesma betonada. Depois de fabricados, os corpos de prova foram mantidos submersos em caixas d'água e retirados dali nas idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias para a realização dos ensaios mecânicos e de caracterização. As idades dos concretos foram definidas, desde o início, como parâmetro de controle dos ensaios de caracterização. Quando não foi possível efetuar a preparação da amostra e executar o ensaio em torno das idades supracitadas, procurou-se, ao menos, que a comparação de resultados dos diferentes concretos fosse feita com base na mesma idade.

3.1.1 Ensaios de Caracterização da Macroestrutura

A seguir, nas Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6, apresenta-se a relação de normas técnicas brasileiras utilizadas para a realização dos ensaios de caracterização de rotina, tanto do concreto quanto de seus materiais constituintes.

Agregados

Tabela 3.4 - Normas técnicas da ABNT usadas para a caracterização dos agregados.

FINALIDADE	DESCRIÇAO DA NORMA	NORMA ABNT
Especificações e limites de tolerância	Agregado para concreto	NBR 7211:2005
Preparação de amostras e agregados padrão	Agregados - Amostragem	NBR NM 26:2001
	Agregados - Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório	NBR NM 27:2001
Composição granulométrica	Agregados - Determinação da composição granulométrica	NBR NM 48:2003
Partículas finas e deletérias presentes nos agregados	Agregados - Determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis	NBR 7218:1987
	Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira de 75 micrometros, por lavagem	NBR NM 46:2003
	Agregado - Determinação de impurezas orgânicas húmicas em agregado miúdo	NBR NM 49:2001
Massa unitária	Agregado em estado solto - Determinação da massa unitária	NBR 7251:1982
Massa específica	Agregado miúdo – Determinação de massa específica e massa específica aparente	NBR NM 52:2003
	Agregado graúdo – Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água	NBR NM 53:2003
Absorção e umidade superficial	Agregados - Determinação do inchamento do agregado miúdo	NBR 6467:1987
Forma da partícula e textura superficial	Agregado graúdo - Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro	NBR 7809:1983

Aglomerantes

Tabela 3.5 - Normas técnicas da ABNT usadas para a caracterização dos aglomerantes.

FINALIDADE	DESCRIÇAO DA NORMA	NORMA ABNT
Especificações e limites de tolerância	Cimento Portland de Alto-Forno	NBR 5735:1991
	Cimento Portland Composto	NBR 11578:1991
Finura	Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine)	NBR NM 76:1998
	Cimento Portland - Determinação da finura por meio da peneira 75 micrômetros (n.º 200)	NBR 11579:1991
Massa específica	Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica	NBR NM 23:2001
Pasta de consistência normal	Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal	NBR NM 43:2003
Tempo de pega	Cimento Portland - Determinação do tempo de pega	NBR NM 65:2003
Resistência à compressão	Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão	NBR 7215:1996
Sanidade	Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo.	NBR NM 18:2004
Determinação dos constituintes e impurezas	Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para determinação de dióxido de silício, óxido férrico, óxido de alumínio, óxido de cálcio e óxido de magnésio	NBR NM 14:2004
	Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel	NBR NM 15:2004
	Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico	NBR NM 16:2004
	Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para a determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama	NBR NM 17:2004
	Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre	NBR NM 12:2004

Concreto

Tabela 3.6 - Normas técnicas da ABNT usadas para a caracterização do concreto.

FINALIDADE	DESCRIÇAO DA NORMA	NORMA ABNT
Preparo dos corpos-de-prova	Preparação de concreto em laboratório	NBR 12821:1993
	Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova	NBR 5738:2003
Características no estado fresco	Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone	NBR NM 67:1998
Características mecânicas	Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos	NBR 5739:1994
	Concreto - Determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão-deformação	NBR 8522:2003

A caracterização da resistência à compressão foi feita utilizando-se três corpos-de-prova (CP's) cilíndricos 10 x 20 cm. O módulo de elasticidade estático secante, também empregando três CP's cilíndricos 10 x 20 cm, foi calculado com base na curva tensão-deformação obtida do ensaio. As deformações do concreto foram avaliadas através de um "clip-gage" acoplado numa máquina servo controlada EMIC modelo 2100 da Escola de Engenharia da UFMG. Esta prensa tem capacidade para 1000 kN. Todos os CP's foram pesados e tiveram sua altura e seu diâmetro medidos com um paquímetro com o objetivo de se determinar a densidade aparente do concreto ensaiado.

Permeabilidade à Água do Concreto e a Durabilidade

O termo durabilidade do concreto é definido pelo Comitê 201 do ACI (1991) como a capacidade de preservar sãs as suas propriedades ao longo de sua vida útil de serviço, resistindo à ação do meio ambiente, ao ataque agressivo de substâncias químicas, à abrasão ou a qualquer outro processo de deterioração. Em outras palavras, manter ao longo do tempo, a sua forma original, a sua qualidade e o seu comportamento em serviço.

Segundo YOUNG E MINDESS (1981), durabilidade do concreto é a capacidade do mesmo ter um desempenho livre de manutenção e reparos por décadas, sem necessitar de camadas protetoras, exceto em ambientes altamente corrosivos.

Sob a forma de água do mar, lençóis subterrâneos, rios, lagos, chuva e vapor, a água é o fluido mais abundante na natureza. Sendo pequenas, as moléculas de água são capazes de penetrar em cavidades e poros extremamente finos. Como solvente a água é notável por sua habilidade de dissolver mais substâncias do que qualquer outro líquido conhecido. Esta propriedade responde pela presença de muitos íons e gases em algumas águas, as quais, por sua vez, tornam-se capazes de causar decomposição química de materiais sólidos. A água possui também a maior temperatura de evaporação entre os líquidos comuns permanecendo, portanto em estado líquido nas temperaturas usuais.

Segundo MEHTA E MONTEIRO (1994), no concreto, o papel da água deve ser visto sob uma perspectiva apropriada, porque, como ingrediente necessário para a hidratação do cimento e como agente que dá a plasticidade aos componentes das misturas de concreto, ela está presente desde o começo. Gradualmente, dependendo das condições ambientais e da espessura de um elemento de concreto, quase toda a água evaporável no concreto será perdida, deixando os poros vazios ou não saturados. Uma vez que a água evaporável é livre para movimentos internos, um concreto não será vulnerável a fenômenos destrutivos relacionados à água, quando possuir pouca ou nenhuma água evaporável e a exposição subseqüente deste ao meio não leve à ressaturação dos poros. Esta última depende muito da condutividade hidráulica do concreto ou seja de sua permeabilidade.

A NBR 6118:2003, mostra a importância da água em vários aspectos que concernem à durabilidade das estruturas de concreto armado. Abordando os mecanismos de deterioração relativos ao concreto e ao aço, a água participa como agente de ação direta (lixiviação), ou na forma de agente transportador das substâncias nocivas e de componente ativo das diversas reações deletérias que ocorrem no concreto. Em relação às condições de exposição das estruturas de concreto armado (ver Tabelas 3.1), a

umidade, os ciclos de molhagem e secagem e a presença de substâncias agressivas na água determinam a classe de agressividade ambiental que a estrutura estará exposta.

A importância desta classificação, é que se pode definir a qualidade e a classe de concreto a ser empregado em cada ambiente. Analisando a Tabela 3.2, nota-se que os concretos com menor relação água/aglomerante e conseqüentemente menos porosos e mais impermeáveis à água, são os que melhor se comportam nos ambientes altamente agressivos. Este fato ressalta a importância da permeabilidade a água na durabilidade das estruturas de concreto armado.

Ensaios de determinação do coeficiente de permeabilidade à água foram realizados em discos extraídos dos corpos de prova de concreto com o intuito de correlacionar a permeabilidade do concreto com sua microestrutura de poros. O coeficiente de permeabilidade à água foi obtido por meio do ensaio GWT - Germanns Waterpermeability Test.

As amostras foram preparadas a partir de corpos-de-prova de concreto de 150 mm x 300 mm. Foram moldados 2 corpos-de-prova por idade (28, 56 e 91 dias). De cada um dos corpos-de-prova moldados, foram extraídos 3 discos com 30 mm de espessura, situados nas duas extremidades e na parte central dos mesmos. Desse modo, 6 discos de 150 mm x 30 mm foram obtidos para serem ensaiados em cada uma das idades especificadas. Os testes foram realizados, utilizando-se uma pressão de 4080 milímetros de coluna d'água (0,4 BAR).

As medidas comparativas de fluxo $\boldsymbol{q}$ foram obtidas com base nas recomendações do fabricante do aparelho utilizando-se a seguinte equação:

$$q = \frac{0{,}026.(g_1 - g_2)}{t} \text{ (mm/segundo)}, \qquad (3.1)$$

onde $\boldsymbol{g_1}$ e $\boldsymbol{g_2}$ são as leituras realizadas no micrômetro do aparelho a medida que o manômetro registrava uma perda de carga em um tempo $\boldsymbol{t}$ cronometrado.

A permeabilidade superficial foi então calculada por meio da lei de Darcy:

$$K_p = \frac{q}{b.\left(\frac{\Delta P}{15mm}\right)} \text{ (mm/segundo)}, \qquad (3.2)$$

onde K_p é o coeficiente de permeabilidade do concreto, q é o fluxo médio de água calculado pela equação 3.1, b é a porcentagem de pasta no concreto (assumindo que os agregados são impermeáveis) e ΔP é a pressão aplicada.

3.1.2 Ensaios para Caracterização da Microestrutura

O custo e a complexidade de alguns ensaios selecionados desaconselharam a aplicação do planejamento estatístico de experimentos, já que o número de ensaios seria muito grande. Optou-se por uma via alternativa: os ensaios microestruturais foram realizados em uma única amostra representativa do material e o erro experimental envolvido nas técnicas quantitativas mais críticas, como a porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio, foi avaliado separadamente e adotado como padrão para esses ensaios.

Agregados

As amostras dos agregados utilizados foram devidamente coletadas conforme especificado na NBR NM 26:2001. Para a realização das análises de fluorescência de raios X e difração de raios X fez-se a moagem de 100 g do material, obtido após sucessivos quarteamentos, em moinho de panela, até se obter uma granulometria de todo material inferior à malha da peneira #400 (abertura 38 μm). Os ensaios de análise química e picnometria a hélio foram realizados após se obter um material moído passante na peneira de #200 (abertura 75 μm).

a) **Composição química qualitativa:**

- Ensaio: Espectrometria de Fluorescência de Raios X
  - Amostras: Areia Artificial - amostra pulverizada < 38 μm (passante na peneira # 400).
    Agregado Graúdo - amostra pulverizada < 38 μm (passante na peneira # 400).
  - Equipamento: Philips - Modelo PW 2400.

b) **Composição química quantitativa:**

A caracterização química quantitativa das amostras dos agregados foi realizada no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG (granulometria < 75 μm). Na Tabela 3.7 são listadas as metodologias utilizadas nas análises químicas das amostras fornecidas.

c) **Composição mineralógica:**

- Ensaio: Difração de Raios X
  - Amostras: Areia Artificial - amostra pulverizada < 38 μm (passante na peneira # 400).
    Agregado Graúdo - amostra pulverizada < 38 μm (passante na peneira # 400).
  - Equipamento: Philips - Modelo PW 1810 (tubo de cobre, 40 kV).

d) **Análise de microscopia:**

- Ensaio: Lâminas Delgadas
  - Amostras: Agregado Graúdo (frações minerais predominantes).
  - Equipamento: Microscópio petrográfico LEICA - Modelo DMRXP.

Tabela 3.7 - Metodologias analíticas utilizadas na caracterização das amostras dos agregados.

Elementos	Metodologia	Erro Relativo
Si	Gravimetria, Desidratação com ácido perclórico	5%
Al	Digestão ácida, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica modo chama, equipamento AAnalyst 300, Perkin-Elmer	10%
Fe	Digestão ácida, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, modo chama, equipamento AAnalyst 300, Perkin-Elmer	5%
Mg	Digestão ácida, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, modo chama, equipamento AAnalyst 300, Perkin-Elmer	10%
Mn	Digestão ácida, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, modo chama, equipamento AAnalyst 300, Perkin-Elmer	10%
K	Digestão ácida, em sistema fechado, por microondas determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, modo chama, equipamento AAnalyst 300, Perkin-Elmer	10%
Na	Digestão ácida, em sistema fechado, por microondas determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, modo chama, equipamento AAnalyst 300, Perkin-Elmer	10%
Ti	Digestão ácida, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, modo chama, equipamento AAnalyst 300, Perkin-Elmer	10%
Ca	Digestão ácida, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, modo chama, equipamento AAnalyst 300, Perkin-Elmer	10%
	Titulometria por complexação com EDTA	5%
P	Espectrometria de Absorção Molecular por azul de molibdênio	10%
Ba	Digestão ácida, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, modo chama, equipamento AAnalyst 300, Perkin-Elmer	10%
C	Combustão direta, equipamento CS 244 - LECO	5%
Zr	Digestão ácida, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, modo chama, equipamento AAnalyst 300, Perkin-Elmer	10%
Cl	Cromatografia Iônica	10%
S	Combustão direta, equipamento CS 244 - LECO	5%
PPC	Perda por calcinação até peso constante com queima a 950ºC	5%

e) **Análise granulométrica:**

- Ensaio: Granulometria de Espalhamento de LASER
  - Amostras: Areia Artificial - fração < 150 μm (passante na peneira #100).
    Areia Artificial - fração < 38 μm (passante na peneira # 400).
  - Equipamento: CILAS - Modelo 1064.

f) **Picnometria:**

- Ensaio: Picnometria com Hélio
  - Amostras: Agregado Graúdo - amostra pulverizada < 75 μm passante na peneira #200).
  - Equipamento: QUANTACHROME STEREOPYCNOMETER - Modelo SPY-3.

- Ensaio: Picnometria de Mercúrio
  - Amostras: Agregado Graúdo - pedaços representativos dos agregados.
  - Equipamento: Frascos volumetricamente aferidos.

Aglomerantes e Seus Constituintes

a) **Composição química quantitativa:**

A caracterização química quantitativa das amostras dos cimentos foi realizada no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Foram feitas analises completas (abertura total) das amostras dos cimentos CP II-E-32 e CP III-32, procurando identificar e quantificar os seguintes elementos: Si, Ca, Na, Ti, K, Fe, Al, Mg, S e C. Os métodos analíticos são os mesmos apresentados na Tabela 3.7. Cada análise química foi realizada, no mínimo, em duplicata.

b) **Composição mineralógica:**

- Ensaio: Difração de Raios X
  - Amostras: amostra pulverizada < 38 μm (passante na peneira # 400).
  - Equipamento: Philips - Modelo PW 1810 (tubo de cobre, 40 kV).

c) **Análises físicas:**

- Ensaios realizados nos laboratórios da cimenteira (Lafarge S.A.).

Aditivos

a) **Análises:**

- Ensaios realizados e fornecidos pelo fabricante (CRYSO Brasil S.A.).

Concreto

Seguindo o mesmo procedimento experimental proposto por RIGO (1998), as amostras de concreto para os diversos ensaios de caracterização foram retiradas dos corpos de prova, após a ruptura por compressão axial. A microscopia eletrônica de varredura foi feita em pedaços do concreto com dimensão máxima de 2,0 cm, contendo a argamassa e eventualmente o agregado graúdo. Todos os ensaios de caracterização da microestrutura restantes foram realizados utilizando-se amostras preparadas a partir da argamassa contida nos concretos estudados. As amostras foram preparadas seguindo o seguinte procedimento:

- Duzentos e oitenta gramas de argamassa retirados dos corpos de prova de concreto ensaiados à compressão axial foram quarteadas manualmente até serem obtidas duas frações de 35 g;
- Uma das frações de 35 g foi moída em um moinho de panela durante 15 minutos;

- O material moído foi totalmente passado na peneira # 200 (75 μm). Novas moagens foram realizadas, quando necessário, para que a totalidade do material passasse pela peneira supracitada;
- Vinte gramas do material obtido foi novamente quarteado em um quarteador modelo QUANTACHROME Rotary Micro Riffler. Nessa operação obteve-se 8 frações de aproximadamente 2,5 g divididas em 8 tubos de ensaio;
- O material contido em 5 tubos de ensaio (aproximadamente 12,5 g) foi utilizado nos ensaios de picnometria com hélio;
- O material contido em 2 tubos de ensaio (aproximadamente 5 g) foi utilizado no ensaio de difração de raios X;
- O material contido em 1 tubo de ensaio (aproximadamente 2,5 g) foi utilizado nos ensaios de análise térmica (TGA e DTA).

A amostra utilizada no ensaio de adsorção de nitrogênio (BET) foi preparada da seguinte maneira:

- A segunda fração de 35 g obtida inicialmente foi quarteada novamente em um quarteado Jones Riffler, dando origem a duas amostras de aproximadamente 17,5 gramas;
- Uma das frações de 17,5 g foi moída em um moinho de panela durante 3 minutos;
- O material moído foi totalmente passado na peneira # 150 (150 μm). Uma parcela desse material ficou retida na peneira # 200 (75 μm). Aproximadamente 10 g do material retido nessa peneira foi separado;
- Os 10 g do material retido na peneira # 200 (75 μm) foram novamente quarteados em um quarteador modelo QUANTACHROME Rotary Micro Riffler. Nessa operação obteve-se 8 frações de aproximadamente 1,25 g divididas em 8 tubos de ensaio;
- O material contido em 2 tubos de ensaio (aproximadamente 2,5 g) foi utilizado no ensaio de adsorção de nitrogênio (BET).

Pedaços de argamassa de dimensão média entre 0,5 cm e 1,0 cm foram utilizados para os ensaios de picnometria com mercúrio. Para a realização dos ensaios de porosimetria

de mercúrio, 30 g de argamassa com dimensão média máxima de 3 mm foram secas em estufa a uma temperatura de 100^{o}C por um período de 8 horas. Apresenta-se a seguir os ensaios realizados com as amostras dos concretos nas idades especificadas.

a) **Identificação das fases presentes:**

- Ensaio: Difração de Raios X
  - Amostras: amostra pulverizada < 38 μm (passante na peneira # 400).
  - Amostras: C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
  - Equipamento: Philips - Modelo PW 1810 (tubo de cobre, 40 kV).

- Análises Térmicas
  - Amostras: amostra pulverizada < 38 μm (passante na peneira # 400).
  - Amostras: C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
  - Equipamento: Shimadzu - Modelos TGA-50H e DTA-50.

- Análise de Microscopia
  - Ensaio: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
  - Equipamento: JEOL - Modelo JSM-6360LV equipado com EDS THERMONORAN - Modelo QUEST.

b) **Caracterização da estrutura de vazios:**

- Ensaio: Picnometria com Hélio
  - Amostras: C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
  - Equipamento: QUANTACROME STEREOPYCNOMETER - Modelo SPY-3.

- Ensaio: Picnometria de Mercúrio
  - Amostras: C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
  - Equipamento: Frascos volumetricamente aferidos.

- Ensaio: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP)
  - Amostras: C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
  - Equipamento: MICROMERITICS AUTOPORE III.

- Ensaio: Adsorção de Nitrogênio (BET)
  - Amostras: C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C30 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP II-E-32
    C40 (3, 7, 28, 56 e 91 dias) - CP III-32
  - Equipamento: QUANTACROME AUTOSORB.

3.2 Técnicas de Caracterização e Análise Microestrutural dos Materiais

Algumas das técnicas de caracterização da microestrutura do concreto e de seus constituintes, utilizadas na parte experimental deste trabalho, são comentadas neste item por não fazerem parte das técnicas corriqueiramente utilizadas pelos engenheiros especializados em análise estrutural. Tais técnicas, já largamente utilizadas em outras áreas, tais como, metalurgia, geologia e engenharia de materiais, possibilitam a obtenção de informações altamente qualificadas de um material aumentando a qualidade das pesquisas.

3.2.1 Espectroscopia Atômica de Raios X

Espectroscopia é um termo geral para a ciência que estuda a interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria. A espectroscopia atômica de raios X, da mesma forma que a espectroscopia óptica, está baseada nas medidas de emissão, absorção, espalhamento, florescência e difração da radiação eletromagnética. Tais medidas fornecem muitas informações úteis sobre a composição e a estrutura da matéria.

A radiação eletromagnética é produzida quando uma partícula excitada (átomos, íons ou moléculas) relaxa para níveis de energia mais baixos, fornecendo seu excesso de energia como fótons. Os raios X podem ser definidos como uma radiação eletromagnética de comprimento de onda compreendida na faixa de cerca de 10^{-6} mm a 10 nm, produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais dos átomos. A espectroscopia convencional de raios X utiliza tal radiação na região de 0,01 mm a 2,5 nm (SKOOG *et al.*, 2002).

A Figura 3.1 apresenta uma representação esquemática de um tubo de raios X também chamado de *tubo de Coolidge*. Uma fonte de raios X é um tubo sob alto vácuo no qual é montado um cátodo constituído de filamento de tungstênio e um ânodo volumoso. O ânodo geralmente é feito de um bloco pesado de cobre com o alvo metálico depositado ou incrustado na superfície do cobre. Os materiais do alvo incluem metais como tungstênio, cromo, cobre, molibdênio, ródio, escândio, prata, ferro e cobalto. São usados

circuitos separados para aquecer o filamento e para acelerar os elétrons contra o alvo. O circuito de aquecimento fornece meios para o controle da intensidade dos raios X emitidos, enquanto que o potencial de aceleração determina a sua energia, ou comprimento de onda.

A produção de raios X pelo bombardeamento de elétrons é um processo altamente ineficiente. Menos de 1% da potência elétrica é convertida em potência radiante, o remanescente é dissipado sob forma de calor. Em conseqüência, até recentemente, nos tubos de raios X, era requerido o resfriamento do ânodo com o uso de água. Com os equipamentos modernos, entretanto, o resfriamento é quase sempre desnecessário porque os tubos podem operar em potências significativamente menores que os primeiros. Essa redução de potência tornou-se possível pela alta sensibilidade dos modernos transdutores de raios X.

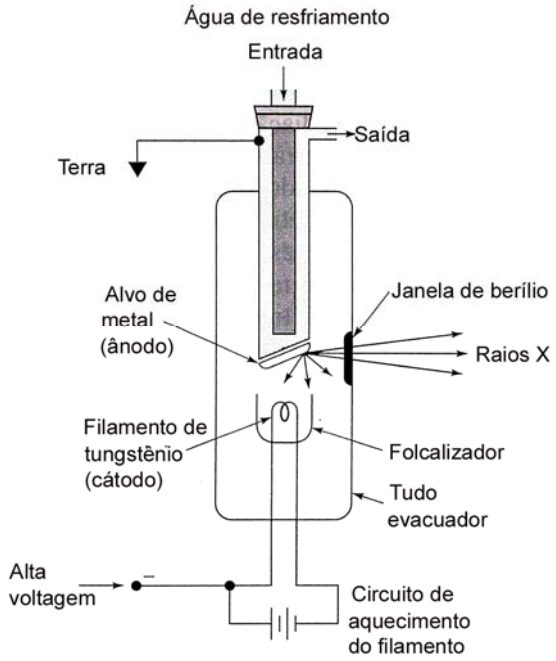


Figura 3.1 - Esquema de um tubo de raios X. (Fonte: SKOOG *et al.*, 2002).

A máxima energia fotônica gerada corresponde à desaceleração instantânea do elétron em uma simples colisão. Este evento é descrito pela lei de Duane-Hunt, conforme apresentado na expressão abaixo:

$$h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = V.e \ , \tag{3.3}$$

onde $V.e$ é o produto da voltagem de aceleração pela carga do elétron, ou seja, a energia cinética de todos os elétrons no feixe, h é a constante de Planck, e c a velocidade da luz. A quantidade v_0 é a máxima freqüência de radiação que pode ser produzida na voltagem V, e λ_0 é o limite mais baixo do comprimento de onda da radiação.

Fluorescência de Raios X

A teoria quântica proposta em 1900 por Max Planck para explicar as propriedades da radiação emitida por corpos aquecidos inclui dois postulados importantes:

1. Átomos, íons e moléculas podem existir somente em certos estados discretos, caracterizados por quantidades definidas de energia. Quando uma espécie altera seu estado, absorve ou emite uma quantidade de energia exatamente igual à diferença de energia entre os estados.

2. Quando átomos, íons ou moléculas absorvem ou emitem radiação ao efetuar uma transição de um estado de energia para outro, a radiação de freqüência v ou de comprimento de onda λ está relacionada com a diferença de energia entre os dois estados pela equação

$$E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \tag{3.4}$$

onde E_1 é a energia do estado mais alto e E_0 é a energia do estado mais baixo. Os termos c e h são a velocidade da luz e a constante de Planck, respectivamente.

Para átomos ou íons no estado elementar, a energia de um dado estado provém do movimento dos elétrons em torno do núcleo positivamente carregado. Como

conseqüência, os vários estados energéticos são chamados de estados eletrônicos. O estado de menor energia de um átomo é o estado fundamental. Os estados de energia mais altos são os estados excitados.

A absorção de raios X produz átomos ou íons eletronicamente excitados que retornam ao estado fundamental por transições que envolvem elétrons de níveis de mais alta energia. Nesse processo, são emitidos raios X (fluorescência) de comprimento de onda idênticos àqueles que resultaram da excitação produzida pelo bombardeamento de elétrons. Os comprimentos de onda das linhas de fluorescência são sempre um pouco maiores do que o comprimento de onda correspondente à borda de absorção. Isto ocorre porque a absorção requer a remoção completa do elétron (ou seja, a ionização), enquanto a emissão envolve transições de um elétron de um nível de energia mais alto do átomo.

A fluorescência de raios X (FRX) é um dos métodos analíticos mais usados na identificação qualitativa dos elementos com número atômico maior que o oxigênio (>8). Os elementos na amostra são excitados pela absorção do feixe primário e emitem suas linhas características de fluorescência de raios X. Essa técnica é também freqüentemente empregada em análise elementar semiquantitativa ou quantitativa. Uma vantagem particular da FRX é que, em contraste com a maioria das outras técnicas de análise elementar, é uma técnica não destrutiva da amostra (SKOOG *et al.*, 2002).

Difração de Raios X

Todos os tipos de radiação eletromagnética sofrem difração, um processo no qual um feixe paralelo de radiação é deformado ao passar por uma barreira de borda definida ou através de uma abertura estreita.

A radiação X é espalhada ao passar por um material em decorrência da interação entre seu campo elétrico e os elétrons do respectivo material. Quando os raios X são espalhados pela estrutura atômica bem ordenada de um cristal, surgem interferências (construtivas e destrutivas) entre os raios espalhados. Isso ocorre porque as distâncias

entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação, sendo o resultado de tal efeito a difração.

Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ, uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada, como mostra a Figura 3.2. O efeito acumulado do espalhamento da radiação pela estrutura atômica do cristal é a difração do feixe. As condições necessárias para os raios X sofram difração são (SKOOG *et al.*, 2002):

1. O espaçamento entre as camadas de átomos deve ser da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação;
2. Os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

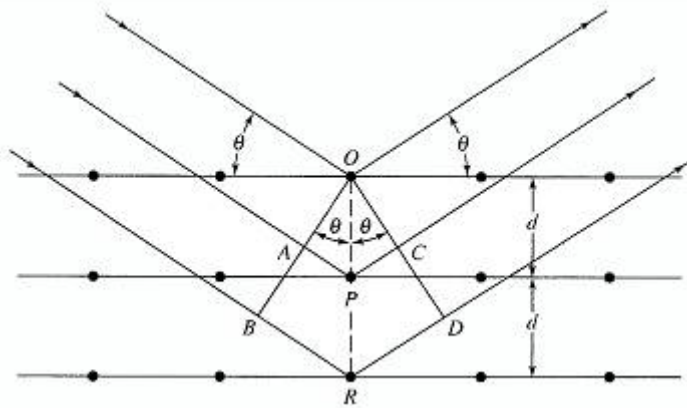


Figura 3.2 - Difração de raios X em um cristal. (Fonte: SKOOG *et al.*, 2002).

Este evento é descrito pela lei Bragg (1912), conforme apresentado na expressão abaixo:

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\,\theta\,, \tag{3.5}$$

onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda , d a distância entre os planos cristalográficos e θ o ângulo incidente.

A difração de raios X (DRX) fornece um meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. O método de difração de raios X usando amostra policristalina, ou método do pó, é único, porque somente este método analítico é capaz de fornecer informação qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes em uma amostra sólida. No método do pó a amostra deve estar moída na granulação máxima de 80 μm (RIBAS, 1996) e se baseia no fato de que o padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina. Assim, se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, então a identidade química da amostra desconhecida pode ser atribuída (SKOOG *et al.*, 2002).

3.2.2 Análises Térmicas

Segundo MACKENZIE (1979), *análises térmicas são um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada*. Diversas são as propriedades possíveis de serem avaliadas (físicas, termodinâmicas, mecânicas, óticas, magnéticas, elétricas, acústicas), mas as análises principais são as associadas à avaliação de variação de massa, temperatura, entalpia e dimensões (MANSUR, 2001). Trata-se de uma série de técnicas tais como análise termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*), análise térmica diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*), análise calorimétrica diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*), análise dilatométrica (TD – *Thermodilatometry*), entre outras.

Segundo HANDOO (1999), uma combinação de DTA e TGA tem se mostrado eficiente no estudo de materiais cimentícios. Essas técnicas são utilizadas tanto para caracterizar as matérias-primas da fabricação do cimento quanto para estudar suas propriedades tais como a taxa e extensão de hidratação de seus compostos.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste na medida da massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. Registra-se a variação da massa de uma amostra colocada em uma atmosfera controlada, enquanto se varia a temperatura do forno segundo uma taxa pré-estabelecida. O gráfico massa ou percentagem da massa como uma função do tempo é chamado termograma, ou curva de decomposição térmica (SHIMADZU, 1989a). Os principais tipos de curvas termogravimétricas podem ser visualizados na Figura 3.3.

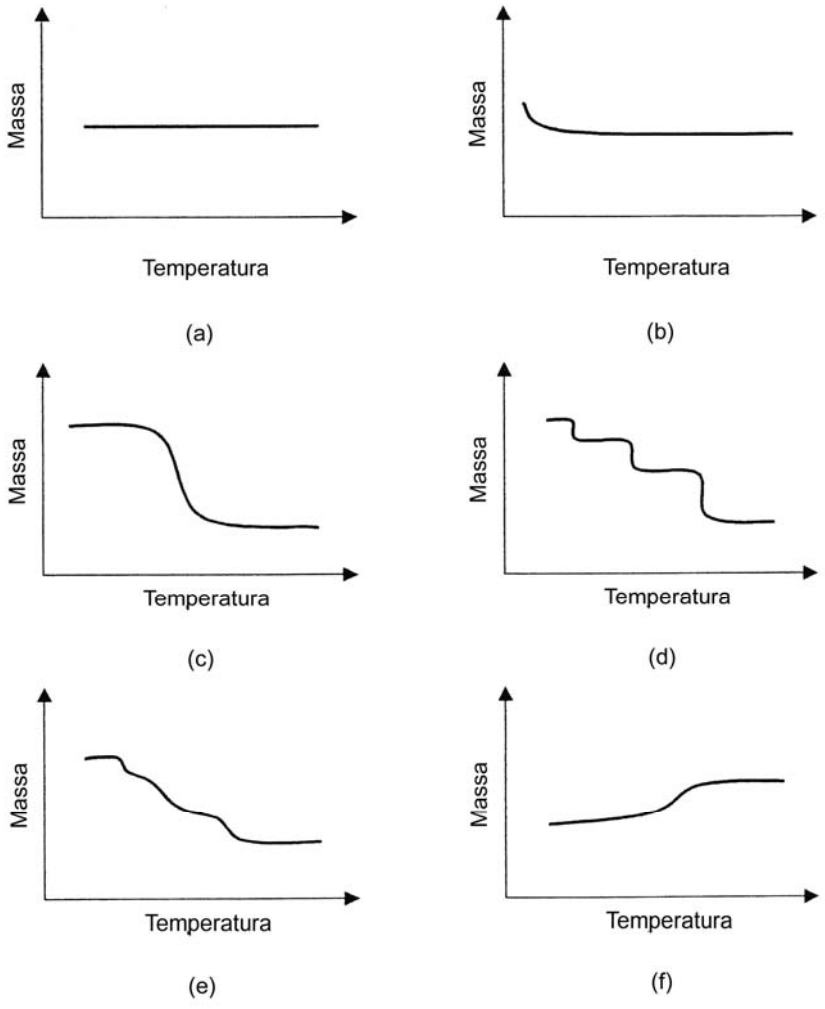


Figura 3.3 - Principais tipos de curvas de TGA (a) Ausência de decomposição com liberação de voláteis. (b) Curva característica de processos de dessorção e secagem. (c) Decomposição em um único estágio. (d) e (e) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa, e. g. oxidação. (Fonte: MANSUR., 2002)

A aplicação da TGA é limitada na medida em que nem todos os eventos térmicos possíveis de ocorrer no material em análise ocorrem acompanhados de variações de massa como, por exemplo, transições de fase no estado sólido, fusão e polimerização (MANSUR, 2001).

A Figura 3.4 mostra a ilustração esquemática de uma termobalança. Os vários equipamentos termogravimétricos disponíveis no mercado são capazes de fornecer informações quantitativas sobre amostras com massa de 1 mg até 100 g. Os equipamentos mais comuns, porém, trabalham em uma faixa de 5 g a 20 g.

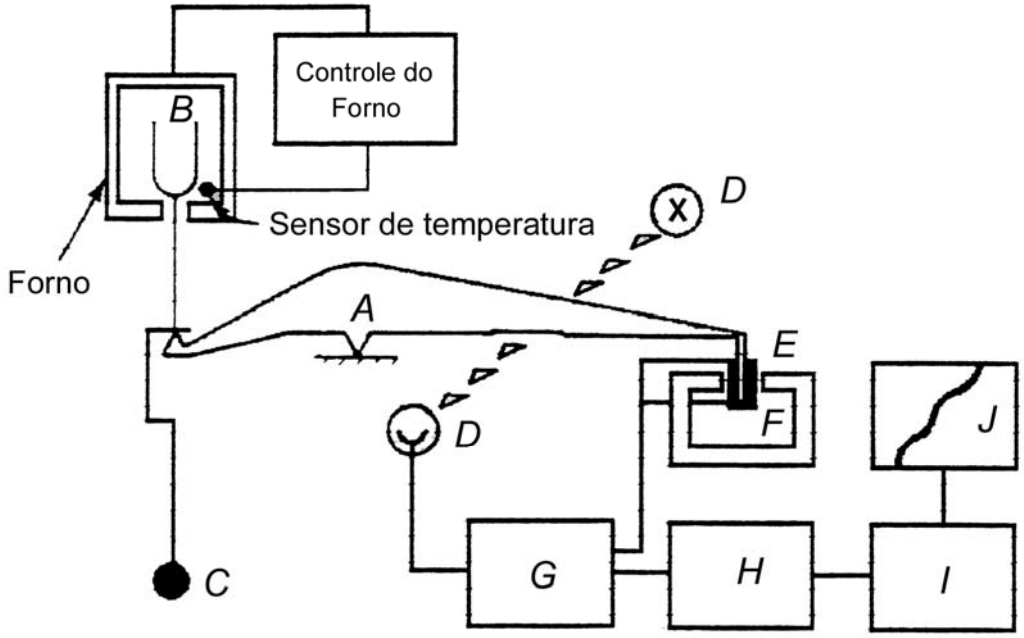


Figura 3.4 - Componentes de uma termobalança. (A) braço; (B) suporte para amostra e forno; (C) contrapeso; (D) lâmpada e fotodiodos; (E) bobina; (F) magneto; (G) amplificador de controle; (H) calculador de tara; (I) amplificador; (J) registrador. (Fonte: SKOOG *et al.*, 2002).

Quando o peso da amostra varia pelo aquecimento ocorre uma deflexão no braço. Esta deflexão é detectada pelo dispositivo fotoelétrico e amplificada de modo a alimentar uma bobina situada entre os pólos de um magneto permanente. O campo magnético gerado pela corrente na bobina retorna a barra à sua posição original (método da posição zero). Assim, como o torque está relacionado em proporção direta com a corrente, variações de massa precisas podem ser medidas continuamente (SKOOG *et al.*, 2002).

A análise térmica diferencial (DTA – *Derivative Thermogravimetric*) fornece um aumento da resolução das curvas de TGA mais complexas, colocando os resultados na forma diferencial (**Δ*massa*/Δ*tempo*** – *dm*/*dt*). As análises DTA são capazes de mostrar pequenas variações nas curvas de TGA além de que as temperaturas do início e do fim dos picos obtidos pela DTA correspondem ao começo e ao fim das transformações conforme mostrado na Figura 3.5 (MANSUR, 2001).

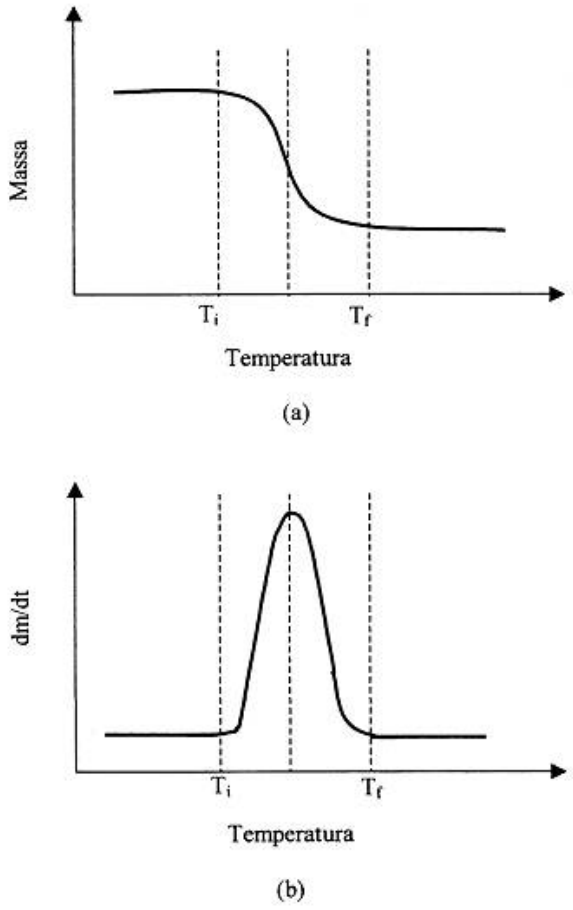


Figura 3.5 - Comparação de curvas (a) TGA e (b) DTA. (Fonte: MANSUR., 2002).

Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na análise térmica diferencial (DTA), cujo esquema pode ser visto nas Figuras 3.6 e 3.7, a diferença de temperatura (ΔT) entre a amostra e um material de referência é medida como uma função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a um mesmo tratamento térmico (SHIMADZU, 1989b); (SKOOG *et al.*, 2002); (MANSUR, 2001).

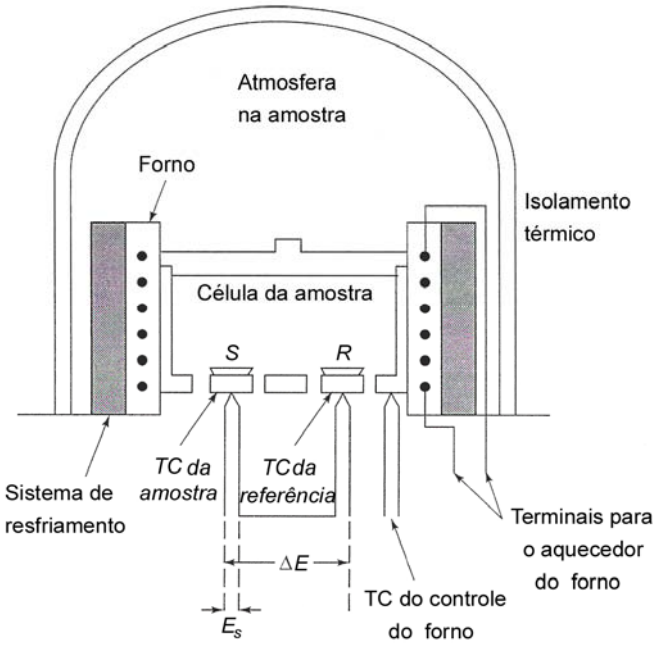


Figura 3.6 - Representação esquemática do arranjo de um DTA (TC = Termopar). (Fonte: SKOOG *et al.*, 2002).

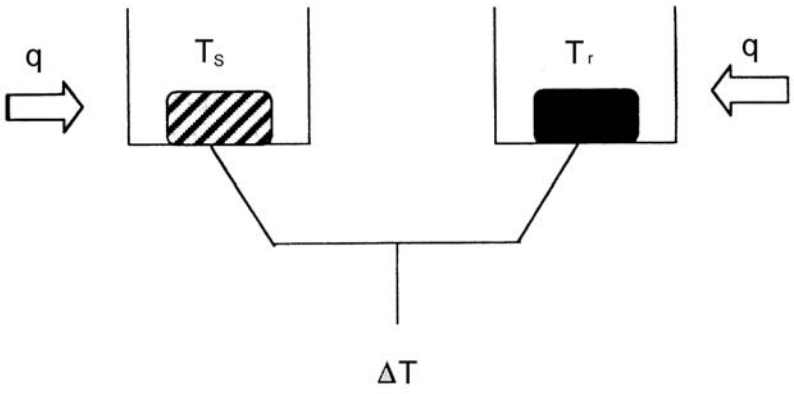


Figura 3.7 - $\mathbf{T_s}$ indica a temperatura da amostra, $\mathbf{T_r}$ a temperatura do material de referência e **q** representa a energia fornecida ao sistema. (Fonte: MANSUR., 2002).

O material de referencia possui comportamento conhecido nas condições do tratamento térmico variando sua temperatura de modo linear ao longo do processo de aquecimento. A amostra, no entanto, pode passar por transformações endotérmicas ou exotérmicas, detectadas pelo monitoramento contínuo da variação da temperatura da amostra e da referência ($\Delta T = T_s - T_r$) e apresentadas em um gráfico ΔT x T conhecido como Termograma Diferencial conforme visto na Figura 3.8. Uma amostra, passando, por exemplo, por uma transformação endotérmica, consumirá boa parte ou até mesmo a totalidade da energia fornecida pelo forno para o rearranjo molecular interno, permanecendo com a temperatura constante e inferior à do material de referência, gerando uma $\Delta T < 0$ ($T_r > T_s$) que será representado por um pico negativo no Termograma Diferencial. Caso a amostra passe por uma transformação exotérmica teremos $\Delta T > 0$ sendo representado por um pico positivo.

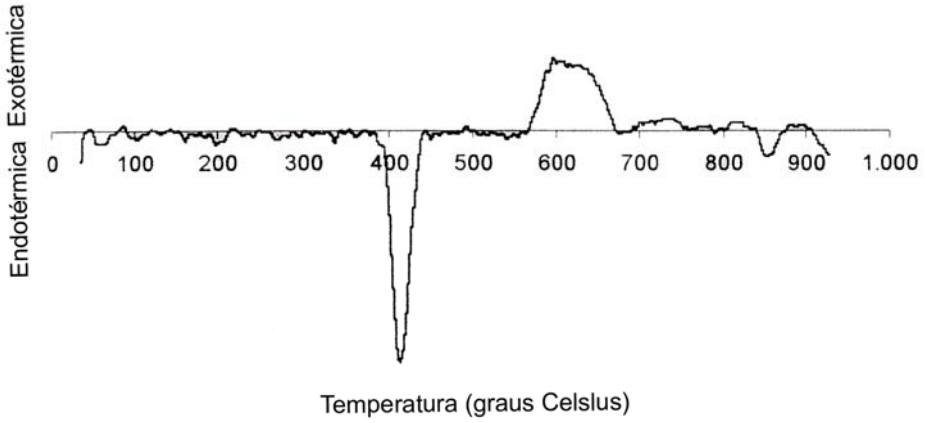


Figura 3.8 - Esquema de um termograma diferencial de um cimento branco mostrando a decomposição aos 400°C do $Ca(OH)_2$ formado por exposição ao ar, a reação exotérmica típica de cimentos aos 600°C e a decomposição da calcita entre 800-900°C. (Fonte: BORGES, 2002).

Tanto variações físicas quanto reações químicas, induzidas na amostra pela variação da temperatura, são responsáveis pelo surgimento de picos na DTA. Os processos físicos que são endotérmicos incluem fusão, vaporização, sublimação, absorção e dessorção. Dentre os eventos endotérmicos usualmente verificados estão a perda de água capilar e de constituição e a decomposição de carbonatos. Adsorção e cristalização são geralmente exotérmicas. Reações químicas podem ser exotérmicas (oxidação em ar ou

oxigênio e polimerização) ou endotérmicas (desidratação, redução em atmosfera inerte, decomposição, etc.) (RIBAS, 1996).

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A resolução da microscopia óptica é limitada por efeitos de difração à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz (SKOOG *et al.*, 2002). A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV ou na sigla inglesa SEM – *Scanning Electron Microscope*) permite a obtenção de uma imagem ampliada (até 200.000 vezes) e tri-dimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este seja não transparente aos elétrons (MENEGAZZO, 2001). Pode-se atingir com a MEV uma resolução da ordem de 30 Å, o que chega a ser cerca de 300 vezes maior que a obtida com os microscópios ópticos (ANDRADE e VEIGA, 1998).

O feixe de elétrons (elétrons primários) gerado por efeito termo-iônico em um filamento de tungstênio, é acelerado por meio de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna óptico-eletrônica sendo conduzida à câmara que contém a amostra. Este feixe de elétrons ao incidir em um ponto da amostra gera uma série de emissões de sinais elétricos que por sua vez irão gerar as imagens. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados, etc.) e de fótons (fotoluminescentes e raios X), os quais são captados por detectores apropriados, sendo amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal (RIBAS, 1996).

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais mais utilizados para a obtenção de imagens, são os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os raios X, conforme pode ser observado na Figura 3.9.

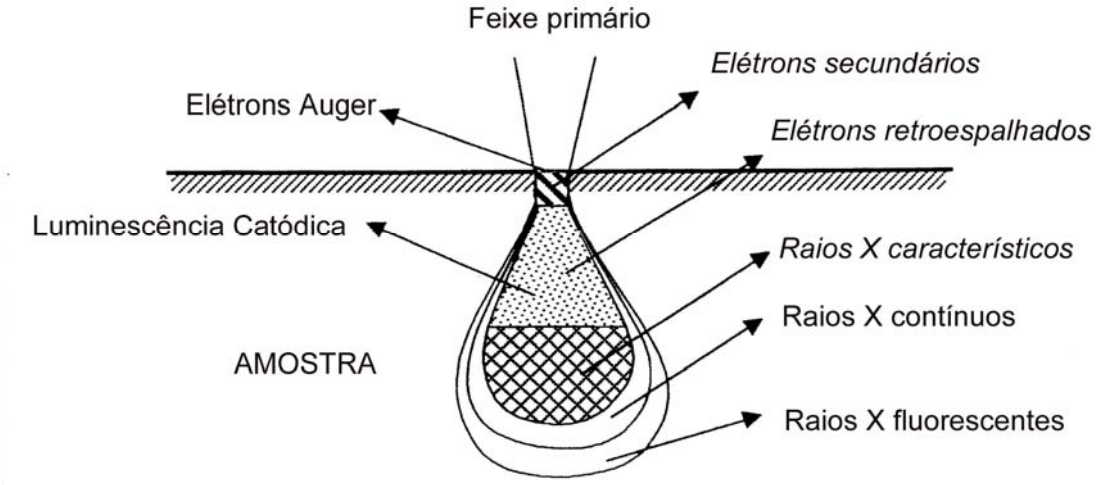


Figura 3.9 - Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra. (Fonte: MANSUR, 2002).

Os elétrons secundários (SE - *Secondary electrons*) são resultantes da interação inelástica do feixe primário com a amostra e são tipicamente pouco energéticos (menos que 50 eV). Uma vez que se originam próximos à superfície da amostra (profundidades menores que 10 nm) são de grande utilidade na obtenção da topografia, possibilitando a formação de imagens tridimensionais e a visualização de detalhes da microestrutura de poros e de interstícios entre as partículas. Fornecem imagens com boa profundidade de foco para aumentos entre 10 e 100.000 vezes (KIHARA e ZAMPIERI, 1988; MANSUR, 2001; PHYS, 2005).

Os elétrons retroespalhados (BSE - *Backscattered Electrons*) são decorrentes de interações aproximadamente elásticas (interações com mudança de direção sem perda acentuada de energia), com o núcleo dos átomos da amostra. Estes elétrons de alta energia (por convenção 50 eV até a voltagem de aceleração do feixe primário), resultam em um elevado volume específico de interação e em uma imagem com menos resolução que a originada pelo SE. O coeficiente de retroespalhamento varia diretamente com o número atômico do material focalizado, possibilitando obter, além de imagens tridimensionais, informações quanto à composição química da zona irradiada. Permitem obter imagens com controle de tonalidades, indicando composição química diferenciada dando idéia da heterogeneidade da amostra. Materiais com número atômico mais alto (Fe, Ti, Mn, Cr) apresentam-se com tonalidades mais claras que aqueles com número

atômico mais baixo (Si, Al, e Mg). São indicados aumentos de até 2.000 vezes (KIHARA e ZAMPIERI, 1988; MANSUR, 2001).

Raios X característicos permitem a obtenção de um mapa de imagem da distribuição de um elemento em uma amostra não-homogênea ou a determinação da composição química da micro-região.

Os microscópios eletrônicos de varredura podem possuir equipamento de microanálise acoplado (EDS - *Energy Dispersive Spectrometer* ou WDS - *Wavelength Dispersive Spectrometer*) permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. As informações, qualitativas e quantitativas, sobre os elementos presentes são obtidas pela captação dos raios X característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra (MANSUR, 2001; MENEGAZZO, 2001).Tais análises permitem uma melhor avaliação e compreensão da microestrutura e composição das fases do clínquer, das adições do cimento, do processo de hidratação, da zona de transição cimento-agregado, dos mecanismos de geração e propagação de fissuras e dos fatores de durabilidade do concreto (KIHARA e ZAMPIERI, 1988).

A principal desvantagem do EDS é a impossibilidade tanto da distinção entre espécies iônicas, não-iônicas e isotrópicas, quanto da detecção de elementos de baixo número atômico ($Z < 6$).

O fato dos materiais cerâmicos apresentarem baixa condutividade térmica e elétrica faz com que seja necessário revestí-los com uma fina película condutora, a fim de se evitar a geração de cargas eletrostáticas danosas à qualidade da imagem (fenômenos de descarga) e permitir a dissipação do calor produzido pelo bombardeamento eletrônico. O revestimento da superfície da amostra, pela deposição de um filme de 10 a 20 nm de espessura, é obtida por evaporação a vácuo (10^{-2} Pa), à alta tensão, de metais como Al, Cu, Ni, Pt, Au, etc. Muitas vezes, o C é preferível por sua baixa capacidade de absorção de raios X, transparência na espessura empregada, facilidade de remoção, pequeno interesse nas determinações de rotina e baixo custo econômico. A preparação da amostra pode gerar muitos problemas de observação e análise, também pelo fato de que

ela deve passar por um processo de secagem, que pode alterar a microestrutura (RIBAS, 1996).

3.2.4 Adsorção de Nitrogênio (BET)

Os ensaios de adsorção de nitrogênio juntamente com o método Blaine, são os dois métodos mais empregados para medição da área superficial específica dos materiais cimentícios. A área superficial específica (ASE) de um material é influenciada não somente pela distribuição granulométrica das partículas, mas também pela sua forma e rugosidade superficial, bem como pela distribuição de poros existente. O ensaio de adsorção de nitrogênio também é utilizado para a análise dos poros de no máximo 100 nm (BRANDÃO, 2004).

Nos ensaios de adsorção de nitrogênio, também chamados de ensaios de condensação capilar, mede-se a massa do N_2 adsorvido (adsorvato), através de processos físico-químicos, em uma superfície sólida (adsorvente), a uma pressão de vapor de equilíbrio, pelo método volumétrico estático. Os dados são obtidos pela admissão e posterior remoção de uma quantidade conhecida de gás em um porta-amostra contendo o sólido adsorvente mantido a uma temperatura constante abaixo da temperatura crítica do adsorvato (são necessárias baixas temperaturas para uma boa adsorção do N_2 na superfície do material).

A área superficial específica é calculada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio através do método BET (iniciais de Brunauer, Emmett e Teller). Este método utiliza uma expressão conhecida como equação de BET:

$$\frac{1}{W[(P_O / P) - 1} = \frac{1}{W_m.C} + \frac{C-1}{W_m}.\left(\frac{P}{P_O}\right), \tag{3.6}$$

onde $\boldsymbol{W}$ é o peso do gás adsorvido na pressão relativa $\boldsymbol{P_o}$, $\boldsymbol{W_m}$ é o peso do gás absorvido ao se constituir uma superfície coberta por uma monocamada e $\boldsymbol{C}$ é uma constante que

indica a interação entre adsorvente e adsorvato. O valor de ***C*** é característico de cada material para um determinado adsorvato, significando a energia de adsorção da primeira camada adsorvida (QUANTACHROME, 1994).

A equação BET requer um gráfico linear para ***1/W[(P$_o$/P)-1]*** vs. ***P/P$_o$***, o que, para muitos sólidos, usando nitrogênio como adsorvato, é restrito a uma região da isoterma de adsorção, geralmente na faixa de 0,05 a 0,35 de ***P/P$_o$***. Tomando-se no mínimo três pontos desta porção linear da isoterma de adsorção, é possível calcular ***W$_m$***, por meio de um procedimento conhecido como "Multipoint BET Method" através da inclinação (*s*) e do intercepto (*i*) desta reta:

$$s = \frac{C-1}{W_m.C}; \quad i = \frac{1}{W_m.C}; \; C = \frac{s}{i+1} \text{ e } W_m = \frac{1}{s+i} \tag{3.7}$$

A área superficial total (***S$_t$***) será calculada por:

$$S_t = \frac{W_m.N.A_{pa}}{M} \ , \tag{3.8}$$

onde ***N*** é o número de Avogadro (6,023 x 10^{23} moléculas/mol), ***M*** é a massa molecular do adsorvato e ***A$_{pa}$*** é a área projetada da molécula do adsorvato (para o N_2, ***A$_{pa}$*** = 16,2Å^2 a 77K).

Pastas de cimento muito densas não respondem bem à adsorção de nitrogênio, por um lado porque na temperatura do nitrogênio líquido a difusão de vapor através de poros muito finos é muito lenta, e por outro lado porque a condensação capilar pode não ocorrer em algumas regiões, levando a medidas equivocadas da área superficial do material (DIAMOND, 1989).

A área superficial específica (***S***) do sólido pode ser calculada a partir da área superficial total (***S_t***) e do peso da amostra (***W_a***), conforme a equação abaixo:

$$S = \frac{S_t}{W_a} \ , \tag{3.9}$$

O ensaio de adsorção de nitrogênio geralmente é realizado controlando-se a temperatura da amostra e, por isso, as curvas obtidas são chamadas de isotermas de adsorção. O processo de adsorção/dessorção de um gás em uma amostra porosa gera um ciclo de histerese e a análise deste ciclo permite calcular o volume total de poros e o tamanho médio dos poros (RIGO, 1998).

A obtenção da área superficial pelo método Blaine foi introduzida pela indústria cimenteira e hoje já é também utilizado na caracterização de materiais finos da indústria siderúrgica. O aparelho de medida é denominado permeabilímetro de Blaine porque mede permeabilidade do meio (no caso, das partículas). A área superficial é calculada em função do tempo necessário para que um volume de ar passe, sob uma taxa decrescente, através de uma amostra compacta. O aparelho é calibrado empiricamente e o método, ainda que não seja absoluto, é muito simples de ser realizado. Os resultados gerados são menores que os obtidos por meio do método BET (NBR 7224:1993; BRANDÃO, 2004; TAYLOR, 1997).

Outro método utilizado na determinação da área superficial de cimentos é o do turbidímetro de Wagner. Esse método indica resultados bastante baixos uma vez que assume erroneamente que o diâmetro médio das partículas menores de 7,5 μm é 3,8 μm (TAYLOR, 1997).

TAYLOR (1997) mostra também que a área superficial pode também ser calculada a partir de uma curva de distribuição de tamanho de partículas.

3.2.5 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP)

O método de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP - *Mercury Intrusion Porosimetry*) se baseia no fato de que um líquido sob pressão irá penetrar em um sólido poroso. Considerando-se um líquido que não causa molhamento, como o mercúrio, e poros cilíndricos, a pressão P necessária para forçar sua penetração nos poros é dada pela equação de Washburn ou Laplace-Young (BRANDÃO, 2004; TAYLOR, 1997):

Equação de Washburn: $$P = \frac{-4.\gamma.\cos\alpha}{D}, \qquad (3.10)$$

Equação de Laplace-Young: $$R = \frac{-2.\gamma.\cos\alpha}{P}, \qquad (3.11)$$

onde $\boldsymbol{R}$ é o raio mínimo penetrado pelo mercúrio, $\boldsymbol{P}$ é a pressão hidrostática aplicada, $\boldsymbol{\gamma}$ a tensão superficial do mercúrio (485 x 10^{-7} MPa) e $\boldsymbol{\alpha}$ é o ângulo de contato do mercúrio com o sólido (freqüentemente em torno de 130^{o}). Vê-se que $\boldsymbol{\gamma}$ e $\boldsymbol{\alpha}$ são constantes e que a determinação da distribuição dos poros é dada pela combinação $\boldsymbol{R}$ *x* $\boldsymbol{P}$ (BORGES, 2002). Os poros raramente são cilíndricos e, por isso, as equações acima constituem um modelo particular.

O mercúrio apresenta alta tensão superficial e não molha os outros materiais, com exceção de poucos metais nobres. Esta propriedade leva à área superficial mínima de contato do mercúrio com um sólido e, portanto, ao maior raio de curvatura possível em uma dada pressão. Um aumento da pressão sobre o mercúrio desloca o balanceamento entre tensão superficial e área superficial na direção de um menor raio de curvatura do mercúrio. Quando o raio de curvatura é igual ao da reentrância do poro, o mercúrio preencheu o volume interior do poro (SKOOG *et al.*, 2002, RIGO, 1998). A pressão mínima aplicada é da ordem de 400 MPa, a qual permite que poros de diâmetros abaixo de 3,5 nm sejam penetrados (BRANDÃO, 2004; TAYLOR, 1997, BORGES, 2002).

A técnica consiste na colocação da amostra em um recipiente impermeável chamado penetrômetro, que posteriormente é submetido a vácuo e preenchido com mercúrio.

Aplica-se pressão ao mercúrio em incrementos crescentes. A cada acréscimo de pressão, o volume aparente do conjunto (mercúrio + amostra) é medido. A baixa pressão, o mercúrio só pode ser empurrado para os canais dos poros de diâmetros maiores na amostra e a variação de volume é pequena. Com o aumento da pressão, pequenos canais dos poros são preenchidos resultando em uma grande variação de volume (RIGO, 1998).

Segundo BORGES (2002), resultados típicos mostram que a distribuição de poros se move para valores menores à medida que as reações de hidratação de uma pasta de cimento vão acontecendo. A porosidade observada varia entre 3 nm e 1000 nm para pastas de idades recentes e entre 3 nm e 100 nm para pastas maduras.

GERHARDT (1989) e TANG e NILSSON (1995), afirmam que a porosimetria de mercúrio não é a técnica que melhor permite o acesso à estrutura de poros de argamassas, concretos e pastas de cimento, mas é aquela que cobre mais aproximadamente toda a faixa de porosidade existente. Ao adotar a equação de Washburn e, portanto, considerar que os poros são cilíndricos, a técnica assume um modelo geométrico que não corresponde exatamente à configuração real dos poros da argamassa, que possui diversas classes de poros em um arranjo bastante complexo. Distorções no tamanho dos poros também podem ocorrer, por exemplo, caso os poros grandes sejam penetrados a partir de poros pequenos, fazendo com que aqueles sejam registrados no ensaio como sendo poros pequenos (TAYLOR, 1997). Além disso, há duas hipóteses embutidas na técnica experimental, utilizadas na interpretação dos resultados (volume introduzido vs. pressão); (DIAMOND, 1989):

a) *hipótese de apresentação*: os poros estão distribuídos espacialmente em um arranjo tal que poros com diâmetros maiores localizam-se mais próximos à superfícies, e poros com diâmetros cada vez menores vão aparecendo em camadas sucessivas até o interior da amostra.

b) *hipótese de interconexão*: o mercúrio atravessa poros cada vez menores sem que ocorra constrição desses poros.

Somado ao fato do modelo adotado não corresponder à estrutura de vazios real da argamassa, DIAMOND (1989) ainda aponta outros problemas importantes relativos à manipulação da amostra e ao ensaio em si. A amostra de material cimentício deve estar seca para a realização do ensaio, e parece que a secagem direta altera substancialmente a microestrutura do material. Alguns pesquisadores só realizam a secagem após substituir a solução do interior dos poros por outro fluido, evitando assim, em teoria, que durante a secagem ocorram transformações físico-químicas nas paredes dos poros e, eventualmente, até a obstrução de alguns deles (FELDMAN e BEAUDAIN, 1991). Porém, surgem novas dúvidas sobre o melhor fluido para realizar esta substituição e ainda se esta nova técnica não alteraria a microestrutura em uma direção diferente. Outro problema diz respeito ao ângulo de contato, adotado como constante, mas que parece variar com diferentes tipos de pastas de cimento, processos de secagem e com o aumento da pressão durante o ensaio. Além disso, os ângulos de intrusão e extrusão são diferentes (RIGO, 1998).

O ensaio é dividido em duas etapas: uma de baixa pressão e outra de alta pressão (RIGO, 1998). Na etapa de baixa pressão ocorre a intrusão dos poros maiores durante o preenchimento do penetrômetro e esses poros já não serão contabilizados como vazios do material. No final do ensaio, já na etapa de alta pressão, a "distribuição de tamanhos" de poros fica limitada pela capacidade da máquina. A pressão final não pode ser excessivamente alta pois pode ocorrer a solidificação do mercúrio. TAYLOR (1997) adverte também para a possibilidade da destruição da delicada estrutura de poros da pasta pela alta pressão aplicada o que levaria a uma distorção dos resultados. WINSLOW (1989) sugere substituir o mercúrio puro por soluções de mercúrio, que permitiriam realizar ensaios com pressões bem menores. O líquido ideal para a intrusão seria aquele que tivesse ângulo de contato não muito superior a 90^{o} e baixa tensão superficial.

Segundo BORGES (2002), os valores encontrados pela MIP diferem daqueles obtidos em algumas técnicas de estudo de porosidade através de microscopia eletrônica de varredura. Esta última mostra que mesmo em pastas maduras há a presença de poros

com diâmetro superior a 1 μm, enquanto que a MIP não registra tais valores. Por todos esses motivos, não parece conveniente referir-se à curva "intrusão de mercúrio vs. pressão" como uma distribuição de tamanho de poros (DIAMOND, 1989). Porém, a técnica se presta muito bem em estudos comparativos entre concretos (RIGO, 1998).

É importante observar que a porosimetria dá informações sobre poros abertos, ou seja, nada pode ser dito sobre poros fechados. O volume total de poros da amostra pode ser obtido por via indireta através de ensaios picnométricos.

3.2.6 Picnometria

A picnometria é uma técnica que mede a densidade de um material através do princípio de Arquimedes. A diferença entre densidade volumétrica obtida através da picnometria de mercúrio e a densidade real obtida através da picnometria de hélio fornece uma boa aproximação do volume total de poros do material.

Picnometria de Mercúrio

Devido a alta tensão superficial do mercúrio, este não penetra, à pressão atmosférica, nos poros abertos da amostra analisada. A picnometria com mercúrio permite então obter a densidade volumétrica do material.

Para a realização do ensaio, utiliza-se um frasco de volume conhecido, que é preenchido totalmente com mercúrio antes de passar por uma primeira pesagem. Na seqüência, a amostra a ser analisada, cujo peso já deve ter sido determinado, é introduzida no frasco, cujo restante do volume ainda deverá estar preenchido com mercúrio. O frasco passa por nova pesagem. Pelo princípio de Arquimedes, o volume do material é equivalente ao do mercúrio deslocado (obtido pela divisão entre as diferenças de pesos obtidas – frasco com e sem a amostra – e a densidade do mercúrio – 13,45 g/cm^3). A densidade volumétrica do material é determinada pela razão entre o peso da amostra e o volume de mercúrio deslocado.

O princípio das picnometrias com água e álcool é idêntico ao da picnometria com mercúrio, exceto pelo fato de que nessas últimas, tanto a água quanto o álcool por terem tensões superficiais baixas, preenchem os poros abertos das amostras. Com isso, a densidade que se obtém é a densidade aparente.

Picnometria com Hélio

Na picnometria com hélio, o princípio é idêntico, diferenciando-se dos demais pela utilização de um gás inerte. Nesse caso, a amostra é moída (utiliza-se entre 5 a 7 g de pó da amostra do material a ser analisado) e a densidade obtida é a real (considerando poros abertos, assim como visto no item anterior).

3.2.7 Granulometria a LASER

Existem diversos métodos de análise granulométrica de materiais particulados, tais como peneiramento (partículas com dimensão superior a 38 μm), subpeneiramento (dimensão abaixo de 38 μm), método de sedimentação e/ou centrifugação, método de resistência elétrica e método de espalhamento de luz (difração a LASER). Todos esses métodos possuem suas vantagens e desvantagens, fontes de erros mais comuns e, por isso, a aplicação correta do método depende do material a ser estudado (BRANDÃO, 2004).

Na difração a LASER um feixe de comprimento λ fixo incide sobre cada partícula da amostra e é difratado e conduzido a um conjunto de lentes que o redireciona a um detetor. Um computador acoplado analisa as diversas franjas recebidas pelo detetor, classificando os tamanhos das partículas (BRANDÃO, 2004).

Entre as vantagens da difração a LASER, pode-se destacar a medição de uma ampla faixa de partículas (0,04 μm a 2000 μm), rapidez e confiabilidade dos dados, além da medição completa da amostra. A técnica é ainda não destrutiva (quando se necessita recuperar a amostra) e fundamentada exclusivamente em princípios científicos (não é necessária a calibração do equipamento). Finalmente, pode-se medir a distribuição

granulométrica no máximo em 15 minutos, tornado possível a otimização de processos em andamento, permitindo a aplicação “on line” da técnica no processo de moagem do cimento (BORGES, 2002).

3.2.8 Lâminas Delgadas

A técnica é idêntica à que vem sendo utilizada há muitos anos pelos geólogos para investigação de rochas, minerais, etc. As primeiras lâminas delgadas para concreto foram feitas nos anos 50, descrevendo as reações álcali-sílica. De lá para cá, muitos trabalhos de caracterização para estudos patológicos do concreto em serviço e o desenvolvimento de novos tipos de concreto foram realizados utilizando esta técnica (MONTEIRO *et al.*, 1991, BICKLEY *et al.*, 1993, SARKAR, 1993, GILLOTT e SOLES, 1993). Pode-se fazer um estudo mais detalhado das fissuras e da porosidade caso as lâminas delgadas do concreto sejam confeccionadas com adição de tinta fluorescente na resina epóxi impregnante, desde que o microscópio petrográfico possua um dispositivo de luz ultravioleta (RIGO, 1998).

Uma lâmina delgada, segundo GOMES (1995), cobre uma área de concreto de aproximadamente 50 x 30 mm, sendo grande comparada com a área de seus principais constituintes (areia, produtos de hidratação do cimento, vazios e microfissuras no concreto), mas pequena se comparada com a área dos agregados graúdos e das grandes fissuras.

3.3 Equipamentos e Instalações

Para a realização das pesquisas foram utilizados os laboratórios da Escola de Engenharia da UFMG. A grande maioria dos equipamentos necessários para a execução dos ensaios já se encontravam disponíveis para uso. Parte dos ensaios de difração de raios X foram realizados nos laboratórios do Centro Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

4

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DOS MATERIAIS CONSTITUINTES DOS CONCRETOS

A variedade e heterogeneidade dos materiais utilizados na fabricação dos concretos tornam o estudo de suas propriedades, na maioria das vezes, uma tarefa de caráter bastante complexo. Uma boa caracterização dos materiais constituintes no nível macroscópico e microscópico tende a fornecer os parâmetros para o melhor entendimento das relações processamento x estrutura x propriedades x desempenho.

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização dos agregados, do aditivo e dos aglomerantes utilizados na fabricação dos concretos avaliados neste trabalho. Tanto as técnicas experimentais utilizadas, quanto os procedimentos para coletar e preparar as amostras utilizadas nos ensaios foram devidamente descritos no capítulo 3.

4.1 Agregados

4.1.1 Agregado Graúdo

Procedência

Utilizaram-se para a realização das pesquisas, agregados graúdos provenientes de uma mineração localizada na fazenda Rancho Novo situada no município de Contagem, Minas Gerais. A mineradora supracitada atende 13 das 15 concreteiras que operam na região metropolitana de Belo Horizonte.

Caracterização Químico-Mineralógica

Uma série de ensaios experimentais inter-relacionados foi realizada para que fosse possível uma caracterização químico-mineralógica confiável do material. O agregado graúdo utilizado nos traços é proveniente da britagem de rochas compostas por uma fração predominante de gnaisse, contendo uma parcela menor de quartzo-feldspato e uma porção minoritária de anfibolito (hornblenda). A seguir são apresentados os resultados obtidos.

a) Composição Química Qualitativa

Fez-se uma análise de fluorescência de raios X em amostra pulverizada (< 38 μm), utilizando um espectrômetro Philips - Modelo PW 2400. Os elementos, determinados qualitativamente, são os relacionados abaixo:

- Elementos presentes em maiores quantidades: Si, Al
- Elementos presentes em menores quantidades: Na, K, Fe, Ca
- Elementos presentes em quantidades muito pequenas (traços): Mg, Mn, P, Ti, Ba, C, Zr, Ni, F, Cl, Be, Cu, S.

Este resultado coincide, de uma maneira geral, com a análise química da Tabela 4.1.

b) Composição Química Quantitativa

Foi feita a análise completa das amostras (abertura total), procurando identificar e quantificar os elementos químicos presentes de modo a fornecer dados para as análises futuras, inclusive para auxiliar na caracterização mineralógica por difração de raios X. A Tabela 4.1 mostra os resultados das análises do agregado graúdo.

Tabela 4.1 - Análise química do agregado graúdo.

Elementos	Teores (%)	Óxidos (por estequiometria)	
Si	33,30%	**SiO_2**	71,24%
Al	8,76%	**Al_2O_3**	16,56%
Fe	1,03%	**Fe_2O_3**	1,48%
Mg	0,27%	**MgO**	0,44%
Mn	0,01%	**MnO**	0,01%
K	2,08%	**K_2O**	2,51%
Na	3,84%	**Na_2O**	5,17%
Ca	0,77%	**CaO**	1,08%
P	0,01%	**P_2O_5**	0,03%
S	0,003%	**SO_3**	0,01%
Elementos	**Teores (%)**	**Elementos**	**Teores (%)**
Ti	< 0,10%	**F**	0,01%
Ba	< 0,50%	**Cl**	0,02%
C	0,02%	**Be**	<0,01%
Zr	< 0,50%	**Cu**	0,003%
Ni	0,004%	**PPC**	0,37%

c) Difração de Raios X

As análises de difração de raios X sobre a amostra foram realizadas com o intuito de se fazer uma identificação qualitativa das fases cristalinas presentes no agregado graúdo utilizado. Não foi feito, através desta técnica, um estudo quantitativo ou semi-quantitativo, para determinar a fração volumétrica das fases. Fez-se apenas uma estimativa da presença das fases, a partir da intensidade dos picos encontrados nos difratogramas obtidos. As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os difratogramas das respectivas frações da rocha e a Tabela 4.2 apresenta uma classificação qualitativa das fases mineralógicas presentes.

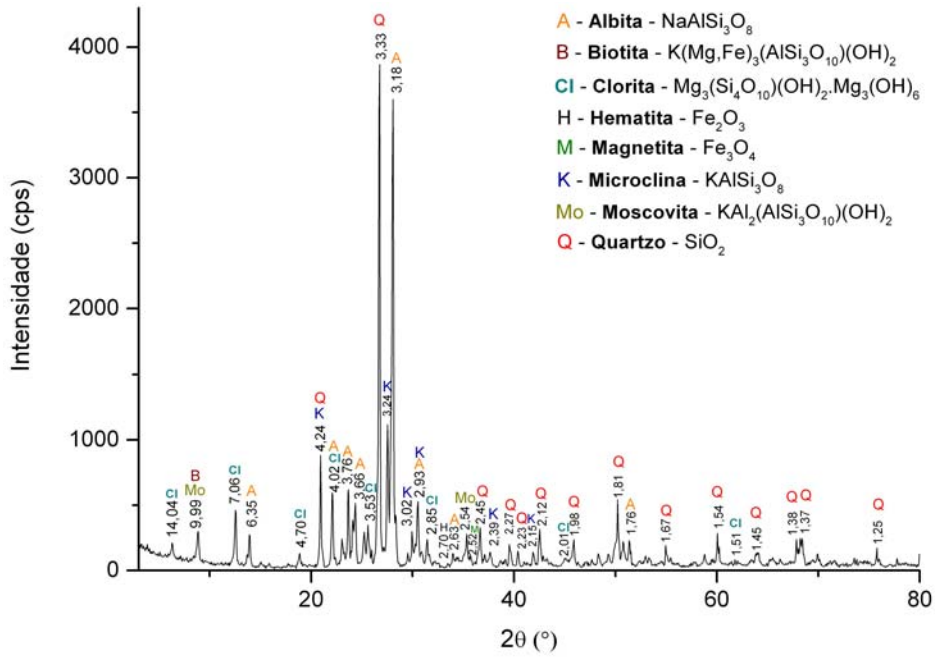


Figura 4.1 - Caracterização da fração gnáissica do agregado graúdo realizada por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 μm).

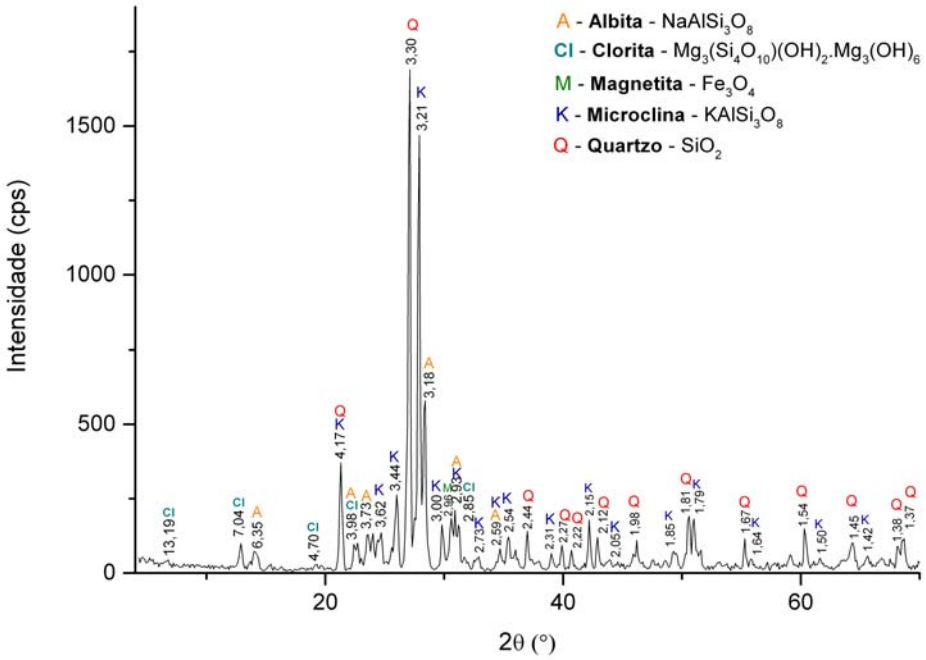


Figura 4.2 - Caracterização da fração quartzo-feldspática do agregado graúdo realizada por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 μm).

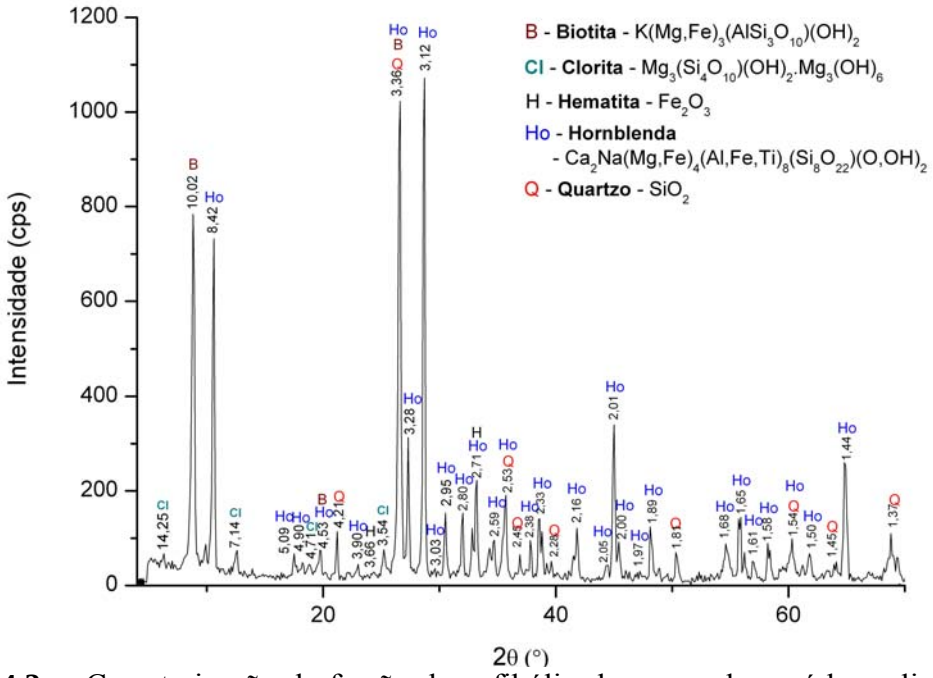


Figura 4.3 - Caracterização da fração de anfibólio do agregado graúdo realizada por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 µm).

Tabela 4.2 - Composição mineralógica do agregado graúdo determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X.

Amostra	**Mineral Identificado**			
	Predominante (>30%)	**Maior (<30%)**	**Menor (<10%)**	**Minoritário (<3%)**
Gnaisse (>80%)	Albita Quartzo	Microclina	Biotita Clorita	Hematita Magnetita Moscovita
Quartzo-Feldspato (<20%)	Microclina Quartzo	Albita	Clorita	Magnetita
Anfibolito (<3%)	Anfibólio (Hornblenda) Biotita	Quartzo	Clorita	Hematita

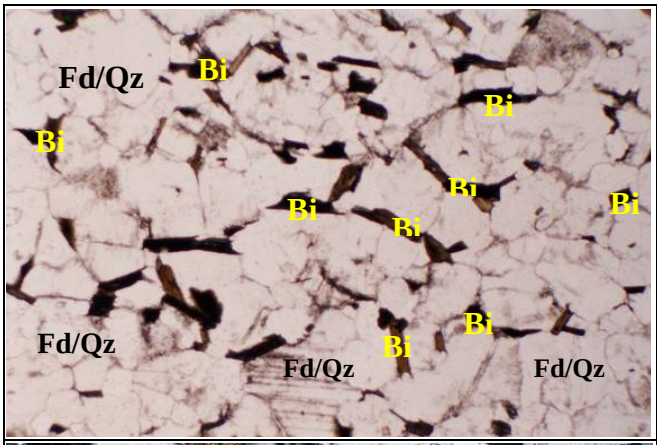
d) Lâminas Delgadas

Todas as lâminas delgadas utilizadas neste trabalho foram confeccionadas segundo procedimentos convencionais (GOMES, 1995). A análise das lâminas delgadas possibilitou a visualização das fases mineralógicas presentes nos agregados graúdos, assim como, a avaliação do tamanho, forma e distribuição das mesmas, complementando as informações fornecidas pelos resultados dos ensaios apresentados na seção anterior.

A seguir, na Figura 4.4, são apresentadas algumas imagens dos principais minerais presentes nos agregados, obtidas por meio de câmera fotográfica acoplada a um microscópico petrográfico Leica DMRXP.

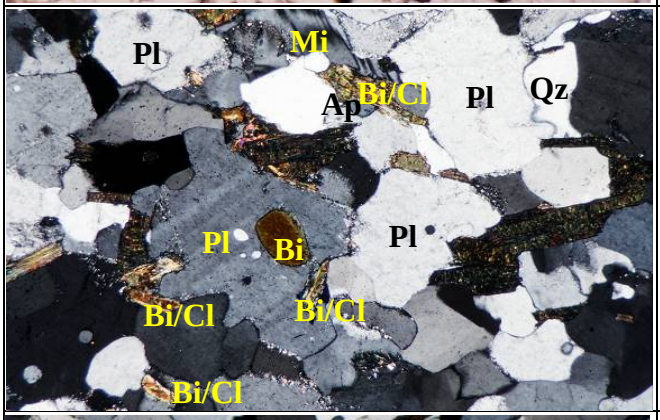
Pode-se observar que as fases mineralógicas presentes estão em total conformidade com as identificadas previamente por meio dos ensaios de difração de raios X. Nenhum dos silicatos nas formas mineralógicas identificadas apresenta reatividade potencial com os álcalis presentes no cimento Portland, fato que minimiza as possibilidades de reações expansivas decorrentes de reações álcali-sílica. As interfases entre as diversas fases aparecem bem delineados indicando uma boa estabilidade estrutural e sanidade dos agregados. Pequenas alterações existentes, conforme pode ser visto na lâmina (c), não comprometem a integridade dos mesmos.

Os resultados aqui obtidos atestam a qualidade mineralógica do agregado escolhido para a execução dos experimentos, estando em perfeita conformidade com as características recomendadas na literatura e nas normas técnicas específicas.



(a) Lâmina delgada fotografada sob luz natural com aumento de 25x.

Aspecto geral da textura da rocha, mostrando palhetas de biotita (Bi) orientadas, imprimindo foliação à rocha matriz quartzo-feldspática (Fd/Qz).

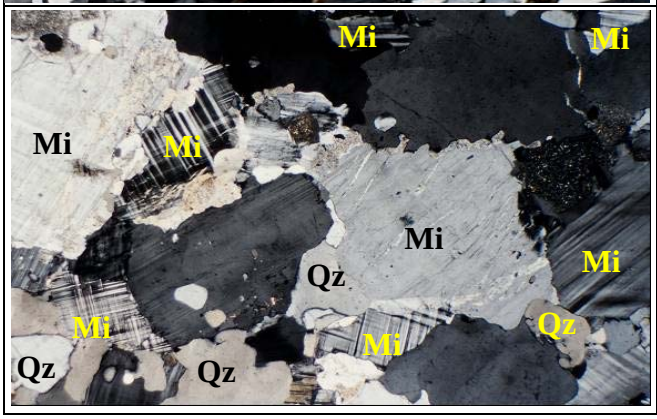


(b) Lâmina delgada fotografada sob luz polarizada com aumento de 25x.

Aspecto geral da lâmina de biotita-gnaisse, destacando-se palhetas cloritizadas de biotita (Bi/Cl), cristais de plagioclásio (Pl), apatita (Ap), microclina (Mi) e quartzo (Qz).

(c) Lâmina delgada fotografada sob luz polarizada com aumento de 25x.

Fenocristal de plagioclásio (Pl) contornado por biotitas (Bi) e cristais de microclina (Mi), exibindo um núcleo bastante alterado.



(d) Lâmina delgada fotografada sob luz polarizada com aumento de 25x.

Aspecto geral da rocha mostrando arranjo granoblástico de quartzo (Qz) e microclina (Mi).

Figura 4.4 - Fotos dos principais minerais presentes nos agregados graúdos.

Caracterização Física

A Figura 4.5 apresentada abaixo fornece os resultados dos ensaios de caracterização do agregado graúdo segundo as normas ABNT.

TÍTULO: ANÁLISE DE AGREGADOS

UFMG	DEES	**CERT. Nº: UFMG-DEES-agr-1-04**
MATERIAL: BRITA 1 - GNAISSE		**DATA COLETA:** 12/05/04
PROCEDÊNCIA: TCL - FAZENDA RANCHO NOVO		**DATA ENSAIO:** 14/05/04

AMOSTRA (g): 5000			**GRANULOMETRIA**				**ENSAIOS**	**RESULT.**	**LIMITE**
PENEIRA	**PESO RETIDO**		**PORCENTAGEM RETIDA**			**PORCENT.**	1-Massa Específica 'sss':	2,65	-
(mm)	**P1**	**P2**	**M1**	**M2**	**MÉDIA**	**ACUMUL.**	(kg / dm^3)		
76	0	0				0%	2-Massa Específica 's':	2,63	-
64	0	0				0%	(kg / dm^3)		
50	0	0				0%	3-Absorção:	0,4%	-
38	0	0				0%	(%)		
32	0	0				0%	4-Massa Unitária:	1,39	-
25	0	0				0%	(kg / dm^3)		
19	1529	1665	31%	33%	32%	32%	5-Inchamento		
12,5	2353	2430	47%	49%	48%	80%	5.1-Umidade crítica (%):	-	-
9,5	882	782	18%	16%	17%	96%	5.2-Coef. de Inchamento médio:	-	-
6,3	216	118	4%	2%	3%	100%	6-Impureza Orgânica:	-	-
4,8	9	4	0%	0%	0%	100%	(PPM)		
2,4	0	0				100%	7-Teor de Argila:	0,0%	< 3,0%
1,2	0	0				100%	(%)		
0,6	0	0				100%	8-Teor de Material Pulverulento:	0,3%	< 1,0%
0,3	0	0				100%	(%)		
0,15	0	0				100%	9-Índice de forma:	2,3	< 3
0,075	0	0				100%			
FUNDO	11	3	0%	0%	0%	**100%**			
TOTAL:	**5001**	**5002**	**100%**	**100%**	**100%**		10-Abrasão Los Angeles:	-	-
MÓD. DE FINURA:		**7,27**	**DIMENSÃO MÁXIMA:**			**25**	(%)		

GRAD. DA BRITA (NBR 7211): BRITA 1

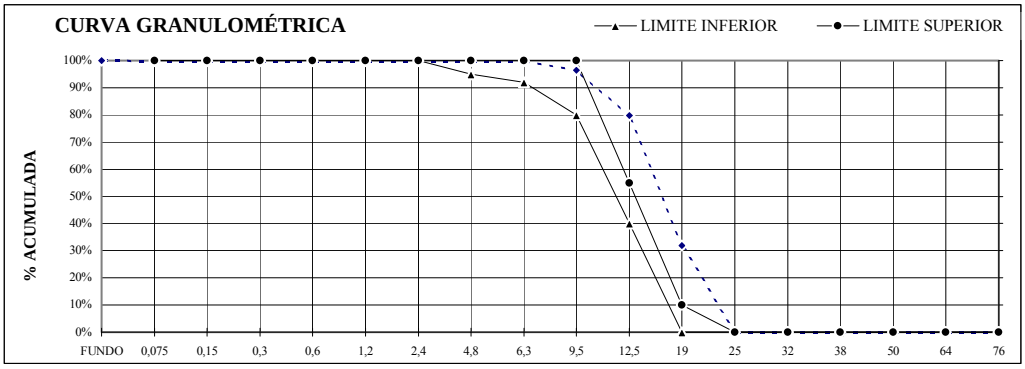


Figura 4.5 - Resultados dos ensaios de caracterização do agregado graúdo segundo as normas ABNT.

Com dimensão máxima característica de 25 mm e módulo de finura igual a 7,27 (NBR 7211:2005), o agregado é classificado comercialmente como sendo uma brita 1. Seu índice de forma igual a 2,3 indica que sua forma é lamelar. Sua textura superficial é áspera, característica dos agregados provenientes da britagem de rochas de gnaisse. A massa específica aparente de 2630 kg/m^3 faz com que seja classificado como normal quanto ao peso.

A densidade real da porção predominante de gnaisse, obtida através de ensaio de picnometria a He em uma amostra de aproximadamente 12 g do material, é de 2,67 g/cm^3, enquanto a picnometria de Hg forneceu uma densidade aparente máxima igual a 2,50 g/cm^3, implicando em um volume total de vazios de 6,4 %.

A porção menor de quartzo-feldspato apresentou uma densidade real igual a 2,62g/cm^3, enquanto a picnometria de Hg forneceu uma densidade aparente máxima igual a 2,49 g/cm^3, implicando em um volume total de vazios de 4,96 %.

4.1.2 Agregado Miúdo

Procedência

Utilizaram-se para a realização das pesquisas, agregados miúdos provenientes da britagem via seca (britador do tipo VSI – "Vertical Shaft Impact") da mesma rocha utilizada para a produção do agregado graúdo, extraída da fazenda Rancho Novo situada no município de Contagem, Minas Gerais. Consome-se mensalmente aproximadamente 40.000 toneladas de tais agregados na região metropolitana de Belo Horizonte o que corresponde a cerca de 70% do total da areia consumida pelas concreteiras desta região.

Caracterização Químico-Mineralógica

Sendo proveniente da britagem da mesma rocha mãe, possui composição químico-mineralógica semelhante à dos agregados graúdos conforme pode ser constatado por meio do resultados dos ensaios apresentados a seguir.

a) Composição Química Quantitativa

Foi feita a análise completa das amostras (abertura total), procurando identificar e quantificar os elementos químicos presentes de modo a fornecer dados para as análises futuras, inclusive para auxiliar na caracterização mineralógica por difração de raios X. A Tabela 4.3 mostra os resultados das análises do agregado miúdo.

Tabela 4.3 - Análise química do agregado miúdo.

Elementos	Teores (%)	Óxidos (por estequiometria)	
Si	33,56%	**SiO_2**	71,79%
Al	8,17%	**Al_2O_3**	15,43%
Fe	1,20%	**Fe_2O_3**	1,72%
Mg	0,29%	**MgO**	0,48%
Mn	0,01%	**MnO**	0,02%
K	2,69%	**K_2O**	3,24%
Na	2,81%	**Na_2O**	3,79%
Ca	0,64%	**CaO**	0,90%
P	0,02%	**P_2O_5**	0,05%
S	0,005%	**SO_3**	0,01%
Elementos	**Teores (%)**	**Elementos**	**Teores (%)**
Ti	< 0,10%	**F**	0,01%
Ba	< 0,50%	**Cl**	0,02%
C	0,05%	**Be**	<0,01%
Zr	< 0,50%	**Cu**	0,002%
Ni	0,003%	**PPC**	0,59%

b) Difração de Raios X

As análises de difração de raios X sobre a amostra foram realizadas com o intuito de se fazer uma identificação qualitativa das fases cristalinas presentes no agregado miúdo utilizado. Não foi feito, através desta técnica, um estudo quantitativo ou semi-quantitativo, para determinar a fração volumétrica das fases. Fez-se apenas uma estimativa da presença das fases, a partir da intensidade dos picos encontrados nos difratogramas obtidos.

O agregado miúdo utilizado nos traços é proveniente da britagem de rochas compostas por uma fração predominante de gnaisse, contendo uma parcela menor de quartzo-feldspato e uma porção minoritária de anfibolito (hornblenda). Como o teor de material pulverulento encontrado no material superou os limites estabelecidos pela NBR 7211:2005, fez-se um estudo mais detalhado da fração fina do mesmo, a fim de verificar a existência de fases mineralógicas capazes de interferir de forma inadequada nas propriedades do concreto. As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam os difratogramas das frações menores que 150 μm e 38 μm respectivamente e a Tabela 4.4 apresenta uma classificação qualitativa das fases mineralógicas presentes.

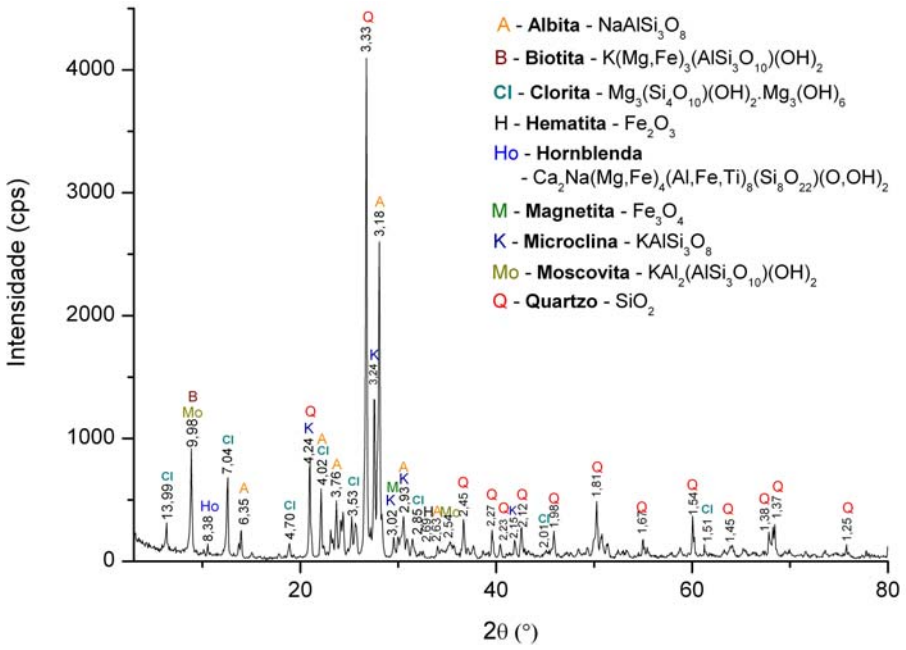


Figura 4.6 - Caracterização da areia gnáissica artificial realizada por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #150 (abertura de 150 μm).

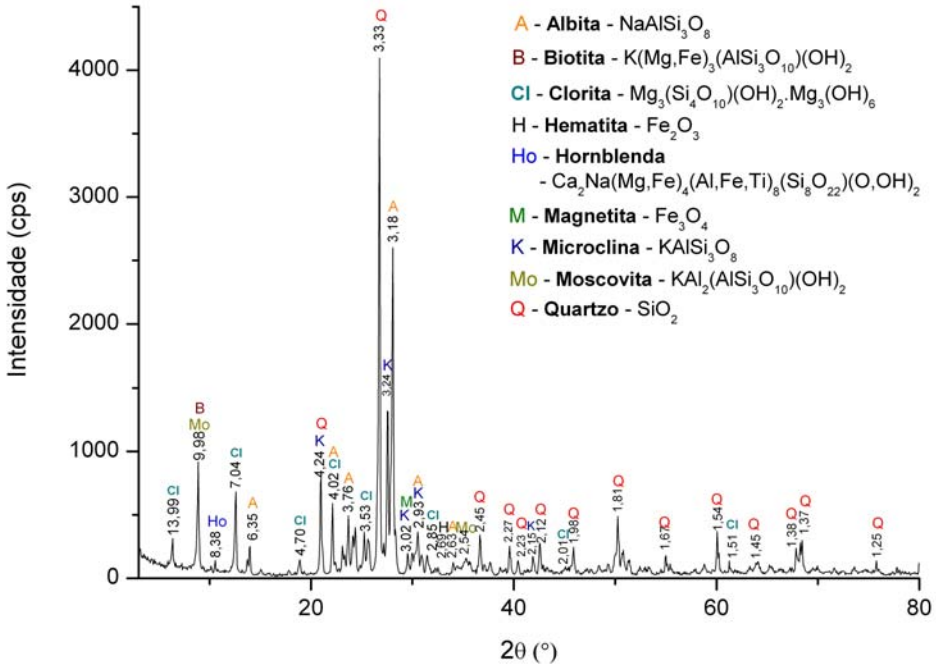


Figura 4.7 - Caracterização da areia gnáissica artificial realizada por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #400 (abertura de 38 μm).

Tabela 4.4 - Composição mineralógica do agregado miúdo determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X.

Amostra	Mineral Identificado			
	Predominante (>30%)	**Maior (<30%)**	**Menor (<10%)**	**Minoritário (<3%)**
Areia Artificial (< 150μm)	Microclina	Albita Quartzo	Biotita Clorita	Anfibólio (Hornblenda) Hematita Magnetita Moscovita
Areia Artificial (< 38μm)	Albita Quartzo	Microclina	Biotita Clorita	Anfibólio (Hornblenda) Hematita Magnetita Moscovita

Como a albita possui clivagem mais fácil que a microclina, é lógica uma maior concentração da mesma em frações mais finas do material.

A análise mineralógica da fração fina apresentada na Tabela 4.4, não indica, a presença de fases que possam prejudicar as propriedades do concreto.

Caracterização física

A densidade real, obtida através de ensaio de picnometria a He, é de 2,66 g/cm^3. No caso do agregado miúdo a densidade é representativa das diversas frações mineralógicas provenientes da rocha mãe.

A Figura 4.8 apresentada abaixo fornece os resultados dos ensaios de caracterização do agregado graúdo segundo as normas ABNT.

TÍTULO: ANÁLISE DE AGREGADOS	UFMG

UFMG	DEES	CERT. Nº: UFMG-DEES-agr-2-04
MATERIAL: AREIA MÉDIA - ARTIFICIAL DE GNAISSE		DATA COLETA: 12/05/04
PROCEDÊNCIA: TCL - FAZENDA RANCHO NOVO		DATA ENSAIO: 14/05/04

AMOSTRA (g):		500	GRANULOMETRIA				ENSAIOS	RESULT.	LIMITE
PENEIRA	PESO RETIDO		PORCENTAGEM RETIDA			PORCENT.	1-Massa Específica 'sss':	-	-
(mm)	P1	P2	M1	M2	MÉDIA	ACUMUL.	(kg / dm^3)		
76	0	0				0%	2-Massa Esp. real:	2,63	-
64	0	0				0%	(kg / dm^3)		
50	0	0				0%	3-Absorção:	-	-
38	0	0				0%	(%)		
32	0	0				0%	4-Massa Unitária:	1,15	-
25	0	0				0%	(kg / dm^3) h(%)= 2,7%		
19	0	0				0%	5-Inchamento		
12,5	0	0				0%	5.1-Umidade crítica (%):	4,3	-
9,5	0	0				0%	5.2-Coef. de Inchamento médio:	1,4	-
6,3	0	0				0%	6-Impureza Orgânica:	< 300	< 300
4,8	1	3	0%	1%	0%	0%	(PPM)		
2,4	104	109	21%	22%	21%	22%	7-Teor de Argila:	0,0%	< 1,5%
1,2	94	102	19%	20%	20%	41%	(%)		
0,6	74	71	15%	14%	14%	56%	8-Teor de Material Pulverulento:	14,8%	< 10,0%
0,3	65	63	13%	13%	13%	68%	(%)		
0,15	62	59	12%	12%	12%	81%	9-Índice de forma:	-	-
0,075	27	26	5%	5%	5%	86%			
FUNDO	74	68	15%	14%	14%	100%			
TOTAL:	500	500	100%	100%	100%		10-Abrasão Los Angeles:	-	-
MÓD. DE FINURA:		2,68	DIMENSÃO MÁXIMA:			4,8	(%)		

TIPO DE AREIA (NBR 7211): AREIA MÉDIA

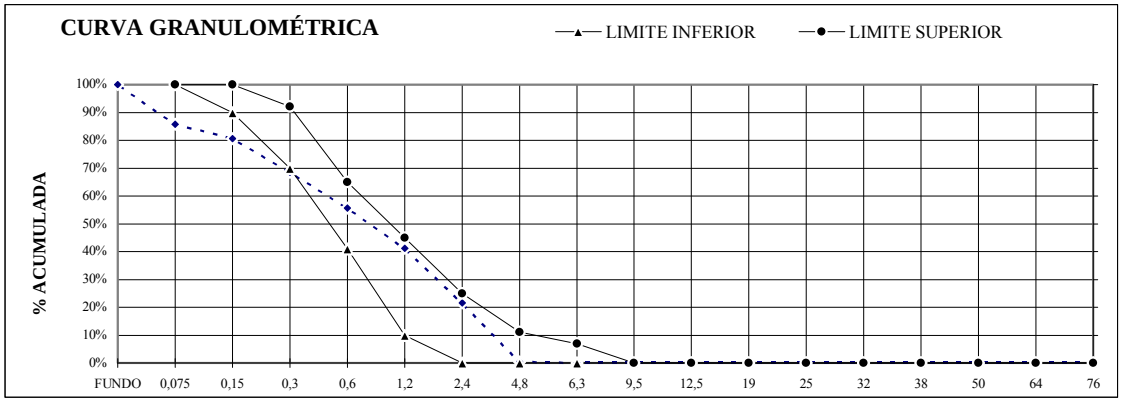


Figura 4.8 - Resultados dos ensaios de caracterização do agregado miúdo segundo as normas ABNT.

Com dimensão máxima característica de 4,8 mm e módulo de finura igual a 2,68 (NBR 7211:2005), o agregado é classificado comercialmente como sendo uma areia média. A curva de inchamento da areia pode ser vista na Figura 4.9.

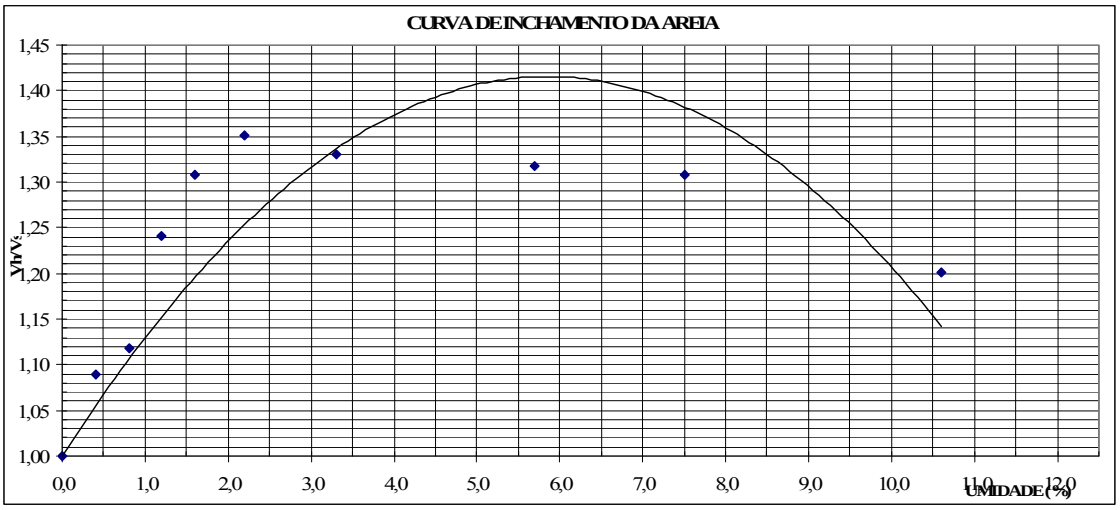


Figura 4.9 - Curva de inchamento da areia obtida pelo método de ensaio descrito pela NBR 6467 (ABNT, 1987).

A quantidade máxima relativa à massa do agregado miúdo de material fino que passa através da peneira 75 µm por lavagem (material pulverulento), conforme procedimento de ensaio estabelecido na NBR NM 46 (ABNT, 2003), quando o agregado miúdo for constituído totalmente de grãos gerados por meio de britagem de rocha, deve ser inferior a 10% para concretos submetidos a desgaste superficial e a 12% para concretos protegidos do desgaste superficial (NBR 7211:2005). Observa-se que o agregado miúdo utilizado possui teor de material pulverulento de 14,8 %, superando os limites estabelecidos pela NBR 7211 (ABNT, 2005). A análise mineralógica da fração fina apresentada na Tabela 4.4, não indica, conforme já mencionado, a presença de fases mineralógicas capazes de interferir de forma inadequada nas propriedades do concreto. Os traços de concreto dosados com tal material, não requereram consumo excessivo de água, nem apresentaram problemas de exsudação.

Não se verifica a presença de torrões de argila ou materiais friáveis (NBR 7218:1987), nem tampouco, a presença de matéria orgânica acima dos limites aceitáveis por norma (NBR NM 49:2001).

Uma análise granulométrica a laser da fração fina do agregado miúdo, pode ser vista nas Figuras 4.10 e 4.11.

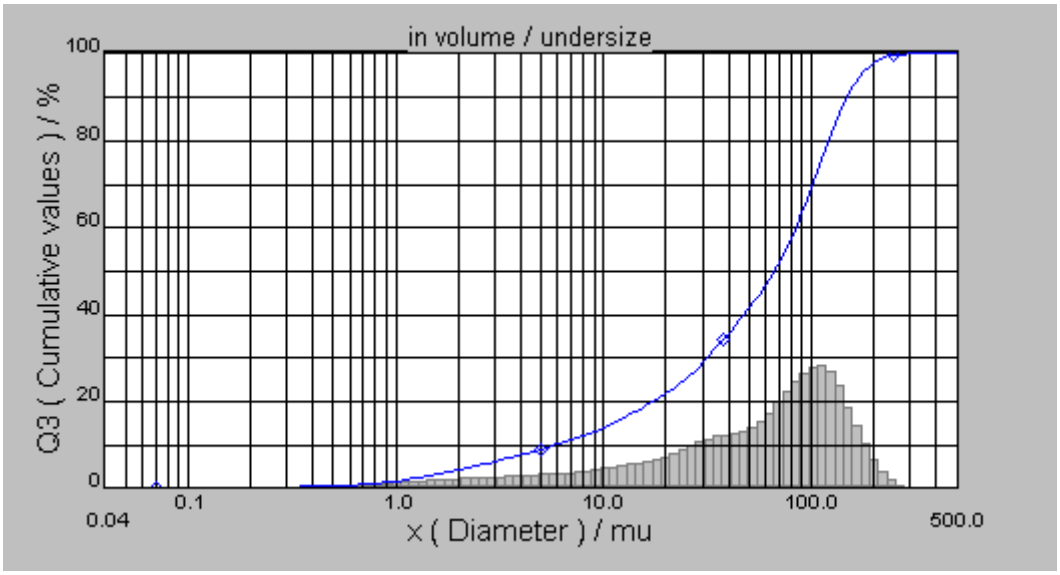


Figura 4.10 - Areia artificial de gnaisse (< 150 μm) - Granulometria a Laser (CILAS) d10% = 5,48 μm; d50% = 64,54 μm; d90% = 146,31 μm.

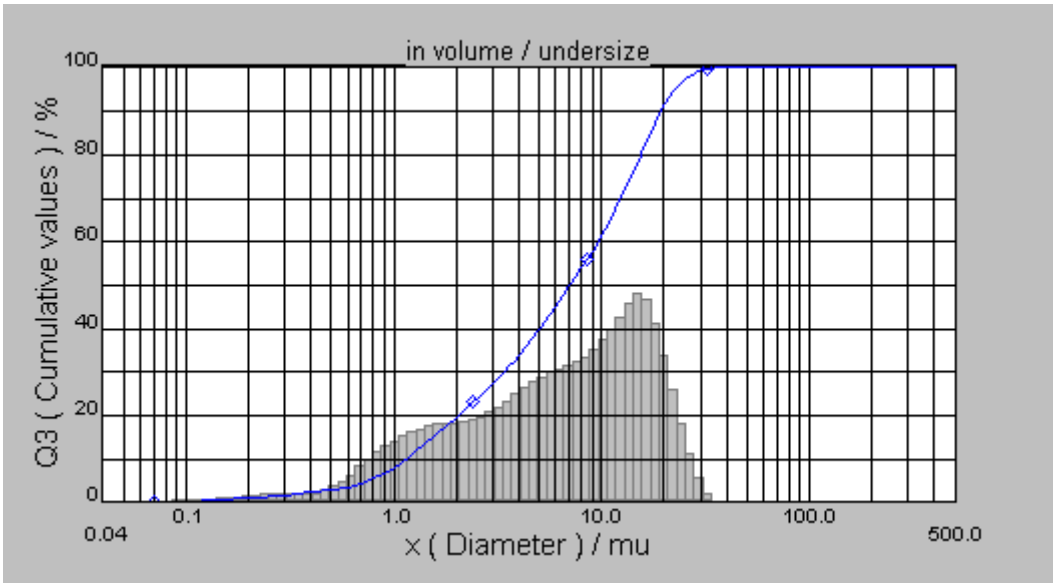


Figura 4.11 - Areia artificial de gnaisse (< 38 μm) - Granulometria a Laser (CILAS) d10% = 1,13 μm; d50% = 7,12 μm; d90% = 19,60 μm.

Os resultados obtidos mostram que 50% do material passante na peneira de malha 150 μm tem dimensão superior a 64,54 μm e que apenas uma parcela menor que 10% do material tem dimensão menor que 5,48 μm.

4.2 Aglomerantes e Seus Constituintes

Os aglomerantes utilizados no estudo experimental foram o Cimento Portland Composto (CP II E 32) utilizado na fabricação dos traços experimentais 01 e 03 e o Cimento Portland de Alto-forno (CP III 32) utilizado na fabricação dos traços experimentais 02 e 04. Esses cimentos foram fornecidos pela cimenteira do Grupo Lafarge situada no km 31 da rodovia MG 424, no município de Matozinhos, Minas Gerais.

Os materiais utilizados na fabricação dos cimentos supracitados assim como as suas respectivas proporções na mistura são mostrados na Tabela 4.5. Tais informações foram obtidas mediante consulta à cimenteira.

Tabela 4.5 - Dosagens utilizadas na fabricação dos cimentos.

Traço	**Cimento**	**Composição (%)**				
		Clínquer	**Gesso**	**Calcário**	**Escória tipo 1**	**Escória tipo 2**
C 30 CP II	CP II E 32	**55,0**	**3,0**	**10,0**	**8,5**	**23,5**
C 30 CP III	CP III 32	**42,0**	**3,0**	**5,0**	**13,0**	**37,0**
C 40 CP II	CP II E 32	**53,0**	**3,0**	**10,0**	**10,5**	**23,0**
C 40 CP III	CP III 32	**48,0**	**2,0**	**5,0**	**-**	**45,0**

A caracterização químico-mineralógica dos cimentos, assim como de seus materiais constituintes, foi realizada através de ensaios de análises químicas e difração de raios-x.

4.2.1 Clínquer Portland

Figura 4.12 - Fotos da amostra de clínquer Portland ensaiada.

Caracterização Químico-Mineralógica

a) Composição Química Quantitativa

Foi feita a análise completa das amostras (abertura total), procurando identificar e quantificar os elementos químicos presentes de modo a fornecer dados para as análises futuras, inclusive para auxiliar na caracterização mineralógica por difração de raios X. A Tabela 4.6 mostra os resultados das análises do clínquer Portland.

Tabela 4.6 - Análise química do clínquer Portland.

Elementos	Teores (%)	Óxidos (por estequiometria)	
Si	9,74%	**SiO_2**	20,84%
Fe	3,33%	**Fe_2O_3**	4,76%
Na	0,01%	**Na_2O**	0,02%
K	0,48%	**K_2O**	0,57%
Ca	46,21%	**CaO**	64,65%
Ti	0,13%	**TiO_2**	0,21%
Al	2,94%	**Al_2O_3**	5,55%
Mg	0,68%	**MgO**	1,13%
Mn	0,20%	**Mn_2O_3**	0,58%
P	0,30%	**P_2O_5**	0,69%
S	0,54%	**SO_3**	1,34%
PPC	0,47%		

Verifica-se que a composição obtida está coerente com os limites apresentados na Tabela 2.12. A relação entre o óxido de alumínio e o óxido de ferro igual a 1,17 supera os 0,64 recomendados para a utilização das equações propostas por BOGUE (1955):

$C_3S = 4{,}07.CaO - 7{,}60.SiO_2 - 6{,}72.Al_2O_3 - 1{,}43.Fe_2O_3 - 2{,}85.SO_3$

$C_2S = 2{,}87.SiO_2 - 0{,}754.C_3S$

$C_3A = 2{,}65.Al_2O_3 - 1{,}69.Fe_2O_3$

$C_4AF = 3{,}04.Fe_2O_3$

A Tabela 4.7 apresenta o percentual das principais fases constituintes do clínquer Portland, calculadas a partir das equações propostas por BOGUE (1955):

Tabela 4.7 - Principais fases constituintes do clínquer Portland.

Componente	Percentual
C_3S	61%
C_2S	14%
C_3A	7%
C_4AF	14%
Total	**96%**

Os valores encontrados estão dentro dos limites citados por LABAHN E KOAHLAAS (1985).

b) Difração de Raios X

A Figura 4.13 apresenta o difratograma do material e a Tabela 4.8 apresenta uma classificação qualitativa das fases mineralógicas presentes.

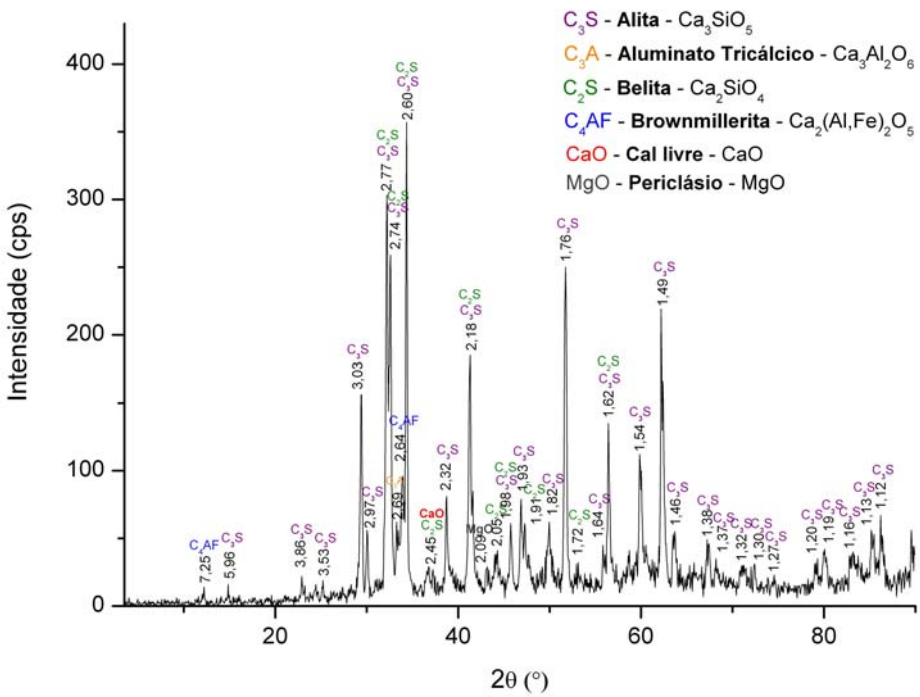


Figura 4.13 - Caracterização do clínquer Portland realizado por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 μm).

Tabela 4.8 - Composição mineralógica do clínquer Portland determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X.

Amostra	Mineral Identificado			
	Predominante (>30%)	**Maior (<30%)**	**Menor (<10%)**	**Minoritário (<3%)**
Clínquer Portland (< 75μm)	Alita	Belita	Aluminato Tricálcico Brownmillerita	Cal Livre Periclásio

4.2.2 Gesso

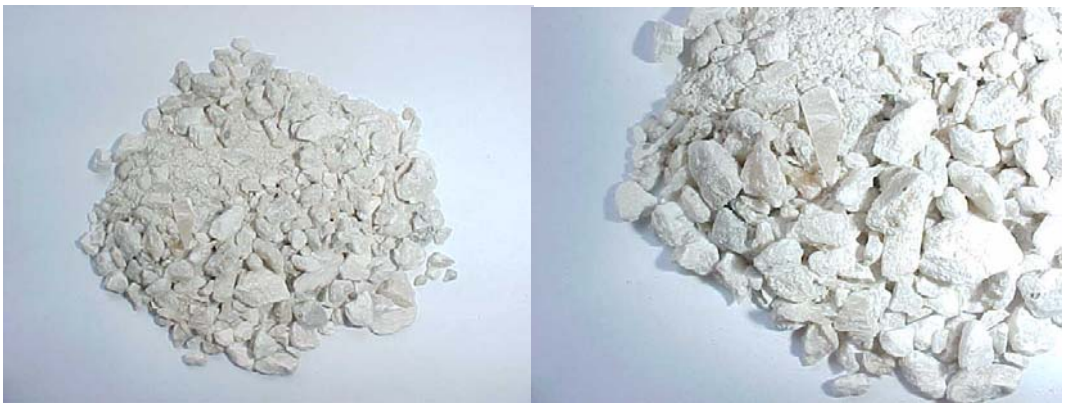


Figura 4.14 - Fotos da amostra de gesso natural ensaiada.

Caracterização Químico-Mineralógica

a) Composição química quantitativa

Foi feita a análise completa das amostras (abertura total), procurando identificar e quantificar os elementos químicos presentes de modo a fornecer dados para as análises futuras, inclusive para auxiliar na caracterização mineralógica por difração de raios X. A Tabela 4.9 mostra os resultados das análises do gesso.

Tabela 4.9 - Análise química do gesso.

Elementos	Teores (%)	Óxidos (por estequiometria)	
Si	0,81%	**SiO_2**	1,73%
Fe	0,18%	**Fe_2O_3**	0,25%
Na	0,002%	**Na_2O**	0,003%
K	0,53%	**K_2O**	0,64%
Ca	27,19%	**CaO**	38,04%
Ti	< 0,05%		
Al	0,26%	**Al_2O_3**	0,50%
Mg	0,24%	**MgO**	0,40%
Mn	0,02%	**Mn_2O_3**	0,06%
P	0,05%	**P_2O_5**	0,12%
S	19,70%	**SO_4^{2-}**	59,02%
PPC	-		

b) Difração de raios X

A Figura 4.15 apresenta o difratograma do material e a Tabela 4.10 apresenta uma classificação qualitativa das fases mineralógicas presentes.

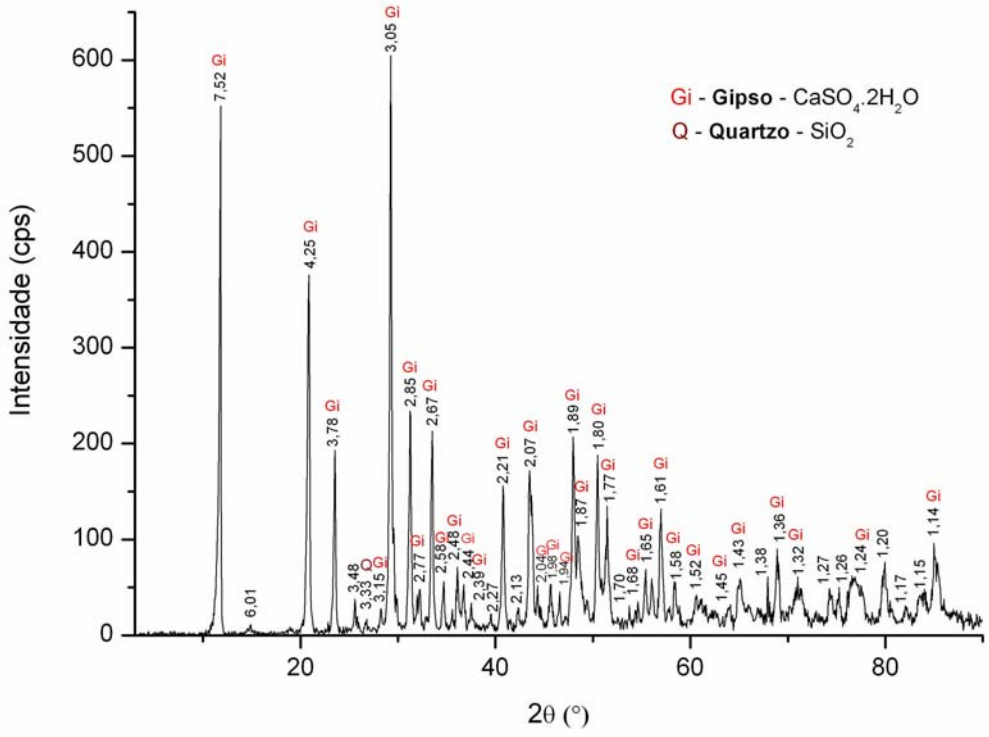


Figura 4.15 - Caracterização do gesso realizado por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 μm).

Tabela 4.10 - Composição mineralógica do gesso determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X.

Amostra	Mineral Identificado			
	Predominante (>30%)	**Maior (<30%)**	**Menor (<10%)**	**Minoritário (<3%)**
Gesso (< 75μm)	Gipso	-	-	Quartzo

4.2.3 Calcário

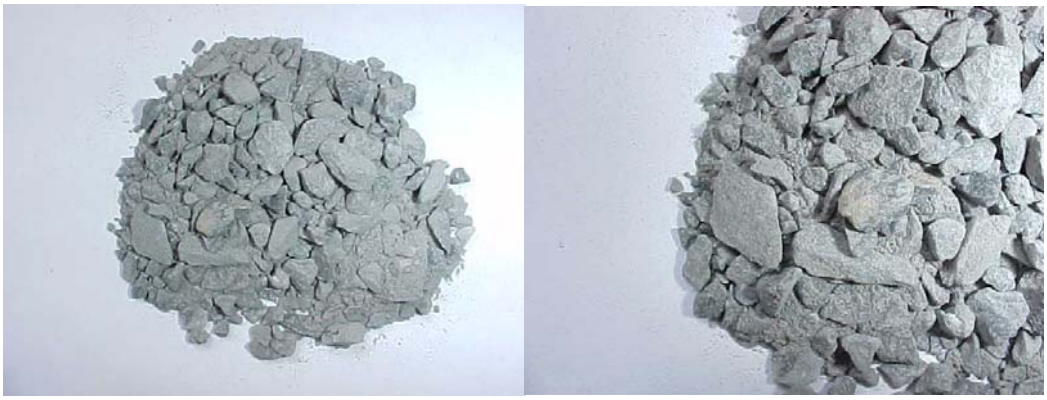


Figura 4.16 - Fotos da amostra de calcário ensaiada.

Caracterização Químico-Mineralógica

a) Composição Química Quantitativa

Foi feita a análise completa das amostras (abertura total), procurando identificar e quantificar os elementos químicos presentes de modo a fornecer dados para as análises futuras, inclusive para auxiliar na caracterização mineralógica por difração de raios X. A Tabela 4.11 mostra os resultados das análises do calcário.

Tabela 4.11 - Análise química do calcário.

Elementos	Teores (%)	Óxidos (por estequiometria)	
Si	0,79%	**SiO_2**	1,69%
Fe	0,88%	**Fe_2O_3**	1,25%
Na	0,02%	**Na_2O**	0,02%
K	0,09%	**K_2O**	0,10%
Ca	39,33%	**CaO**	55,03%
Ti	< 0,05%		
Al	0,15%	**Al_2O_3**	0,27%
Mg	0,86%	**MgO**	1,42%
Mn	0,08%	**Mn_2O_3**	0,24%
P	0,12%	**P_2O_5**	0,27%
S	0,15%	**SO_3**	0,37%
PPC	39,79%		

b) Difração de Raios X

A Figura 4.17 apresenta o difratograma do material e a Tabela 4.12 apresenta uma classificação qualitativa das fases mineralógicas presentes.

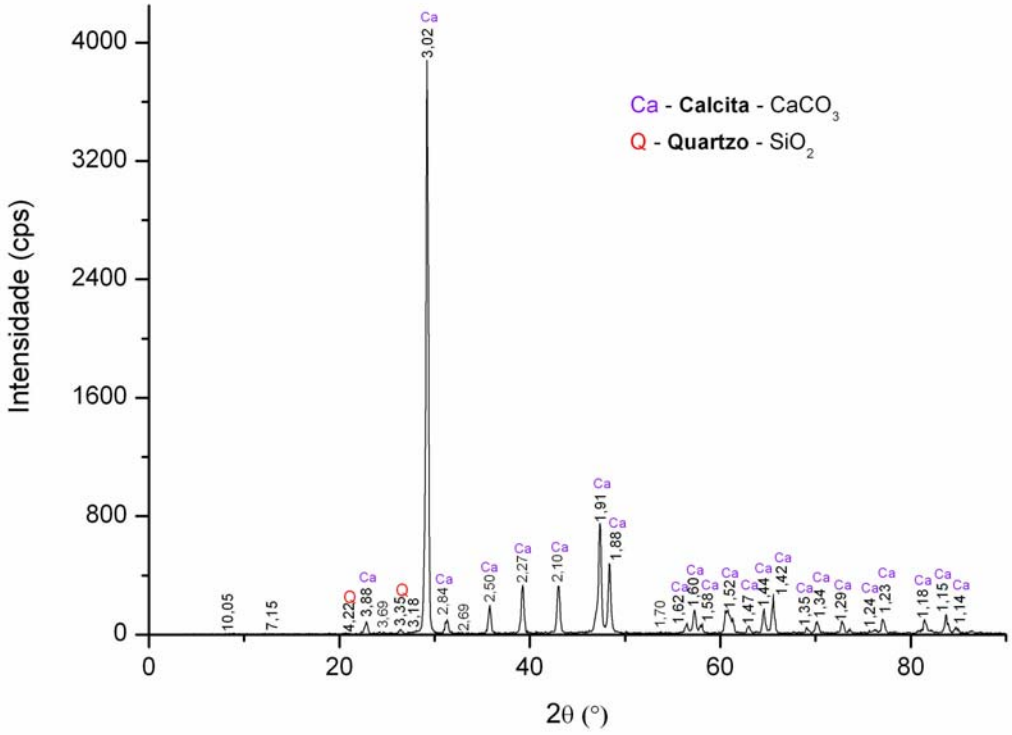


Figura 4.17 - Caracterização do calcário realizado por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 μm).

Tabela 4.12 - Composição mineralógica do calcário determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X.

Amostra	Mineral Identificado			
	Predominante (>30%)	**Maior (<30%)**	**Menor (<10%)**	**Minoritário (<3%)**
Calcário (< 75μm)	Calcita	-	-	Quartzo

Observa-se que o calcário utilizado é calcítico. O baixo teor de Mg identificado na análise química comprova este fato.

4.2.4 Escória Tipo 1

Figura 4.18 - Fotos da amostra de escória tipo 1 ensaiada.

Caracterização Químico-Mineralógica

a) Composição Química Quantitativa

Foi feita a análise completa das amostras (abertura total), procurando identificar e quantificar os elementos químicos presentes de modo a fornecer dados para as análises futuras, inclusive para auxiliar na caracterização mineralógica por difração de raios X. A Tabela 4.13 mostra os resultados das análises da escória tipo 1.

Tabela 4.13 - Análise química da escória tipo 1.

Elementos	Teores (%)	Óxidos (por estequiometria)	
Si	15,44%	**SiO_2**	33,04%
Fe	2,19%	**Fe_2O_3**	3,13%
Na	0,12%	**Na_2O**	0,17%
K	0,31%	**K_2O**	0,38%
Ca	29,90%	**CaO**	41,83%
Ti	0,33%	**TiO_2**	0,55%
Al	6,40%	**Al_2O_3**	12,10%
Mg	3,31%	**MgO**	5,50%
Mn	0,38%	**Mn_2O_3**	1,09%
P	0,02%	**P_2O_5**	0,06%
S	1,24%	**SO_3**	3,10%
PPC	oxidou		

Os valores encontrados estão dentro dos limites citados por LABAHN E KOAHLAAS (1985).

b) Difração de Raios X

A Figura 4.19 apresenta o difratograma do material e a Tabela 4.14 apresenta uma classificação qualitativa das fases mineralógicas presentes.

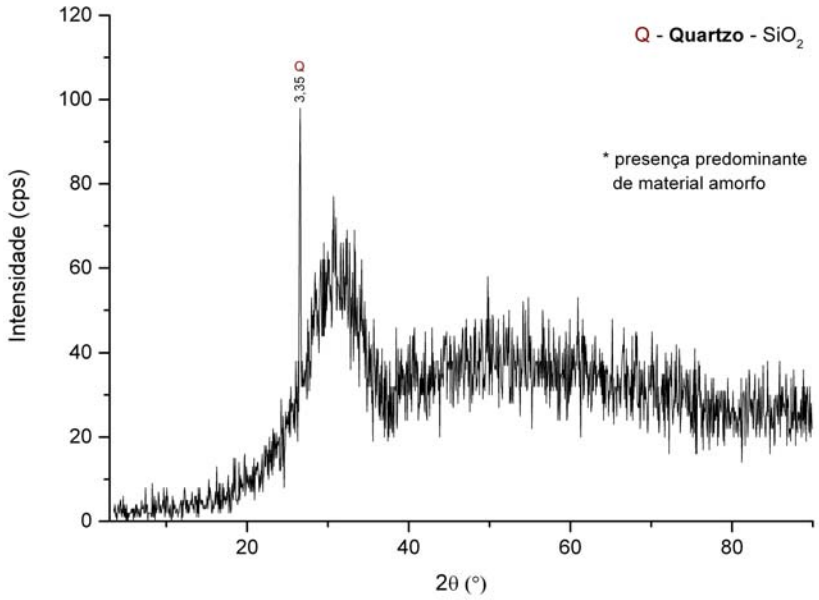


Figura 4.19 - Caracterização da escória tipo 1 realizado por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 μm).

Tabela 4.14 - Composição mineralógica da escória tipo 1 determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X.

Amostra	Mineral Identificado			
	Predominante (>30%)	**Maior (<30%)**	**Menor (<10%)**	**Minoritário (<3%)**
Escória Tipo 1 (< 75μm)	Amorfa	-	-	Quartzo

A partir da composição química obtida podemos estimar as propriedades hidráulicas da escória através das seguintes relações 2.5 e 2.6 apresentadas na seção 2.5:

- NBR 5735 (ABNT, 1991):

$$\frac{CaO + MgO + \frac{1}{3}Al_2O_3}{SiO_2 + \frac{2}{3}Al_2O_3} = 1{,}25 \geq 1$$

- DIN 1164 (índice usualmente mais adotado):

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} = 1{,}80 \geq 1$$

Observa-se que a escória tipo 1 atende as relações especificadas. Esses resultados associados aos fornecidos pela análise difratométrica mostram que o material possui uma estrutura bastante amorfa o que por sua vez implica numa boa hidraulicidade e reatividade do material.

4.2.5 Escória Tipo 2

Figura 4.20 - Fotos da amostra de escória tipo 2 ensaiada.

Caracterização Químico-Mineralógica

a) Composição Química Quantitativa

Foi feita a análise completa das amostras (abertura total), procurando identificar e quantificar os elementos químicos presentes de modo a fornecer dados para as análises futuras, inclusive para auxiliar na caracterização mineralógica por difração de raios X. A Tabela 4.15 mostra os resultados das análises da escória tipo 2.

Tabela 4.15 - Análise química da escória tipo 2.

Elementos	Teores (%)	Óxidos (por estequiometria)	
Si	18,99%	**SiO_2**	40,63%
Fe	3,80%	**Fe_2O_3**	5,43%
Na	0,07%	**Na_2O**	0,10%
K	1,26%	**K_2O**	1,52%
Ca	23,83%	**CaO**	33,34%
Ti	0,24%	**TiO_2**	0,39%
Al	5,85%	**Al_2O_3**	11,05%
Mg	0,89%	**MgO**	1,47%
Mn	0,90%	**Mn_2O_3**	2,58%
P	0,04%	**P_2O_5**	0,09%
S	1,06%	**SO_3**	2,65%
PPC	1,21%		

Os valores de SiO_2 encontrados está um pouco acima do limite citado por LABAHN E KOAHLAAS (1985) - 28% a 38%.

b) Difração de Raios X

A Figura 4.21 apresenta o difratograma do material e a Tabela 4.16 apresenta uma classificação qualitativa das fases mineralógicas presentes.

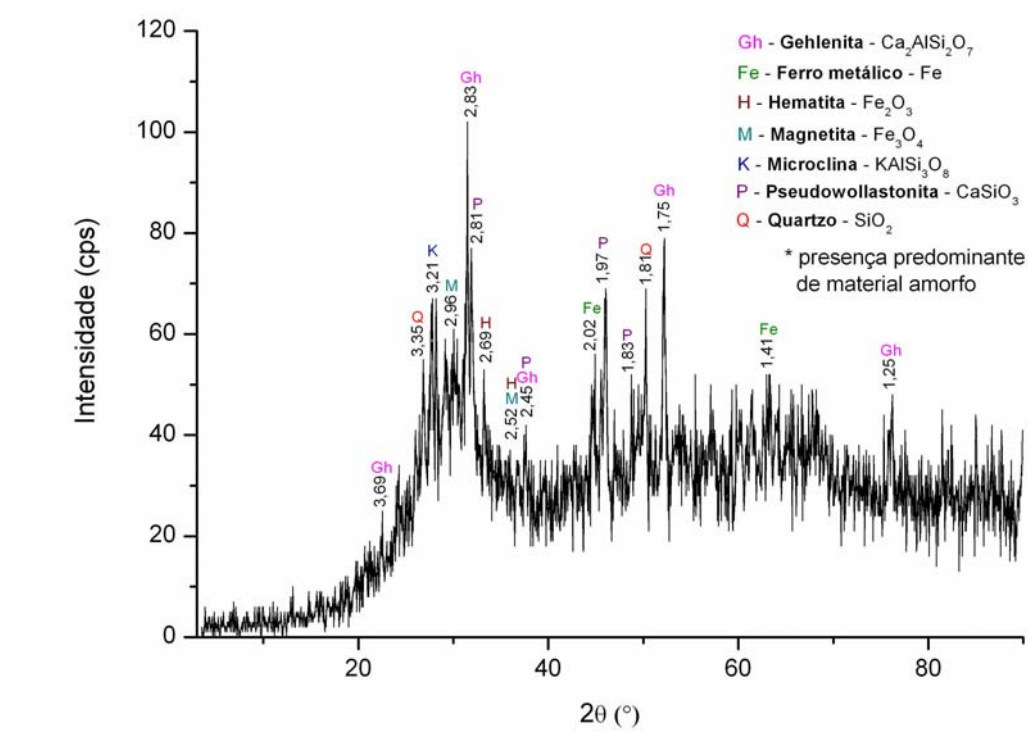


Figura 4.21 - Caracterização da escória tipo 2 realizado por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 μm).

Tabela 4.16 - Composição mineralógica da escória tipo 2 determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X.

Amostra	**Mineral Identificado**			
	Predominante (>30%)	**Maior (<30%)**	**Menor (<10%)**	**Minoritário (<3%)**
Escória Tipo 2 (< 75μm)	Amorfa	Gehlenita Pseudowollastonita	Ferro Metálico Quartzo Microclina	Hematita Magnetita

A partir da composição química obtida podemos estimar as propriedades hidráulicas da escória através das seguintes relações 2.5 e 2.6 apresentadas na seção 2.5:

- NBR 5735 (ABNT, 1991):

$$\frac{CaO + MgO + \frac{1}{3}Al_2O_3}{SiO_2 + \frac{2}{3}Al_2O_3} = 0{,}80 \leq 1$$

- DIN 1164 (índice usualmente mais adotado):

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} = 1{,}13 \geq 1$$

Observa-se que a escória tipo 2 atende apenas a relação especificada na norma DIN, estando abaixo do limite definido pela norma brasileira. Esses resultados associados aos fornecidos pela análise difratométrica mostram que o material possui uma estrutura com certo número de fases cristalinas o que por sua vez revelam que sua hidraulicidade e reatividade são inferiores às da escória tipo 1.

4.2.6 Cimento Portland

Os cimentos ensaiados foram fabricados segundo as misturas fornecidas na Tabela 4.5.

Caracterização Químico-Mineralógica

a) Composição Química Quantitativa

Foi feita a análise completa das amostras (abertura total), procurando identificar e quantificar os elementos químicos presentes de modo a fornecer dados para as análises futuras, inclusive para auxiliar na caracterização mineralógica por difração de raios X. As Tabelas 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20 mostram os resultados das análises dos cimentos Portland utilizados nos traços dos concretos fabricados.

Tabela 4.17 - Análise química do cimento Portland CP II E 32 - Traço C30 CP II.

Elementos	Teores (%)	Óxidos (por estequiometria)	
Si	11,00%	**SiO_2**	23,52%
Fe	2,69%	**Fe_2O_3**	3,84%
Al	3,45%	**Al_2O_3**	6,52%
Ca	40,41%	**CaO**	56,54%
Mg	0,94%	**MgO**	1,56%
K	0,54%	**K_2O**	0,65%
Na	0,40%	**Na_2O**	0,05%
Ti	-	**TiO_2**	-
P	0,12%	**P_2O_5**	0,29%
Mn	0,28%	**Mn_2O_3**	0,80%
S	0,67%	**SO_3**	1,68%
PPC	5,10%		

Tabela 4.18 - Análise química do cimento Portland CP III 32 - Traço C30 CP III.

Elementos	Teores (%)	Óxidos (por estequiometria)	
Si	12,54%	**SiO_2**	26,83%
Fe	2,21%	**Fe_2O_3**	3,16%
Al	4,70%	**Al_2O_3**	8,89%
Ca	37,62%	**CaO**	53,04%
Mg	1,31%	**MgO**	2,18%
K	0,49%	**K_2O**	0,59%
Na	0,05%	**Na_2O**	0,07%
Ti	0,19%	**TiO_2**	0,32%
P	0,02%	**P_2O5**	0,05%
Mn	0,48%	**Mn_2O_3**	1,37%
S	0,67%	**SO_3**	1,68%
PPC	2,72%		

Tabela 4.19 - Análise química do cimento Portland CP II E 32 - Traço C40 CP II.

Elementos	Teores (%)	Óxidos (por estequiometria)	
Si	10,97%	**SiO_2**	23,48%
Fe	2,46%	**Fe_2O_3**	3,52%
Al	3,53%	**Al_2O_3**	6,67%
Ca	40,35%	**CaO**	56,46%
Mg	0,66%	**MgO**	1,09%
K	0,49%	**K_2O**	0,59%
Na	0,018%	**Na_2O**	0,03%
Ti	0,14%	**TiO_2**	0,25%
P	0,08%	**P_2O_5**	0,18%
Mn	0,24%	**Mn_2O_3**	0,70%
S	0,70%	**SO_3**	1,75%
PPC	5,43%		

Tabela 4.20 - Análise química do cimento Portland CP III 32 - Traço C40 CP III.

Elementos	Teores (%)	Óxidos (por estequiometria)	
Si	13,21%	**SiO_2**	28,26%
Fe	2,20%	**Fe_2O_3**	3,15%
Al	4,71%	**Al_2O_3**	8,90%
Ca	35,27%	**CaO**	49,35%
Mg	1,07%	**MgO**	2,82%
K	0,56%	**K_2O**	0,76%
Na	0,04%	**Na_2O**	0,05%
Ti	0,37%	**TiO_2**	0,62%
P	0,04%	**P_2O_5**	0,09%
Mn	0,45%	**Mn_2O_3**	1,28%
S	0,72%	**SO_3**	1,80%
PPC	3,40%		

Verifica-se que a composição dos cimentos do tipo CP III 32 possuem maiores teores de silício e alumínio, enquanto os cimentos CP II E 32 apresentam maiores teores de cálcio. Observa-se que a perda por calcinação (PPC) dos cimentos do tipo CP II E 32 são maiores que os do tipo CP III 32.

O teor de Cao livre foi feito segundo a NBR NM 12 (ABNT, 2004) e pode ser visto na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Teores de CaO livre obtidos segundo a NBR NM 12:2004.

Cimento	Percentual
CP II E 32 - Traço C30 CP II	0,58%
CP III 32 - Traço C30 CP III	0,61%
CP II E 32 - Traço C40 CP II	0,84%
CP III 32 - Traço C40 CP III	0,90%

Os teores encontrados estão dentro dos limites permitidos em norma não comprometendo o desempenho desses aglomerantes.

b) Difração de Raios X

As Figuras 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam os difratogramas dos cimentos e a Tabela 4.22 apresenta uma classificação qualitativa das fases mineralógicas presentes.

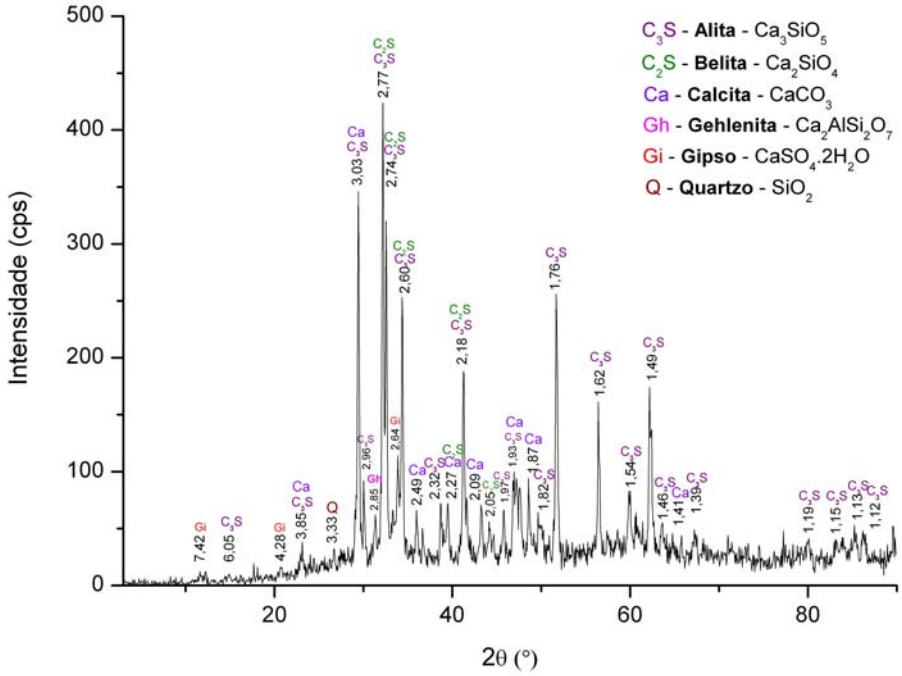


Figura 4.22 - Caracterização do cimento Portland CP II E 32 - Traço C30 CP II realizado por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 μm).

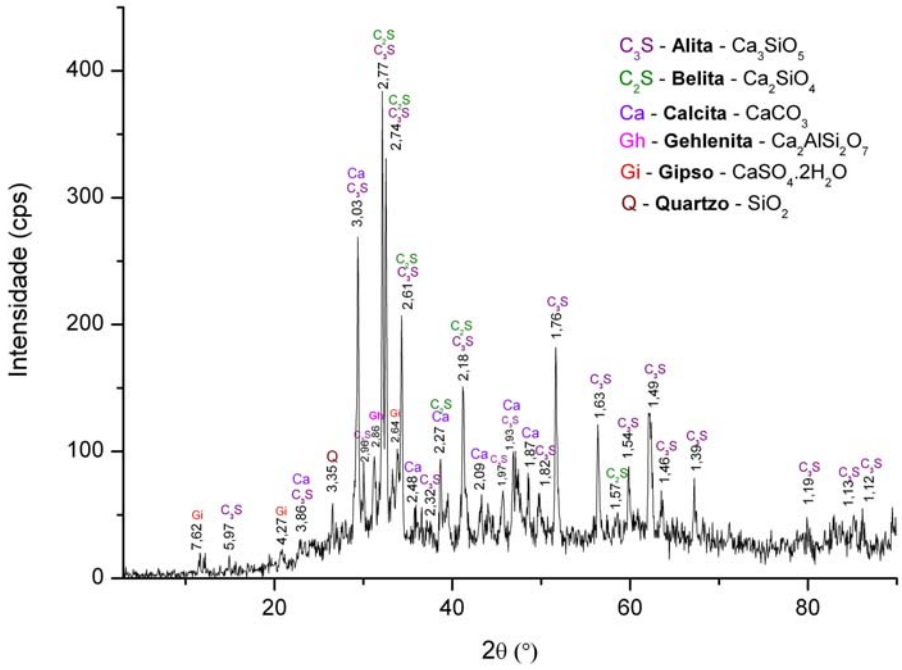


Figura 4.23 - Caracterização do cimento Portland CP III 32 - Traço C30 CP III realizado por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 μm).

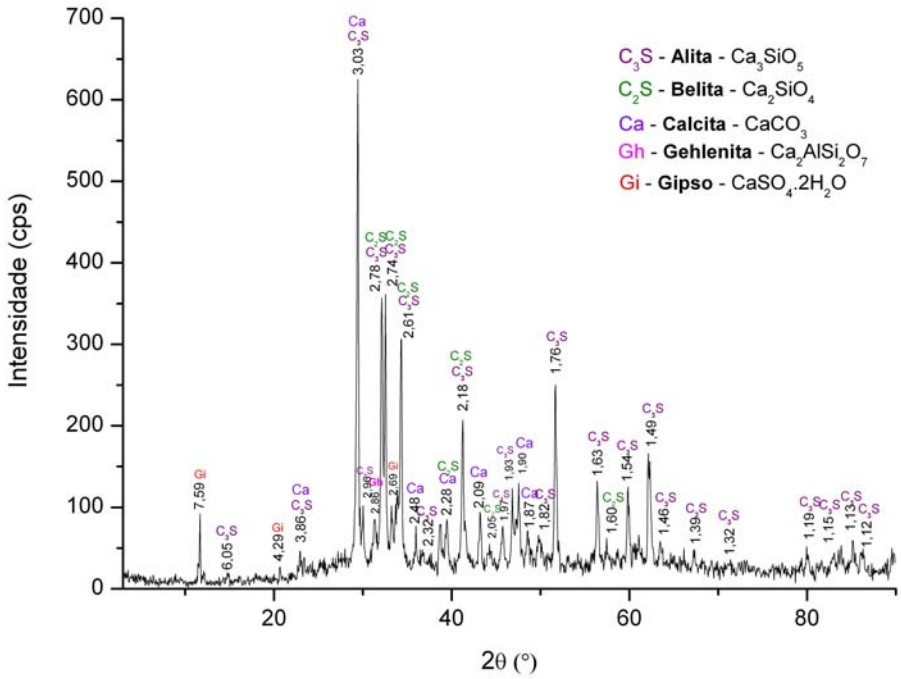


Figura 4.24 - Caracterização do cimento Portland CP II E 32 - Traço C40 CP II realizado por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 μm).

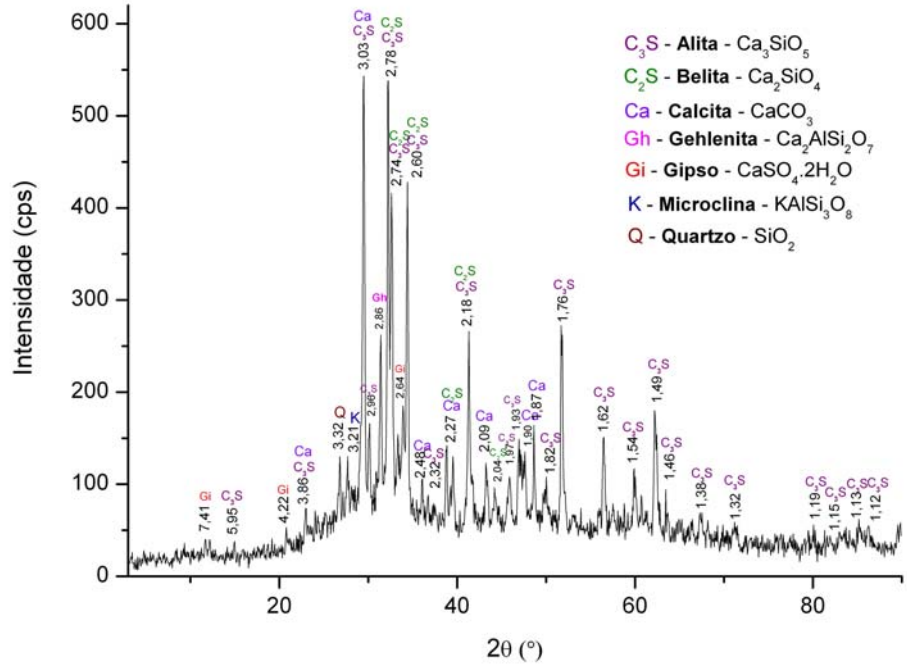


Figura 4.25 - Caracterização do cimento Portland CP III 32 - Traço C40 CP III realizado por meio de difratometria de raios X pelo método do pó em amostra total passante na peneira #200 (abertura de 75 μm).

Tabela 4.22 - Composição mineralógica dos cimentos determinada a partir de ensaios de difratometria de raios X.

Cimento	Mineral Identificado			
	Predominante (>30%)	**Maior (<30%)**	**Menor (<10%)**	**Minoritário (<3%)**
CP II E 32 (Traço C30)	Alita	Belita Calcita	Gehlenita Gipso	Magnetita
CP III 32 (Traço C30)	Alita	Belita Calcita	Gehlenita Gipso	Magnetita
CP II E 32 (Traço C40)	Alita	Belita Calcita	Gehlenita Gipso	Magnetita
CP III 32 (Traço C40)	Alita	Belita Calcita	Gehlenita Gipso	Magnetita

Caracterização física

As Tabelas 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam os resultados das análises físicas dos cimentos utilizados.

Tabela 4.23 - Análises físicas dos cimentos CP II E 32.

Parâmetros	Traço C30 CP II	Traço C40 CP II	Limites NBR 11578/91
Resíduo na peneira ABNT 200 (%) - NBR 11579/91	3,4	2,6	≤ 12,0
Superfície específica Blaine (cm^2/g) - NBR NM 76/98	3820	3930	-
Massa específica real (g/cm3) - NBR NM 23/01	3,09	3,09	-
Água de consistência normal (%) - NBR NM 43/03	27,2	28,6	-
Tempo de início de pega (horas) - NBR NM 65/03	3,17	3,42	≥ 1

Tabela 4.24 - Análises físicas dos cimentos CP III 32.

Parâmetros	Traço C30 CP III	Traço C40 CP III	Limites NBR 5735/91
Resíduo na peneira ABNT 200 (%) - NBR 11579/91	1,8	1,0	≤ 8,0
Superfície específica Blaine (cm^2/g) - NBR NM 76/98	3350	3670	-
Massa específica real (g/cm3) - NBR NM 23/01	3,08	3,08	-
Água de consistência normal (%) - NBR NM 43/03	28,0	28,4	-
Tempo de início de pega (horas) - NBR NM 65/03	4,33	4,83	≥ 1

Tabela 4.25 - Resistência à compressão segundo a NBR 7215 (ABNT, 1996)

Cimentos	Resistência à Compressão (MPa)			
	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
CP II E 32 - Traço C30 CP II	10,1	20,8	28,9	43,0
CP III 32 - Traço C30 CP III	8,0	18,5	27,7	45,2
CP II E 32 - Traço C40 CP II	10,5	21,9	29,2	44,3
CP III 32 - Traço C40 CP III	6,1	13,6	20,5	40,7

Verifica-se que os corpos-de-prova de argamassa fabricados com os cimentos do tipo CP II E 32 apresentaram ganhos de resistência nas primeiras idades superiores aos daqueles fabricados com os cimentos CP III 32. Tais resultados indicam que maiores adições de escória retardam os ganhos de resistência. Cabe observar que a superfície específica Blaine dos cimentos CP II (Tabela 4.23) foram superiores às dos cimentos CP III (Tabela 4.24) o que aumenta a reatividade dos mesmos. Aos 28 dias todos os corpos-de-prova apresentaram resistências superiores aos 32 MPa exigidos por norma para a classe de resistência a que pertencem.

O Cimento CP III 32 utilizado no traço C40 CP III foi o que apresentou menor resistência à compressão aos 28 dias mesmo tendo uma superfície específica Blaine maior e um teor de clínquer também superior ao do CP III 32 utilizado no traço C30 CP III (Tabela 4.5). O teor mais alto de escória do tipo 2, menos amorfa e conseqüentemente menos reativa (Figura 4.21), presente em tal cimento (Tabela 4.5), pode ser a principal causa desse fato. Cabe lembrar, conforme já apresentado no capítulo 2, que escórias com 10% a 30% da sua massa cristalizada têm apresentado boa reatividade (SMOLCZYK, 1980; VON EUW, 1981; UCHIKAWA, 1986).

4.3 Aditivo

Caracterização física

O aditivo utilizado foi o plastificante a base de lignina sulfonada “CHRYSO®PLAST 213”, cujas características fornecidas pelo fabricante são mostradas na Tabela 4.26.

Tabela 4.26 - Caracterização do aditivo.

Característica	Valor do Lote
Aspecto	Líquido caramelo
Densidade (g/cm^3)	1,21
pH	6,9
Extrato seco (%)	39,0
Cloretos (%)	Isento
Na_2O equivalente (%)	≤ 1,5

4.4 Composição dos Diferentes Concretos Estudados

Com base nos valores apresentados das propriedades dos materiais constituintes, concretos foram dosados e fabricados empregando os cimentos CP II-E 32 e o CP III 32. Os traços utilizados estão apresentados na Tabela 4.27. As proporções dos componentes estão em peso e seguem o formato cimento: areia: brita.

Tabela 4.27 - Resumo dos traços dos concretos utilizados.

Traço	Tipo de Cimento	Classe de Resistência	Relação a/c	Cimento (kg/m^3)	Aditivo (l/ m^3)	Proporção
C 30 CP II	CP II-E 32	C 30	0,50	392	1,18	1 : 1,96 : 2,57
C 30 CP III	CP III 32	C 30	0,50	392	1,18	1 : 1,96 : 2,57
C 40 CP II	CP II-E 32	C 40	0,40	510	1,53	1 : 1,22 : 2,02
C 40 CP III	CP III 32	C 40	0,40	510	1,53	1 : 1,22: 2,02

Os corpos-de-prova para cada traço foram moldados em cilindros 10 cm x 20 cm de acordo com a NBR 5738 (ABNT, 2003). A partir da retirada das fôrmas 72 horas após a moldagem, os CP's foram mantidos submersos em um reservatório de água a temperatura de 23^{o}C até 48 horas antes do dia dos ensaios de resistência à compressão.

5

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE MACRO E MICRORESTRUTURAL DE CONCRETOS FABRICADOS COM CIMENTOS CONTENDO ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO

O propósito das investigações apresentadas nesse capítulo é estudar alguns aspectos da microestrutura do concreto e seu efeito no comportamento do material. Ao propor este trabalho o autor está totalmente consciente das limitações existentes, e nenhuma tentativa de esgotar o assunto será feita. Sempre que possível buscar-se-á obter inter-relações entre as características micro e macroestruturais dos concretos especificados, vistos como materiais compostos por várias fases.

No concreto, o cimento ao ser hidratado tem a capacidade de produzir uma matriz constituída por diversas fases mineralógicas associadas a uma estrutura de vazios que ao se unir a partículas discretas de rochas, forma um material contínuo e estruturalmente estável. A utilização de cimentos com adições diferenciadas de escórias de alto-forno afeta a formação da matriz cimentícia e sua ligação com os agregados trazendo impactos nas propriedades do material. Tais impactos devem, entretanto, respeitar as especificações estabelecidas na fase de projeto, no que diz respeito à manutenção da integridade do material quando submetido a carregamentos e a ambientes agressivos.

5.1 Caracterização e Análise da Macroestrutura do Concreto

5.1.1 Consistência do Concreto

Os ensaios de consistência do concreto no estado fresco foram realizados de acordo com a norma NBR NM 67 (1998). Os resultados se encontram na Tabela 5.1. A análise dos valores obtidos mostra que os resultados se encontram dentro da faixa especificada para o abatimento de 100 ± 20 mm.

Tabela 5.1 – Resultados do ensaio de consistência do concreto no estado fresco.

Traço	Tipo de Cimento	Classe de Resistência	Abatimento do Tronco de Cone (mm)*
C 30 CP II	CP II-E 32	C 30	100
C 30 CP III	CP III 32	C 30	110
C 40 CP II	CP II-E 32	C 40	110
C 40 CP III	CP III 32	C 40	80

Obs.: (*) Erro relativo médio de 3%.[1]

5.1.2 Resistência à Compressão do Concreto

A resistência à compressão uniaxial foi determinada através do rompimento de seis corpos-de-prova cilíndricos de 10 cm x 20 cm capeados com enxofre, seguindo as prescrições da NBR 5739 (1994). Os valores médios encontrados podem ser vistos na Tabela 5.2 e nas Figuras 5.1 e 5.2.

---

[1] Erro relativo médio: $\Delta\overline{X}_{RM} = \frac{\Delta\overline{X}}{\overline{X}}$, onde $\Delta\overline{X}$ é o erro absoluto médio da medida $\left(\Delta\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left| \overline{X} - X_i \right|}{n} \right)$ e $\overline{X}$ é a média dos valores experimentais $\left(\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n} \right)$.

Tabela 5.2 – Resultados do ensaio de resistência à compressão do concreto.

Traço	Classe de Resistência	Resistência à Compressão (MPa)*					
		3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	18,3	27,7	32,3	35,6	40,4	43,5
C 30 CP III	C 30	13,9	21,5	27,5	35,6	40,1	45,7
C 40 CP II	C 40	26,3	33,0	39,7	42,7	46,9	48,1
C 40 CP III	C 40	17,7	26,3	34,3	42,5	44,7	49,3

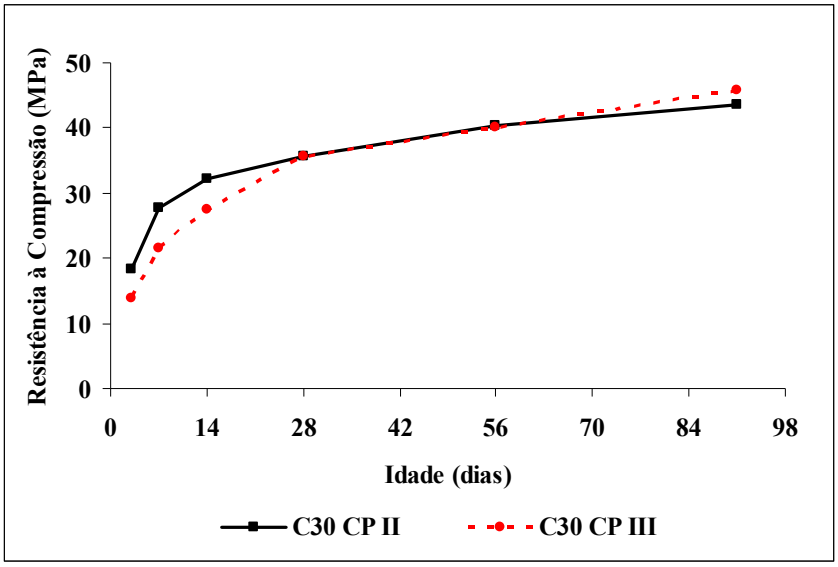


Figura 5.1 - Evolução da resistência ao longo do tempo para os traços C30 CP II e C30 CP III.

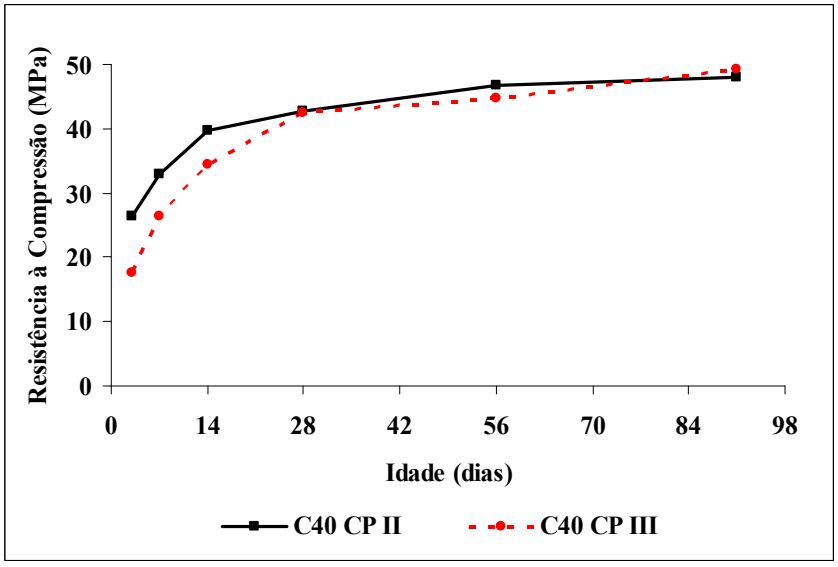


Figura 5.2 - Evolução da resistência ao longo do tempo para os traços C40 CP II e C40 CP III.

Analisando a evolução ao longo do tempo da resistência à compressão para os traços fabricados com os cimentos CP II E-32 e CP III 32, respectivamente, pode-se concluir que as resistências almejadas, para a idade de 28 dias, foram alcançadas em todos os casos. Verifica-se também que nas idades até 56 dias, os valores de resistência obtidos com o cimento CP II E 32 não foram superados pelos obtidos com o cimento CP III 32 para uma mesma classe de resistência de concreto. Aos 91 dias de idade as resistências dos concretos produzidos com cimento CP III 32 foram maiores em relação aos fabricados com cimento CP II E 32. Os gráficos das Figuras 5.1 e 5.2 ilustram este fato.

Este comportamento do concreto está relacionado às características específicas da composição dos cimentos adotados. O cimento CP III 32 apresenta um teor de escória em maior percentual (ver Tabela 4.5), o que proporciona um baixo calor de hidratação, e, por conseguinte, um ganho mais lento de resistência em relação ao CP II E 32. A partir de 56 dias de idade ele passou a apresentar uma taxa de crescimento de resistência maior ao longo do tempo.

A NBR 6118:2003 apresenta uma equação para avaliação da resistência à compressão do concreto ao longo do tempo. A equação é dada por:

$$f_{cj} = \boldsymbol{exp}\ \{s.[1 - \sqrt{28/t}\ ]\} . f_{c\ 28dias}\ , \qquad (5.1)$$

onde:

f_{cj} = resistência à compressão do concreto na idade de j dias;

$f_{c\ 28\ dias}$ = resistência à compressão do concreto na idade de 28 dias;

s = coeficiente de crescimento da resistência em função do tipo de cimento;

s = 0, 25 para cimento CP II E 32;

s = 0, 38 para cimento CP III 32;

t = idade do concreto em dias.

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam uma análise comparativa da equação acima com os resultados obtidos neste estudo para os cimentos CP II E 32 e CP III 32 respectivamente. Para o cimento CP II E 32 observa-se uma boa correlação entre os resultados, com os valores calculados pela equação prescrita pela NBR 6118 sempre inferiores aos medidos nos ensaios. Já para o cimento CP III 32, a equação da NBR 6118 estima valores quase sempre maiores que os medidos nos ensaios.

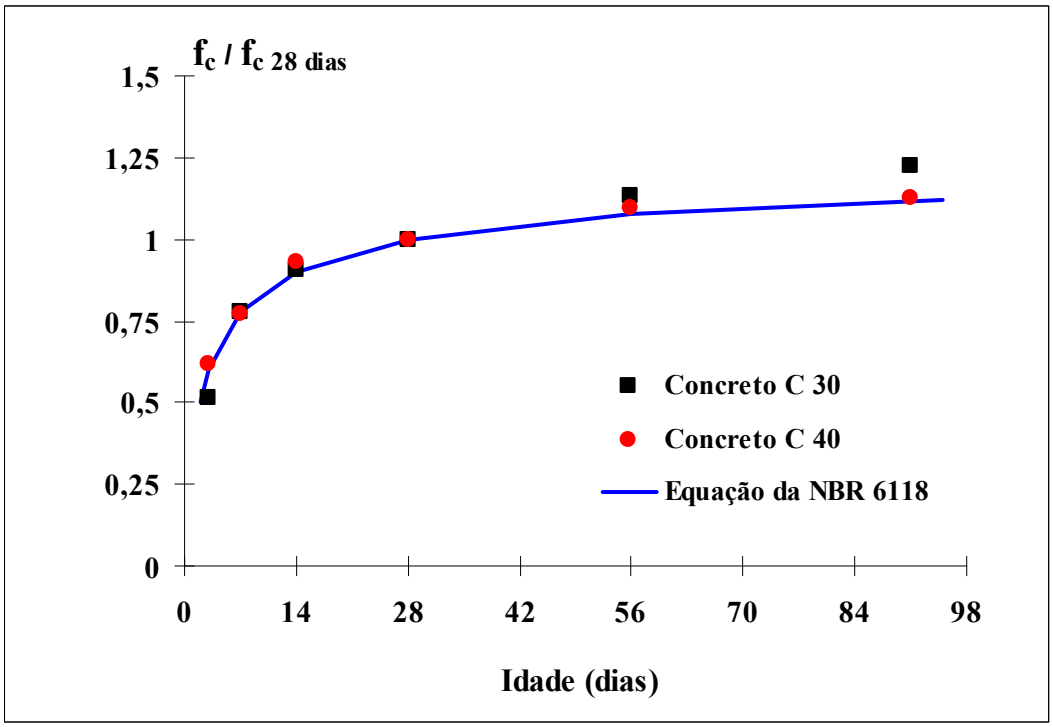


Figura 5.3 - Evolução da resistência à compressão até 91 dias - CP II E 32.

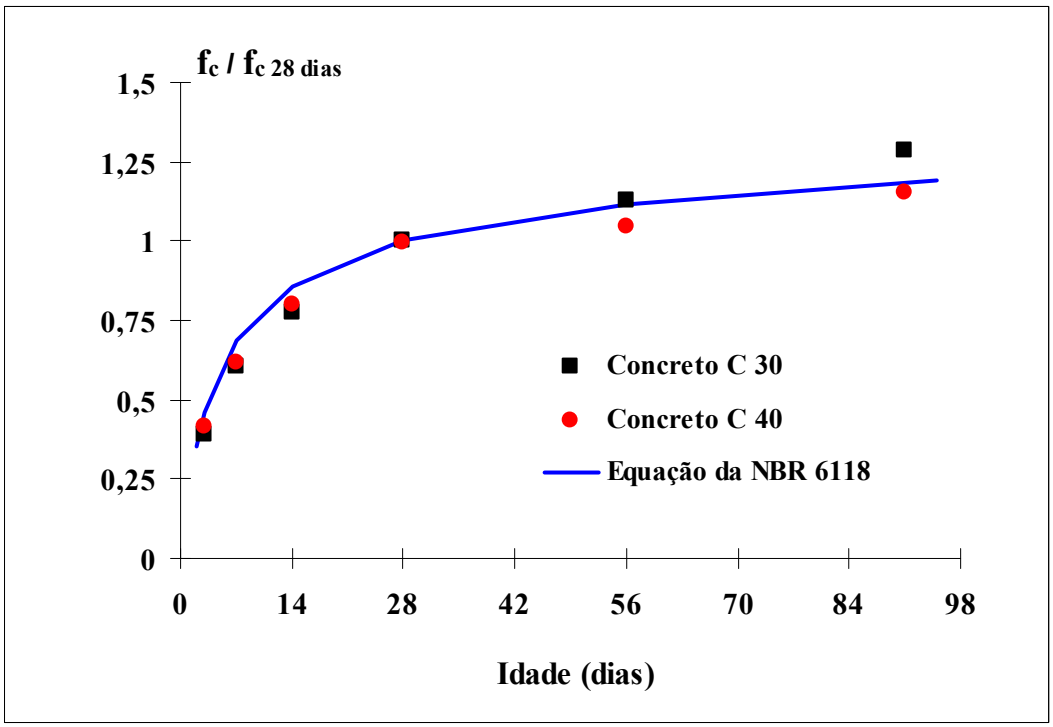


Figura 5.4 - Evolução da resistência à compressão até 91 dias - CP III 32.

5.1.3 Módulo de Elasticidade Estático Secante

O módulo de elasticidade estático secante (E_{cs}) a uma tensão indicada foi avaliado segundo a norma brasileira NBR 8522 (2003). As Figuras 5.5 a 5.8 apresentam as curvas tensão-deformação dos concretos C30 CP II, C30 CP III, C40 CP II e C40 CP III, respectivamente para as idades de 3 a 91 dias. As deformações foram medidas para um carregamento aplicado até aproximadamente 60% da carga de ruptura dos corpos-de-prova ensaiados.

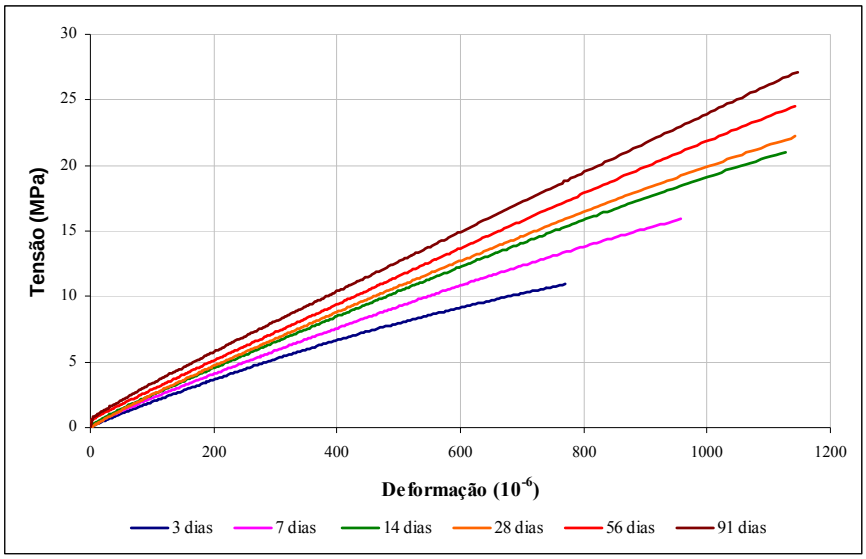


Figura 5.5 - Curvas tensão-deformação dos concretos do traço C30 CP II para as idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias.

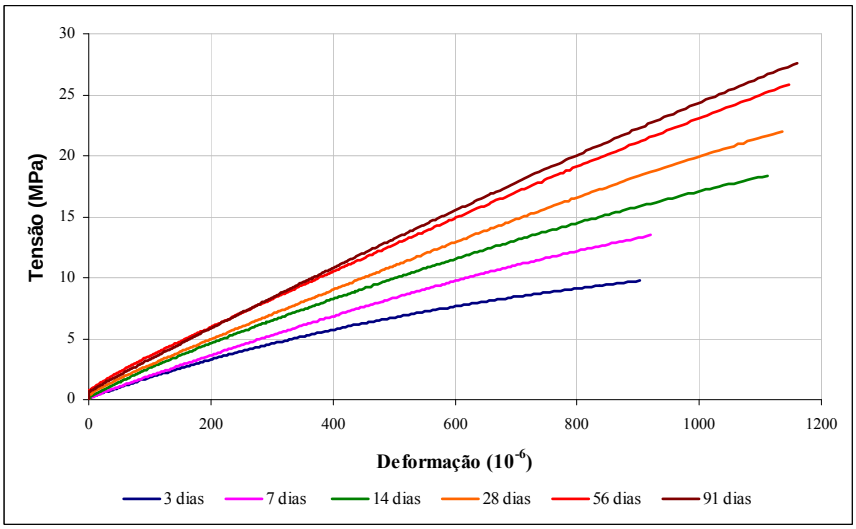


Figura 5.6 - Curvas tensão-deformação dos concretos do traço C30 CP III para as idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias.

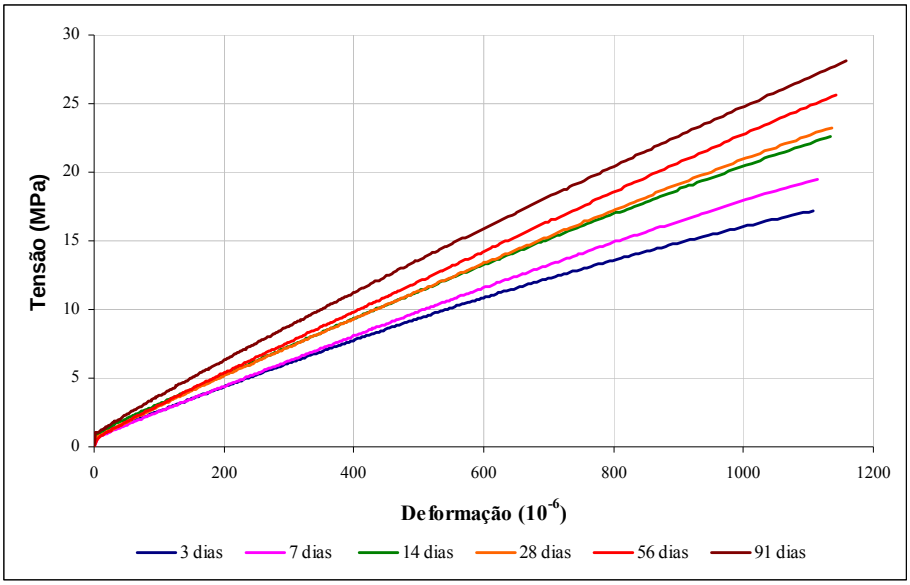


Figura 5.7 - Curvas tensão-deformação dos concretos do traço C40 CP II para as idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias.

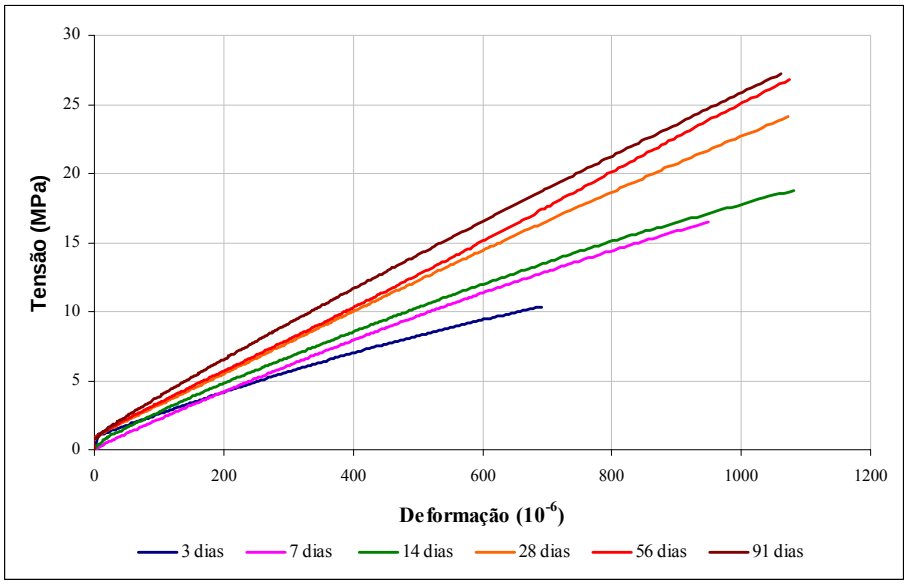


Figura 5.8 - Curvas tensão-deformação dos concretos do traço C40 CP III para as idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias.

O módulo de elasticidade estático secante (E_{cs}), a uma tensão indicada, foi calculado utilizando-se para o valor do ponto inferior da reta que o define a tensão igual a 0,5 MPa. Para o ponto superior empregou-se uma tensão correspondente a 40 % do valor da resistência à compressão encontrada para a idade correspondente. Na Tabela 5.3 estão apresentados os valores médios de E_{cs} obtidos a partir do ensaio de três corpos-de-prova capeados com enxofre.

Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios para obtenção do módulo de elasticidade estático secante.

Traço	Classe de Resistência	Módulo de Elasticidade Estático Secante (GPa)*					
		3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	15,8	17,9	19,5	19,8	22,7	23,8
C 30 CP III	C 30	14,6	16,8	18,7	21,2	22,8	24,5
C 40 CP II	C 40	17,4	18,3	20,8	20,8	22,5	25,6
C 40 CP III	C 40	15,4	18,4	19,3	22,2	24,0	26,3

Obs.: (*) Erro relativo médio de 5%.

Analisando a evolução ao longo do tempo do módulo de elasticidade secante para os traços fabricados com os cimentos CP II E-32 e CP III 32, verifica-se que nas idades até 14 dias, os valores obtidos com o cimento CP II E 32 tendem a se manter superiores aos obtidos pelo cimento CP III 32 para uma mesma classe de resistência de concreto. A partir desta idade este fato se inverte: os módulos de elasticidade dos concretos produzidos com cimento CP III 32 foram maiores em relação aos fabricados com cimento CP II E 32. Os gráficos das Figuras 5.9 e 5.10 mostram a evolução do módulo de elasticidade com o tempo.

Pôde-se observar por meio dos ensaios realizados que a influência da adição de escória de alto-forno em teores mais elevados no cimento retarda mais o ganho de resistência do que o do módulo de elasticidade nos concretos.

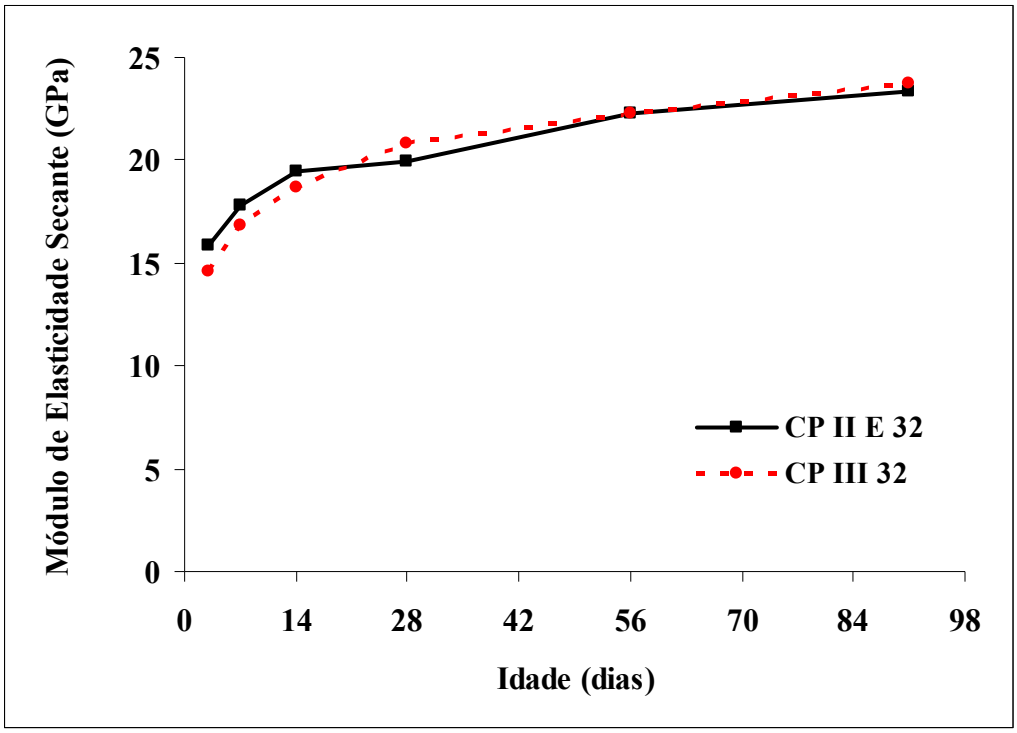


Figura 5.9 – Evolução ao longo do tempo do módulo de elasticidade para concretos da classe C 30.

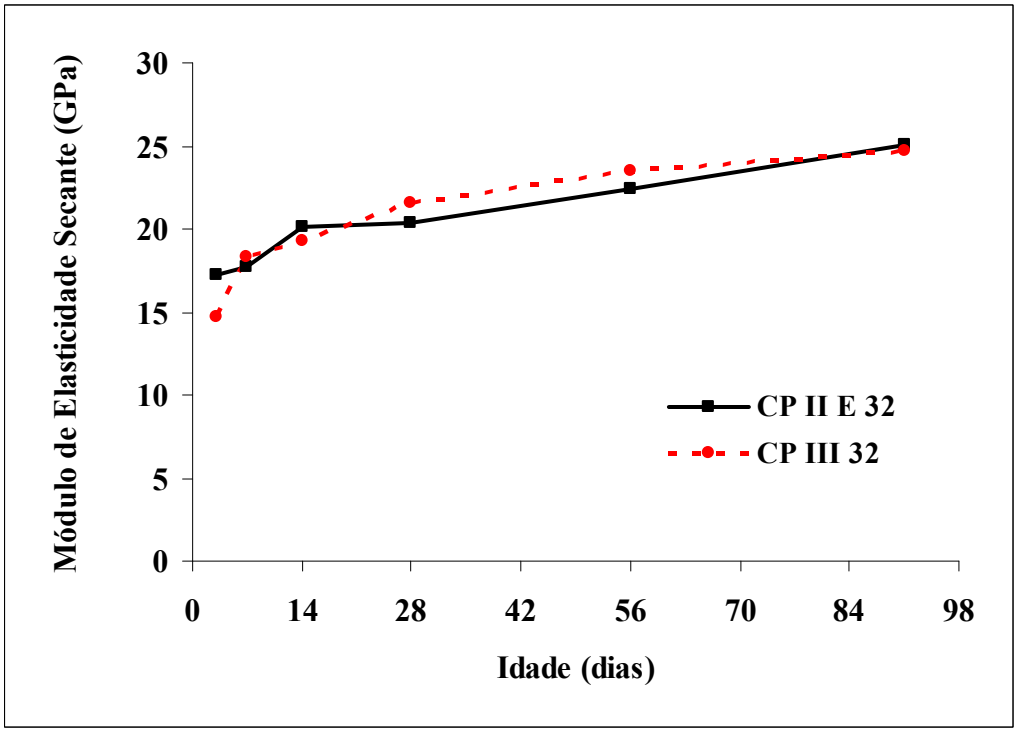


Figura 5.10 – Evolução ao longo do tempo do módulo de elasticidade para concretos da classe C 40.

Pôde-se observar por meio dos resultados de resistência à compressão e módulo de elasticidade apresentados respectivamente nas Tabelas 5.2 e 5.3 que o cimento CP III 32 fabricado com a escória menos amorfa utilizado no traço C40 CP III apesar de ter apresentado a menor resistência à compressão segundo a NBR 7215:1996, não comprometeu as propriedades mecânicas analisadas de tal do concreto.

O código modelo do CEB (1990) apresenta uma equação para avaliação do módulo de elasticidade do concreto ao longo do tempo. A equação é dada por:

$$E_{cj} = \left\langle exp\ \{ s . [\ 1 - \sqrt{28/t}\ ]\ \} \right\rangle^{1/2} . E_{c\ 28dias}\ , \qquad (5.2)$$

onde:

E_{Cj} = módulo de elasticidade do concreto na idade de j dias;
$E_{c\ 28\ dias}$ = módulo de elasticidade do concreto na idade de 28 dias;
s = coeficiente de crescimento da resistência em função do tipo de cimento;
s = 0, 25 para cimento CP II E 32;
s = 0, 38 para cimento CP III 32;
t = idade do concreto em dias.

As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam uma análise comparativa da equação acima com os resultados obtidos neste estudo para os cimentos CP II E-32 e CP III 32 respectivamente. Neste caso observa-se uma boa correlação entre os resultados, em todas as idades, para ambos os cimentos utilizados.

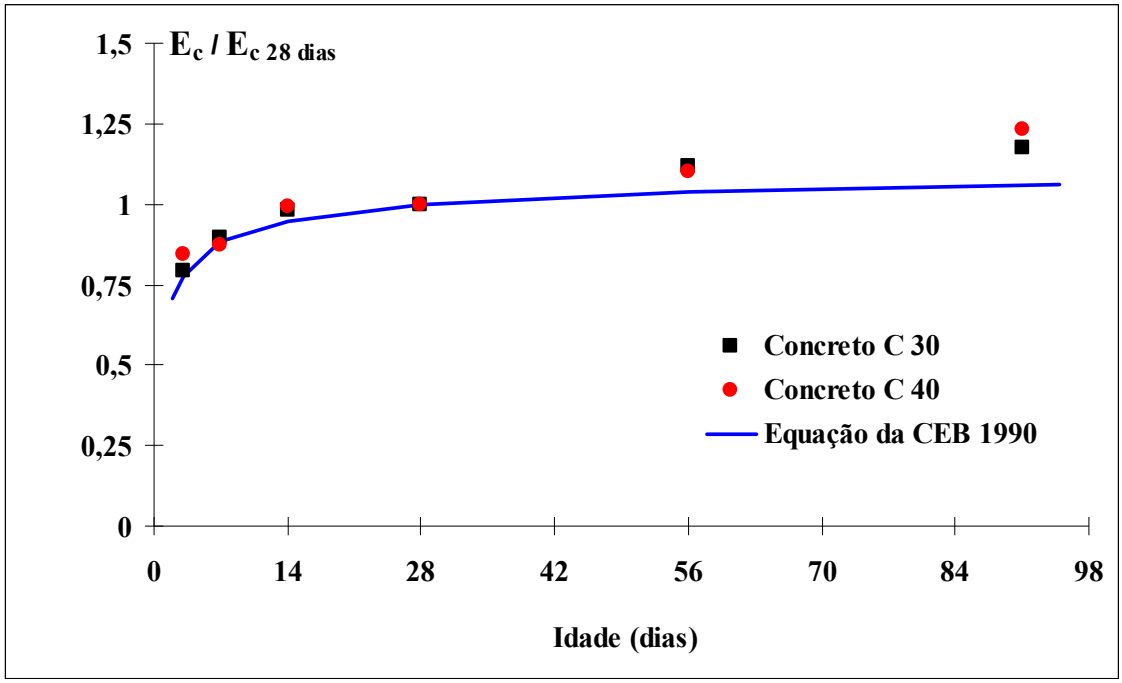


Figura 5.11 – Evolução do módulo de elasticidade até 91 dias – CP II E 32.

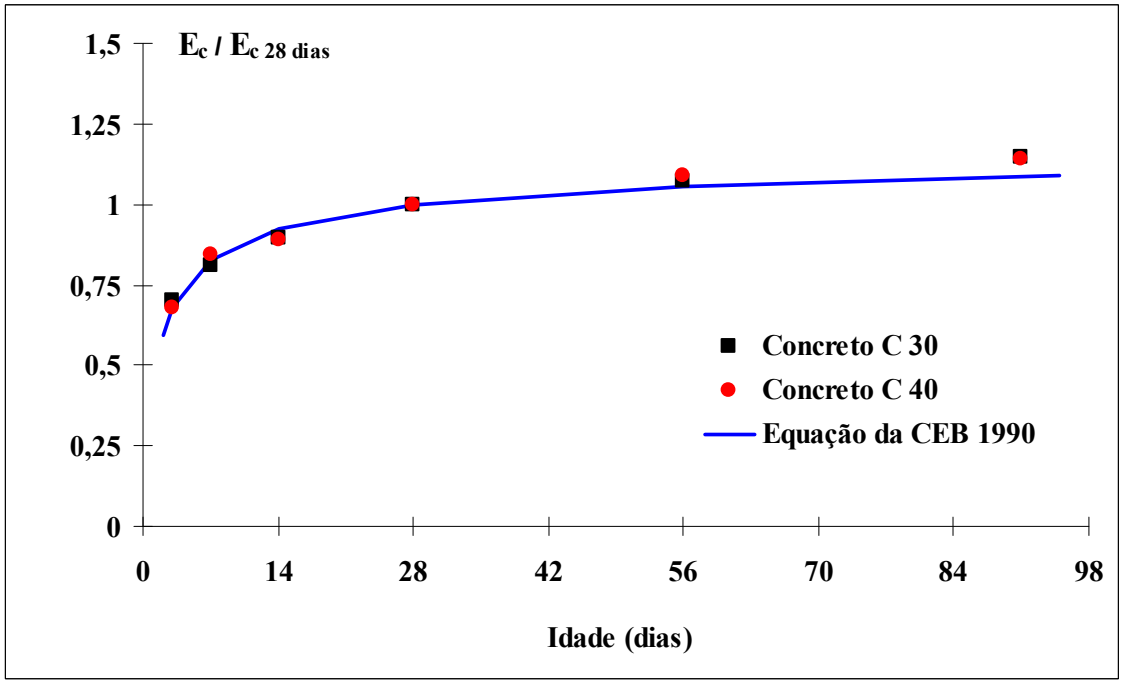


Figura 5.12 – Evolução do módulo de elasticidade até 91 dias – CP III 32.

A NBR 6118:2003 apresenta uma expressão para avaliação do módulo de elasticidade estático secante em função da resistência à compressão. A equação é dada por:

$$E_{cs} = 0{,}85 \; x \; 5600 \; \sqrt{f_c} \;, \qquad (5.3)$$

onde:

E_{cs} = módulo de elasticidade secante (MPa).
f_C = resistência característica à compressão do concreto (MPa).

Os valores calculados por esta expressão foram comparados com os obtidos neste estudo. O resultado desta comparação pode ser visto na Figura 5.13 e indica que os valores previstos pela expressão da NBR 6118 são significativamente maiores que os medidos no ensaio.

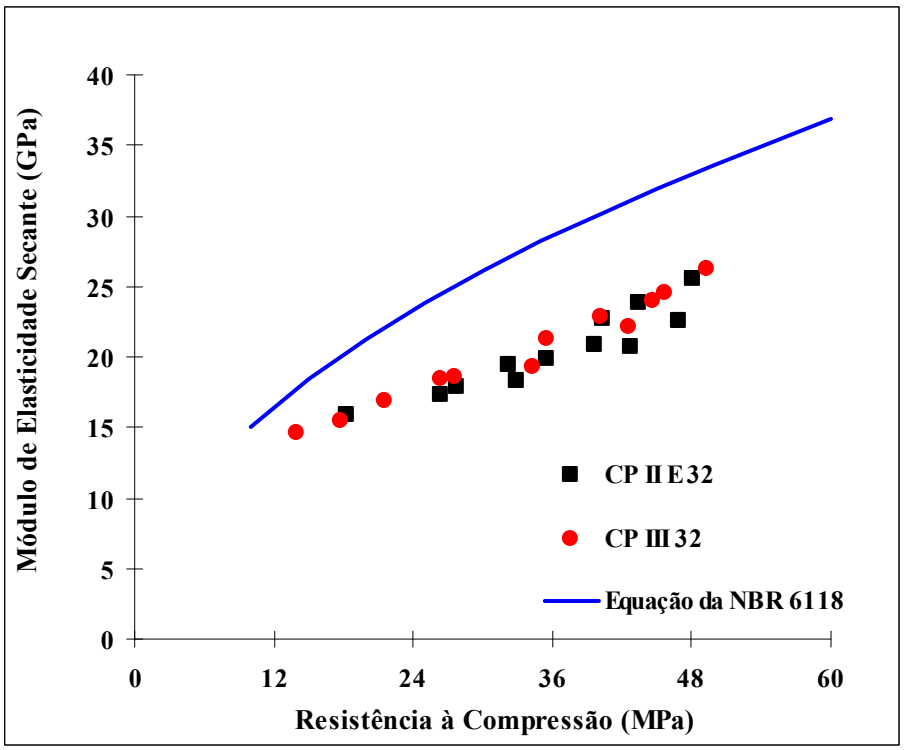


Figura 5.13 - Gráfico comparativo do Módulo de Elasticidade Estático Secante - NBR 6118/2003.

A Figura 5.14 apresenta os resultados obtidos por NUNES (2005) para o módulo de elasticidade secante de concretos fabricados utilizando-se o gnaisse como agregado graúdo e o CP III 40 RS como aglomerante. Os resultados apresentados referem-se a concretos cujas relações água/aglomerante variam de 0,4 a 0,5, sendo equivalentes às empregadas nos traços utilizados neste trabalho.

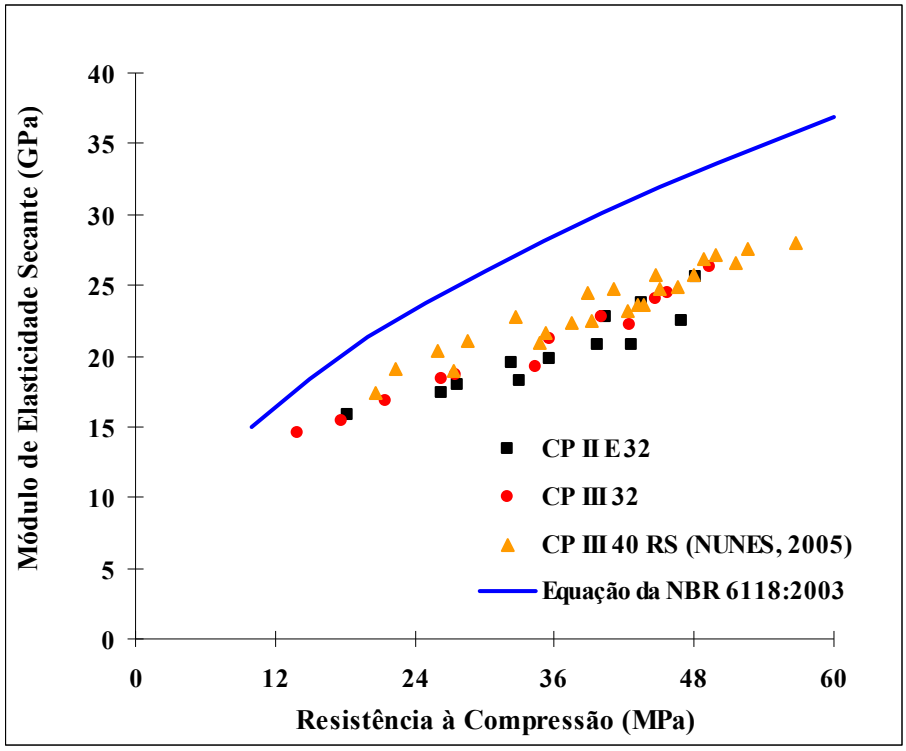


Figura 5.14 - Gráfico comparativo do Módulo de Elasticidade Estático Secante - NBR 6118/2003 incluindo os valores obtidos por NUNES (2005).

Verifica-se que a expressão proposta pela NBR 6118:2003 para avaliação do módulo de elasticidade secante em função da resistência à compressão também superestima os valores do módulo dos concretos obtidos por NUNES (2005). Os valores obtidos por NUNES (2005) estão próximos aos obtidos no presente estudo.

A equação para o módulo de elasticidade secante apresentada a seguir foi selecionada dentre as equações ajustadas aos dados experimentais de f_c e E_c apresentadas por NUNES (2005) que melhor corresponde aos agregados e aos fatores água/aglomerante utilizados nesse trabalho. A representação gráfica da mesma pode ser vista na Figura 5.15.

$$E_{cs} = 0{,}85 \text{ x } 4100 \sqrt{f_c} \tag{5.4}$$

onde:

E_{cs} = módulo de elasticidade secante (MPa).

f_C = resistência característica à compressão do concreto (MPa).

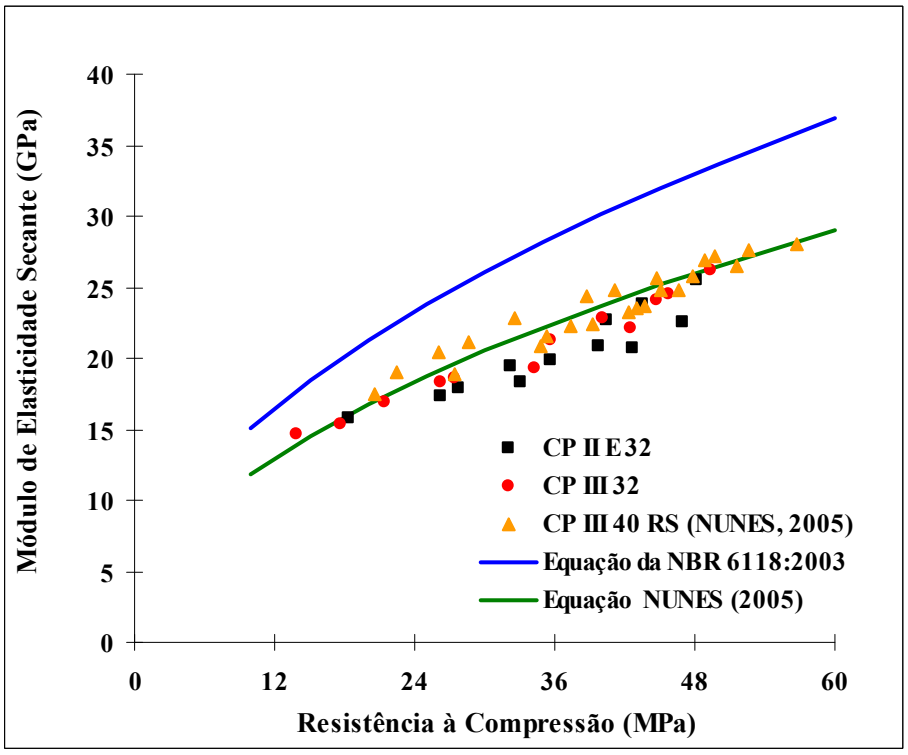


Figura 5.15 - Gráfico comparativo do Módulo de Elasticidade Estático Secante e a equação proposta por NUNES (2005).

Tais análises levam a questionar o uso da expressão proposta pela NBR 6118:2003 para a obtenção do módulo de elasticidade em função da resistência na fase de projeto. Os resultados obtidos pelo uso da mesma fornecem valores de rigidez do material maiores do que os medidos nestes ensaios.

5.1.4 Coeficiente de Permeabilidade à Água

Para o ensaio de permeabilidade à água, utilizou-se o aparato fabricado pela Germann Instruments para avaliação "in-situ" da permeabilidade das camadas superficiais do concreto. Este aparato permite avaliar o fluxo de água passante pelo concreto ao longo do tempo. Esta água está submetida a uma determinada pressão que pode ser facilmente controlada e regulada. A pressão utilizada no estudo corresponde a uma altura de 4,08 metros de coluna d'água. Depois da fixação do aparato sobre cada disco de concreto, iniciava-se o ensaio determinando os valores do fluxo de água ao longo do tempo. Com base no valor médio deste fluxo, o coeficiente de permeabilidade foi determinado de acordo com a seguinte equação:

$$K_p = \frac{q}{b \cdot \left(\Delta P / 15\ mm \right)} \quad , \tag{5.6}$$

onde:

K_p *é o coeficiente de permeabilidade (m/segundo);*

q *é o fluxo médio de água (m/segundo) calculado segundo a eq. 3.1;*

b *é a porcentagem da pasta de cimento na mistura; e*

ΔP *é a pressão utilizada igual a 4080 mm de coluna d'água.*

A Tabela 5.4 apresenta os valores médios do fluxo e dos coeficientes de permeabilidade a água para os diversos concretos nas diferentes idades.

Tabela 5.4 – Resultados dos ensaios de permeabilidade à água.

Traço	Fator a/c	Percentual de pasta de cimento	Grandezas	Idades		
				28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	0,50	32,29 %	**Fluxo** ***q*** *(m/s)*	----	----	$1{,}03 \times 10^{-7}$
			K_p *(m/s)*	----	----	$1{,}17 \times 10^{-11}$
C 30 CP III	0,50	32,33 %	**Fluxo** ***q*** *(m/s)*	$1{,}87 \times 10^{-7}$	$1{,}10 \times 10^{-7}$	$5{,}47 \times 10^{-8}$
			K_p *(m/s)*	$2{,}13 \times 10^{-11}$	1.14×10^{-11}	$6{,}21 \times 10^{-12}$
C 40 CP II	0,40	36,91 %	**Fluxo** ***q*** *(m/s)*	$7{,}26 \times 10^{-8}$	$2{,}97 \times 10^{-8}$	$6{,}34 \times 10^{-9}$
			K_p *(m/s)*	$7{,}23 \times 10^{-12}$	$2{,}96 \times 10^{-12}$	$6{,}31 \times 10^{-13}$
C 40 CP III	0,40	36,85 %	**Fluxo** ***q*** *(m/s)*	$1{,}13 \times 10^{-8}$	$3{,}93 \times 10^{-9}$	$1{,}91 \times 10^{-9}$
			K_p *(m/s)*	$1{,}12 \times 10^{-12}$	$3{,}91 \times 10^{-13}$	$1{,}19 \times 10^{-13}$

Obs.: (*) Erro relativo médio de 2%.

Para o traço C30 CP II não foi possível determinar o fluxo e o coeficiente de permeabilidade nas idades de 28 e 56 dias devido à indisponibilidade do equipamento de ensaio que estava em reparos.

Diante dos resultados apresentados pode-se notar que, para um mesmo concreto, o coeficiente de permeabilidade diminui com a idade de ensaio: para idades mais avançadas o valor é sempre menor. Este fato revela que um maior período de hidratação do cimento proporciona uma matriz mais densa e consequentemente uma menor permeabilidade do concreto. Esta redução na permeabilidade é mais significativa entre a idade de 91 dias em relação a 56 dias do que entre 56 dias em relação a 28 dias.

A análise destes resultados mostra também uma significativa redução no coeficiente de permeabilidade entre os concretos fabricados com cimento CP III 32, quando se passa de um fator água/cimento (***a/c***) de 0,50 para 0,40. Este fato pode ser visto na Figura 5.16. Este resultado revela a importância da relação ***a/c*** na permeabilidade do concreto.

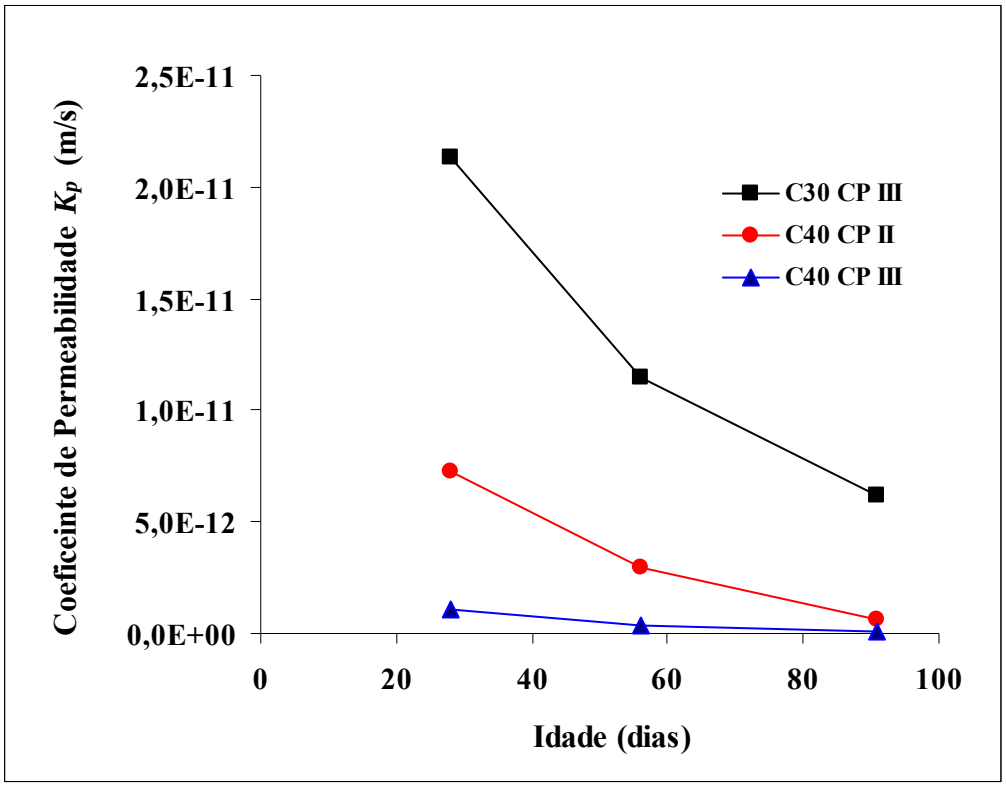


Figura 5.16 - Gráfico comparativo dos valores do coeficiente de permeabilidade à água.

Entre os concretos de mesma resistência à compressão almejada (C 40), pode-se observar que o fabricado com cimento CP III 32 apresentou coeficiente de permeabilidade significativamente menor em todas as idades investigadas. Este fato revela que um maior percentual de escória proporcionou uma matriz mais densa e consequentemente mais impermeável conforme já relatado por MEHTA e MONTEIRO (1994).

Os coeficientes de permeabilidade obtidos nesta pesquisa foram similares aos valores comumente encontrados na literatura técnica. SOONGSWANG *et al* (1988) por exemplo, testando concretos fabricados com cimento de alta resistência inicial, com fator água-cimento e resistência à compressão aos 28 dias na mesma faixa de valores dos que foram utilizados neste estudo, obtiveram um coeficiente de permeabilidade a água da ordem de 4,5 x 10^{-12} m/s. KHATRI e SIRIVIVATNANON (1997) estudando concretos com resistências à compressão uniaxial de até 50 MPa obtiveram coeficientes de permeabilidade entre 1 x 10^{-13} m/s e 1,5 x 10^{-12} m/s.

Estudando a influência do consumo de cimento na permeabilidade do concreto, a equipe técnica do laboratório de concreto de Furnas chefiada por ANDRADE (1997) obteve um coeficiente de permeabilidade da ordem de 5 x 10^{-12} m/s para concretos com consumo de 500 quilos de cimento por metro cúbico. Com o mesmo objetivo, as influências do fator água-cimento e da dimensão máxima do agregado graúdo foram verificadas e mostraram que concretos com fator água-cimento de 0,40 e diâmetro máximo de 38 mm apresentam coeficientes de permeabilidade da ordem de 6,11x10^{-13} m/s.

5.1.5 Densidade Aparente

A Tabela 5.5 e as Figuras 5.17 e 5.18 mostram a densidade aparente média dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de resistência à compressão e módulo de elasticidade. A determinação da densidade aparente foi feita conforme procedimentos descritos na seção 3.1.1 deste trabalho.

Tabela 5.5 - Densidade aparente média dos corpos-de-prova de concreto 10 x 20.

Traço	Classe de Resistência	Densidade Aparente (g/cm^3)*						
		fresco	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	2,36	2,33	2,33	2,35	2,35	2,35	2,35
C 30 CP III	C 30	2,35	2,31	2,35	2,34	2,34	2,33	2,34
C 40 CP II	C 40	2,34	2,32	2,34	2,35	2,35	2,35	2,36
C 40 CP III	C 40	2,36	2,33	2,34	2,37	2,36	2,37	2,36

Obs.: (*) Erro relativo médio de 1%.

A redução de densidade entre o estado fresco e a idade de 3 dias observada em todos os casos pode ser devida à permanência do concreto nas formas de moldagem (a cura submersa foi iniciada aos 3 dias). Observa-se que ao se analisar isoladamente cada um dos traços, a partir dos 14 dias os valores das densidades sofrem pouca variação. Os concretos fabricados com o cimento CP II E 32 apresentaram comportamento bem semelhante. A diferença de composição dos cimentos CP III 32 utilizados refletiu em uma maior diferença na evolução da densidade dos concretos fabricados com esse tipo de cimento. A densidade aparente média obtida foi de 2,35 g/cm^3.

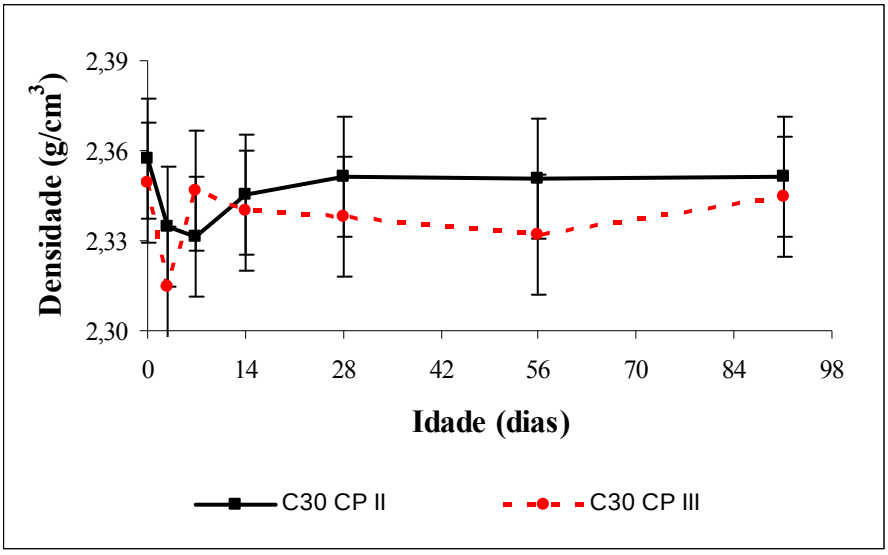


Figura 5.17 - Gráfico comparativo dos valores da densidade aparente média dos corpos-de-prova dos concretos da classe C30.

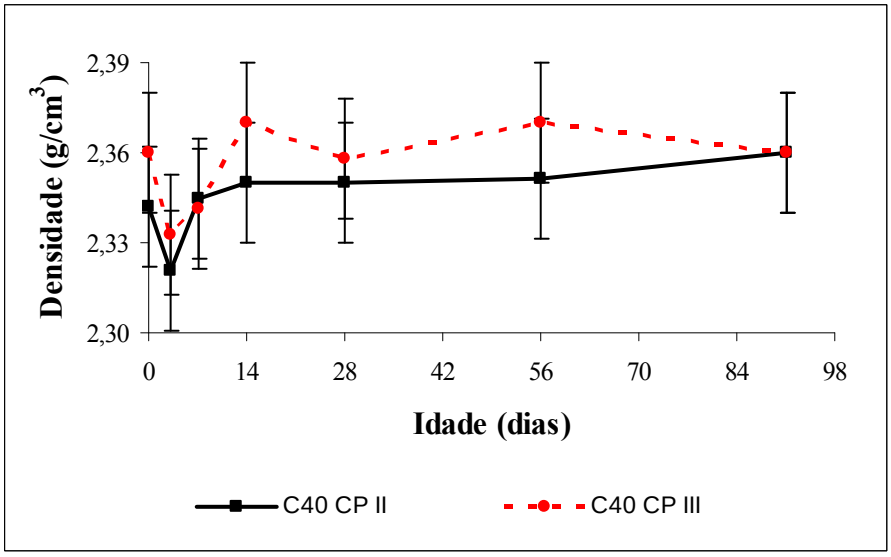


Figura 5.18 - Gráfico comparativo dos valores da densidade aparente média dos corpos-de-prova dos concretos da classe C40.

5.2 Caracterização e Análise das Microestruturas do Concreto

Buscou-se identificar as fases presentes e caracterizar os constituintes da microestrutura do concreto ao longo do processo de hidratação dos aglomerantes utilizados. Ensaios de espectroscopia de difração de raios X e de análises térmicas foram realizados com tal propósito. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para descrever aspectos microestruturais, tanto no nível da morfologia de partículas individuais, quanto da textura (agrupamento e arranjos característicos de partículas). A estrutura de vazios do material foi investigada através da combinação das seguintes técnicas: ensaios de picnometria (hélio e mercúrio), porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. As amostras empregadas nos ensaios foram coletadas e preparadas conforme descrito no capítulo 3 deste trabalho.

5.2.1 Identificação das Fases Presentes

Análises Difratométricas de Raios X

Os ensaios por difratometria de raios X foram realizados em um equipamento Philips - Modelo PW 1810 (tubo de cobre, 40 kV). As fases mineralógicas foram identificadas obedecendo aos padrões estabelecidos pelo ICDD - International Center for Diffraction Data (2001).

As fases identificadas foram agrupadas em três categorias conforme apresentado na Tabela 5.6. As análises foram feitas apenas a partir das fases anidras e hidratadas do cimento. As fases provenientes dos agregados são inertes, não trazendo informações relevantes para o presente estudo.

As Figuras 5.19 a 5.24 apresentam a série completa de difratogramas de raios X das amostras extraídas do traço C30 CP II nas idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias. Os difratogramas da série completa de ensaios realizados nos demais traços podem ser vistos no Anexo A desse trabalho.

Tabela 5.6 - Fases mineralógicas identificadas em amostras de argamassas retiradas das matrizes dos concretos ensaiados.

Procedência	Fase Identificada	Fórmula Química
Agregados	Albita	$NaAlSi_3O_8$
	Clorita	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2.Mg_3(OH)_6$
	Hornblenda	$Ca_2Na(Mg,Fe)_4(Al,Fe,Ti)_3(Si_8O_{22})(O,OH)_2$
	Microclina	$KAlSi_3O_8$
	Quartzo	SiO_2
Fases não hidratadas dos cimentos	Alita (C_3S)	Ca_3SiO_5
	Belita (C_2S)	Ca_2SiO_4
	Calcita	$CaCO_3$
	Gehlenita	$Ca_2AlSi_2O_7$
	Gipso*	$CaSO_4.2H_2O$
Fases hidratadas dos cimentos	Etringita	$Ca_6(Al(OH)_6)_2(SO_4)_3.26H_2O$
	Portlandita	$Ca(OH)_2$

*Gipso é uma fase originalmente hidratada antes de sua adição no cimento.

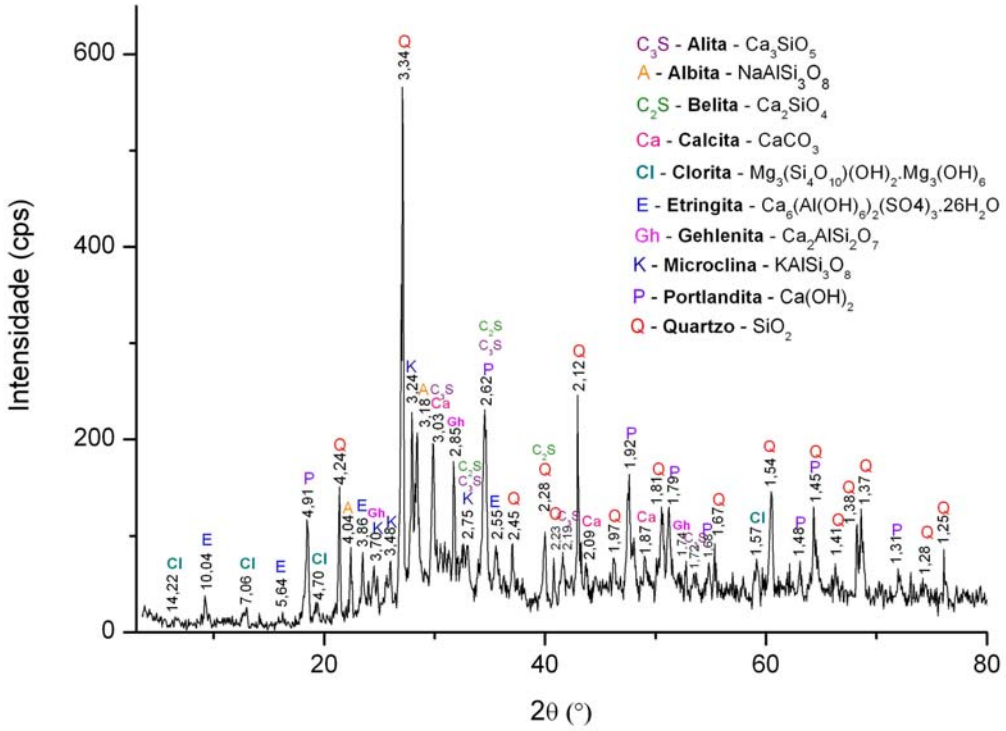


Figura 5.19 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 3 dias de idade.

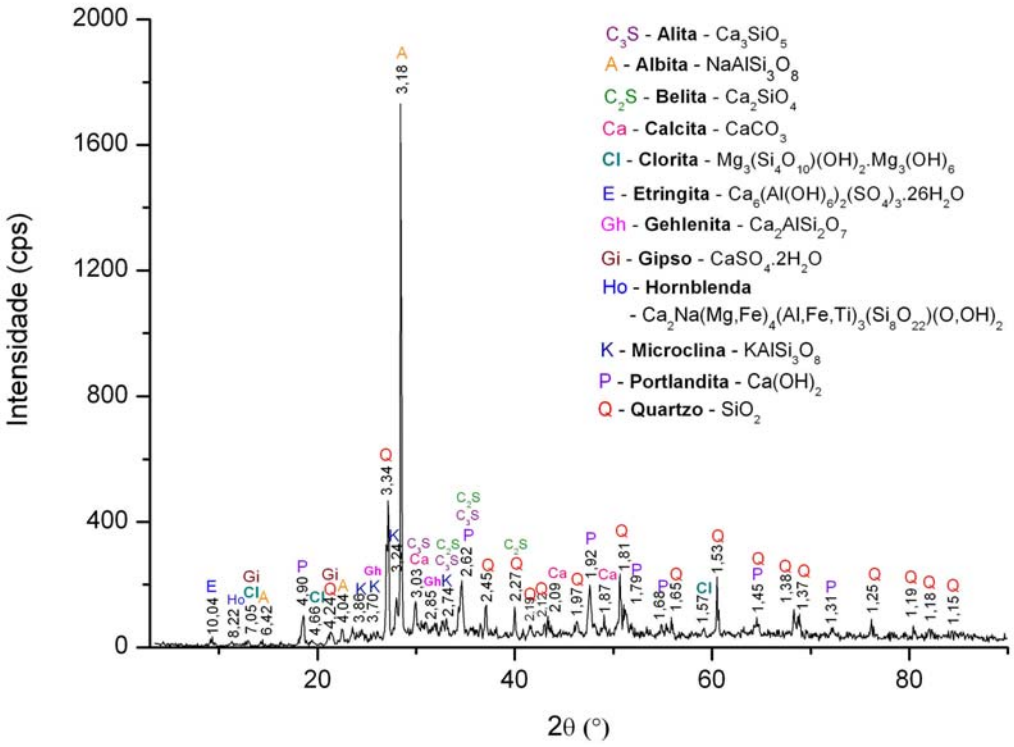


Figura 5.20 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 7 dias de idade.

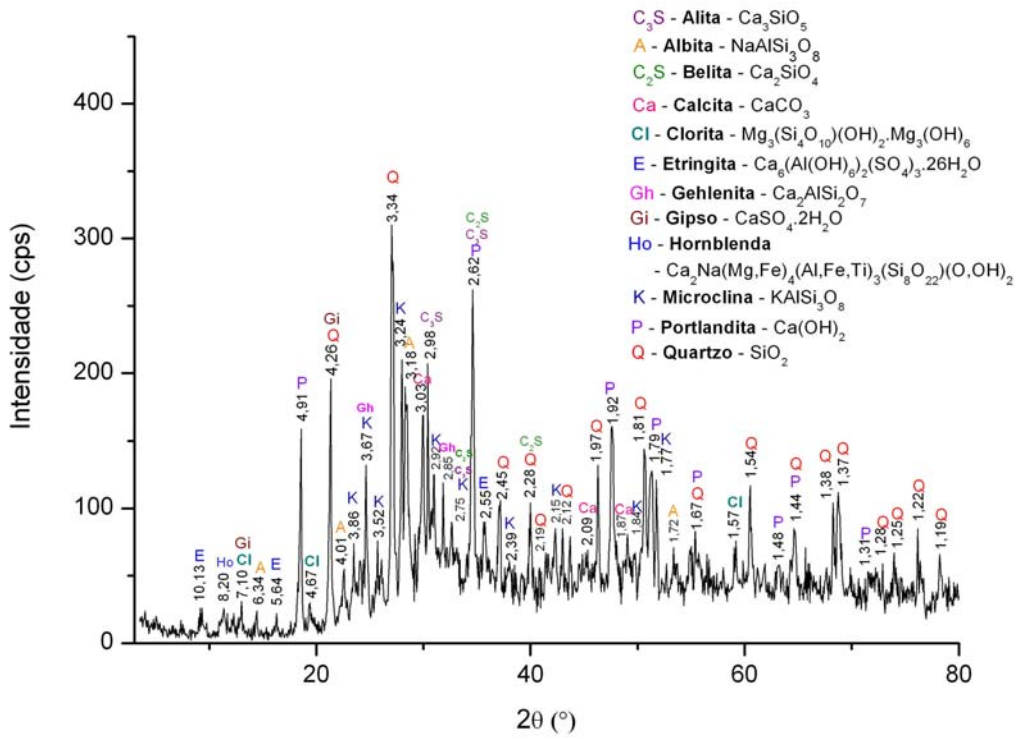


Figura 5.21 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 14 dias de idade.

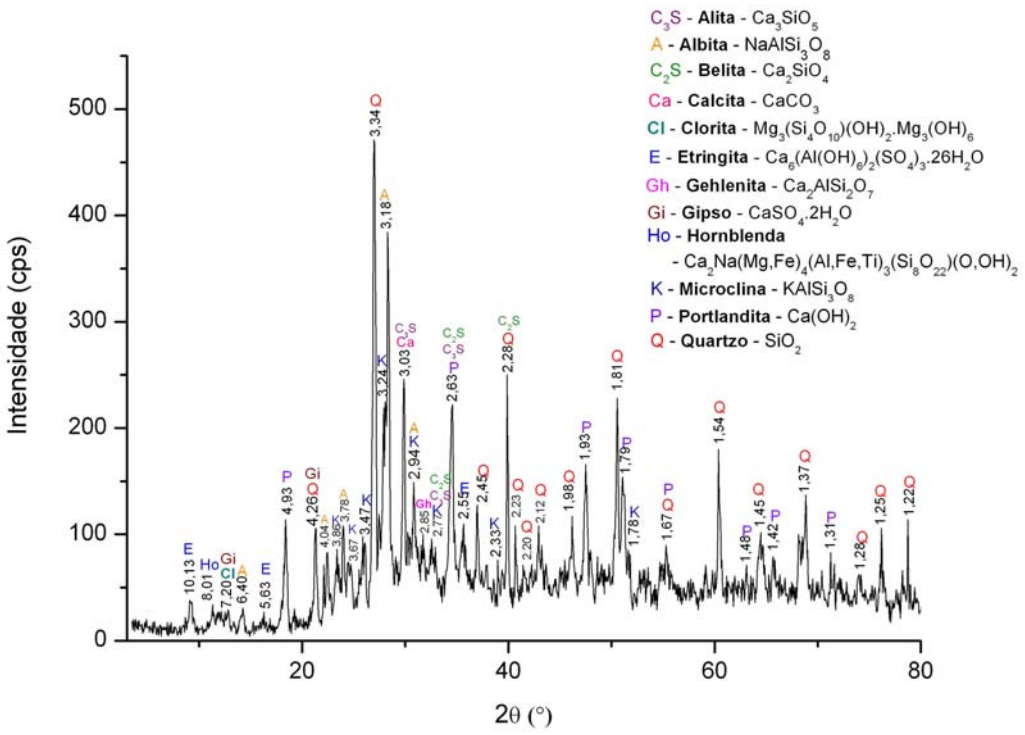


Figura 5.22 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 28 dias de idade.

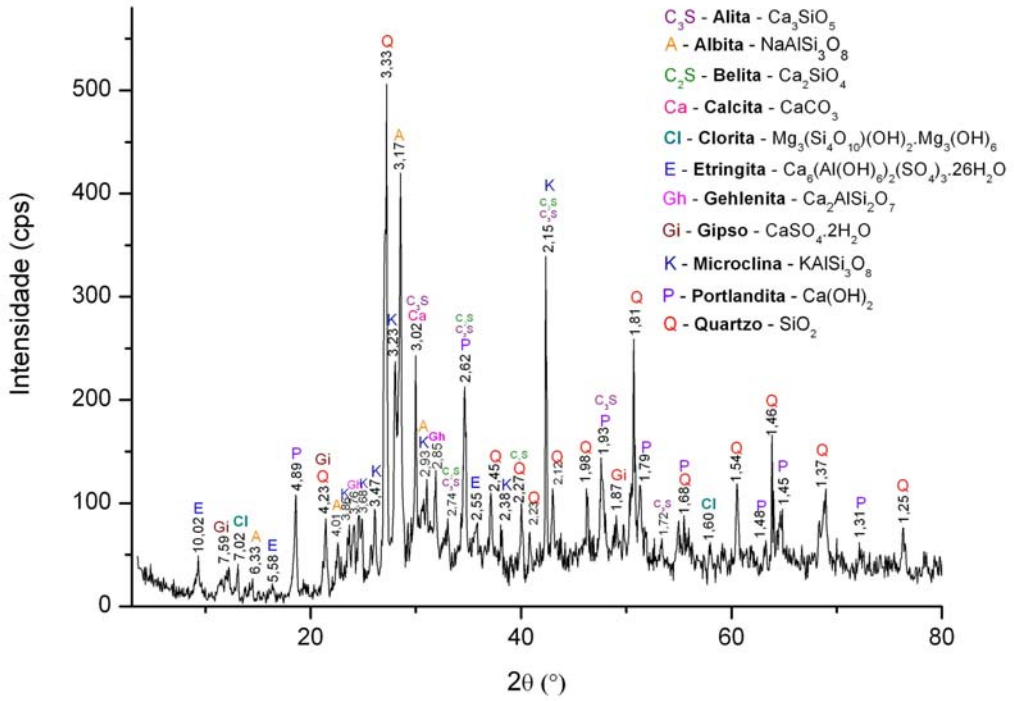


Figura 5.23 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 56 dias de idade.

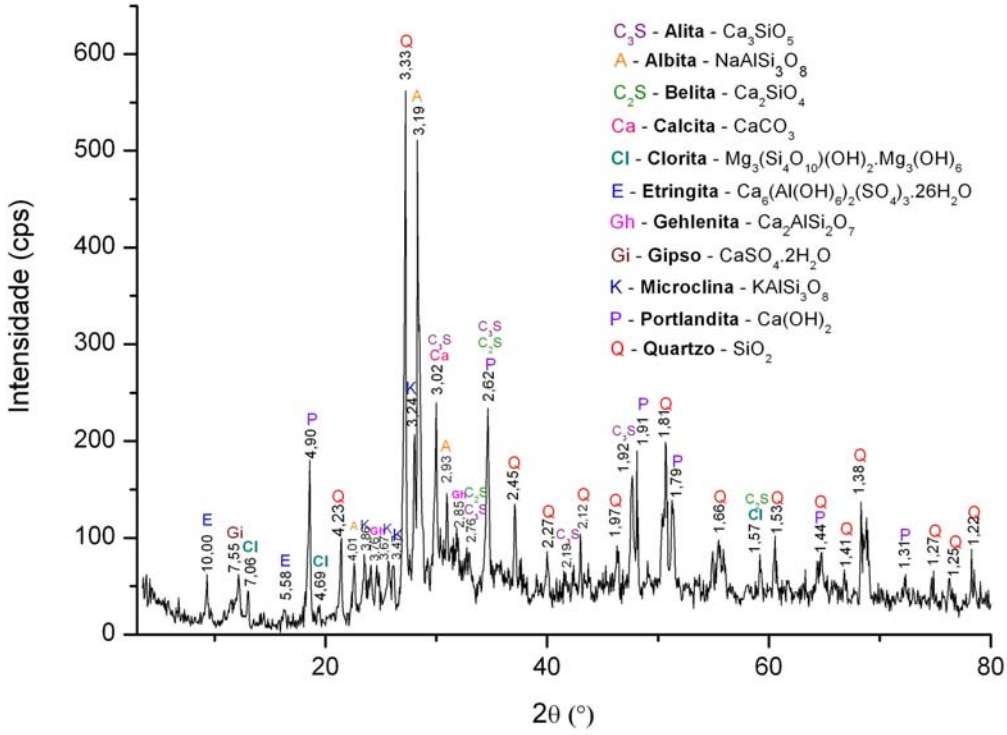


Figura 5.24 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 91 dias de idade.

Comparando os difratogramas apresentados nas Figuras 5.19 a 5.24 com os demais apresentados no anexo A, verifica-se que em cada idade não ocorreu nenhuma alteração significativa no padrão dos difratogramas em decorrência dos diferentes teores de escória adicionados, conforme indicado na Tabela 4.5. Tal constatação, já discutida por LARANJEIRA (1991), confirma mais uma vez a viabilidade da substituição do clínquer de cimento Portland pela escória de alto-forno, pois a expressiva reatividade apresentada a qualifica como um aditivo de alta qualidade para os fins propostos.

A presença de alita (C_3S) e de belita (C_2S) em todos os ensaios executados indica que as reações de hidratação não se processaram completamente. Como a hidratação dessas fases gera ganhos na resistência do concreto, esse processo tardio pode ser responsável por parte dos ganhos residuais de resistência até a idade de 91 dias, ainda que tais ganhos ocorram com taxas muito inferiores às observadas até os primeiros 28 dias. Esse fato pode ser comprovado através da observação das Figuras 5.1 e 5.2.

Conforme esperado, os difratogramas dos concretos ensaiados aos 3 dias de idade identificaram a presença de etringita (AFt). De acordo com o apresentado no capítulo 2, a etringita é o primeiro hidrato a se cristalizar devido à elevada relação sulfato/alumínio no início da hidratação. A formação da etringita contribui para a perda de consistência e para o início da solidificação da pasta, com a formação de um pico de calor. Não foram identificados nos difratogramas a presença de monossulfatos. Segundo TAYLOR (1997), a fase AFm é consideravelmente menos cristalina nas pastas de cimento que o monossulfato puro.

O espectro de difração de raios X não revelou linhas típicas de fase bem cristalizada, correspondentes ao C-S-H-gel conforme mencionado na literatura (TAYLOR, 1997; LARANJEIRA, 1991). As três principais raias comumente citadas pertencentes ao C-S-H situam-se a 3,0 - 3,1 Å, 2,8Å e 1,8Å (LARANJEIRA, 1991). O que se verificou claramente nos ensaios realizados foi a presença de uma banda de amorfização situada entre 20º e 40º em 2θ, reafirmando a presença de C-S-H observada em grande quantidade nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

A hidratação do cimento Portland gera uma quantidade de portlandita ($CaOH_2$) da ordem de 20% da massa do cimento anidro, cuja presença tem um efeito negativo sobre a resistência mecânica (UCHIKAWA, 1986). A combinação deste hidróxido de cálcio com constituintes da escória forma uma estrutura composta basicamente por C-S-H, muito mais compacta e mecanicamente mais resistente que a original.

Com o intuído de se determinar o teor de portlandita ($CaOH_2$) presente nas diversas idades e traços dos concretos ensaiados, fez-se uma análise comparativa da intensidade relativa de seus picos principais identificados nos respectivos difratogramas. O quartzo foi utilizado como padrão interno, por ser um material inerte e representar o pico de maior intensidade em praticamente todas as amostras ensaiadas. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figuras 5.25.

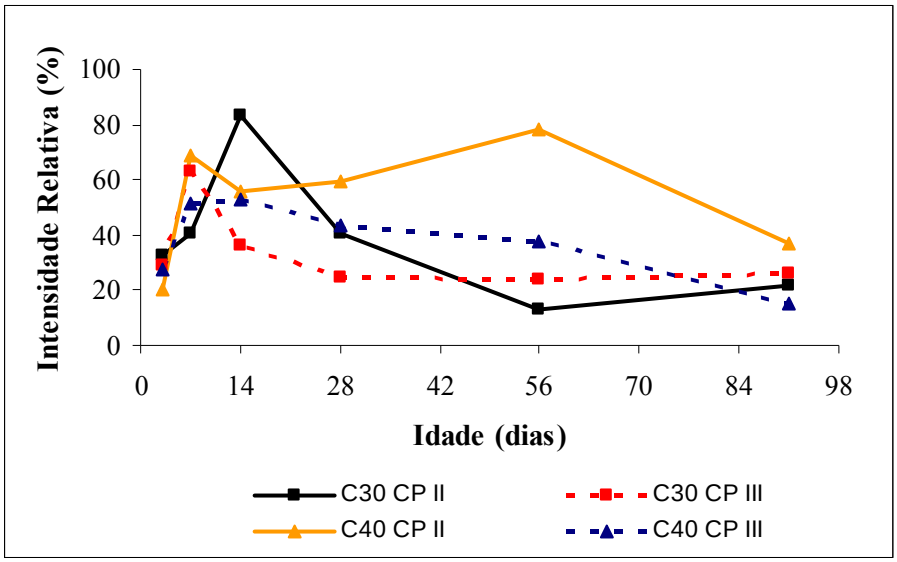


Figura 5.25 - Intensidade relativa dos picos principais de $Ca(OH)_2$ obtidos nos ensaios de espectroscopia de difração de raios X realizados na argamassa da matriz dos concretos da classe C30 e C40.

Os resultados mostram que o teor de portlandita aumenta nas primeiras idades, o que deve estar ocorrendo supostamente em função da hidratação do silicato tricálcico presente nos cimentos utilizados. A partir dos quatorze dias, verifica-se de um modo geral, uma tendência da redução dos teores de hidróxido de cálcio na argamassa do concreto, provavelmente em função das reações com os constituintes da escória de alto-forno presente na composição dos cimentos utilizados.

Nota-se um comportamento semelhante para os traços que utilizaram o cimento CP III como aglomerante. Além disso, nos concretos de classe C40, a redução do teor de $Ca(OH)_2$ foi expressivamente maior no traço fabricado com o cimento CP III que contém cerca de 45% de adição de escória de alto-forno do tipo 2.

Novamente pode-se associar a densificação da microestrutura dos concretos fabricados, acompanhada da redução dos teores de portlandita em decorrência das reações ocorridas com as escórias constituintes dos cimentos, com parte dos ganhos de resistência observados nas Figuras 5.1 e 5.2. A densificação da microestrutura também pode ser constatada a partir dos resultados apresentados na Figura 5.16, onde a permeabilidade do material reduz ao longo do tempo.

A redução da quantidade de hidróxido de cálcio ao longo do tempo nos concretos fabricados com adições de escória de alto-forno gera uma redução na reserva alcalina do material, podendo deixá-lo mais suscetível a deterioração por meio da carbonatação conforme já relatado por ISAIA et al. (2003) e MATALA (1994). Como, concomitantemente, a estrutura se torna mais densa à medida que os teores de hidróxido de cálcio são reduzidos, os efeitos danosos da redução dessa reserva alcalina são supostamente minimizados conforme relatado por MEHTA e MONTEIRO (1994).

Análises Térmicas

Foram realizadas nas argamassas dos quatro traços de concretos ensaiados nas idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TGA). Os equipamentos usados foram TGA-50H e DTA-50 da Shimadzu (1989).

As análises térmicas fornecem informações importantes sobre a estabilidade térmica do concreto, pois é possível observar a região de desidratação da portlandita e, com isso, determinar a quantidade presente dessa fase (PARROTT e KILLOH, 1989; VILLAIN e PLATRET, 2005).

A análise térmica diferencial baseia-se na medida da diferença de temperatura que pode existir entre a amostra e um material de referência inerte. Já a termogravimetria mede a massa de uma amostra em função do tempo e da temperatura, fornecendo o perfil de perda de massa em função da temperatura.

A curva obtida por TGA mostra uma faixa de queda de massa que ocorre entre 450 ^{o}C e 490 °C, mesma faixa onde a curva obtida por DTA apresenta um pico, conforme pode ser visto na Figura 5.26. Esse pico é associado à perda de massa causada pela desidratação da portlandita. A medida da área desse pico fornece a quantidade de energia liberada nessa reação, que é função da quantidade de portlandita presente.

As curvas das análises térmicas da série completa de ensaios realizados em todos os traços nas idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias podem ser vistos no Anexo B desse trabalho.

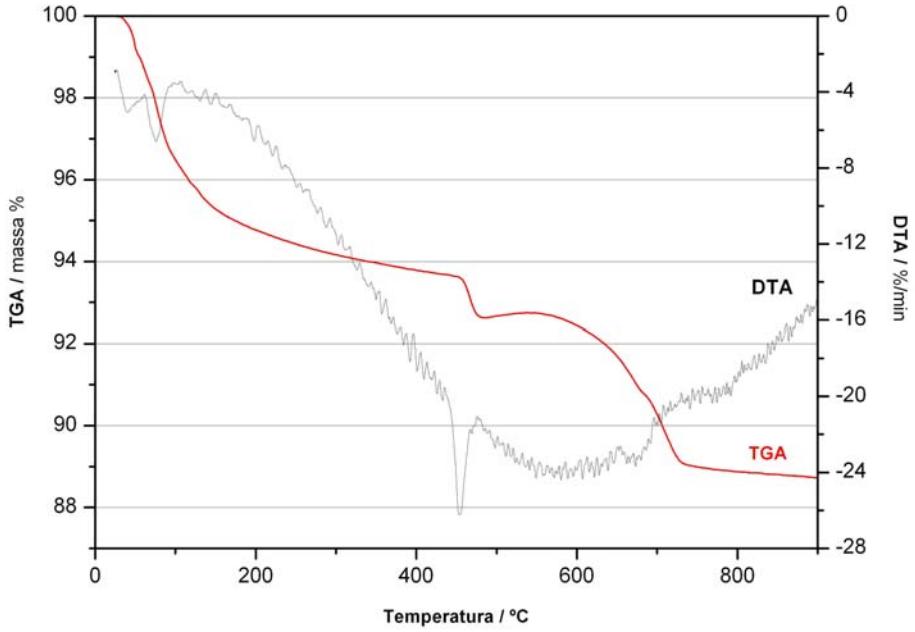


Figura 5.26 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 3 dias de idade.

A Figura 5.27 mostra o calor absorvido pela reação de desidratação da portlandita em função da idade, para todos os traços.

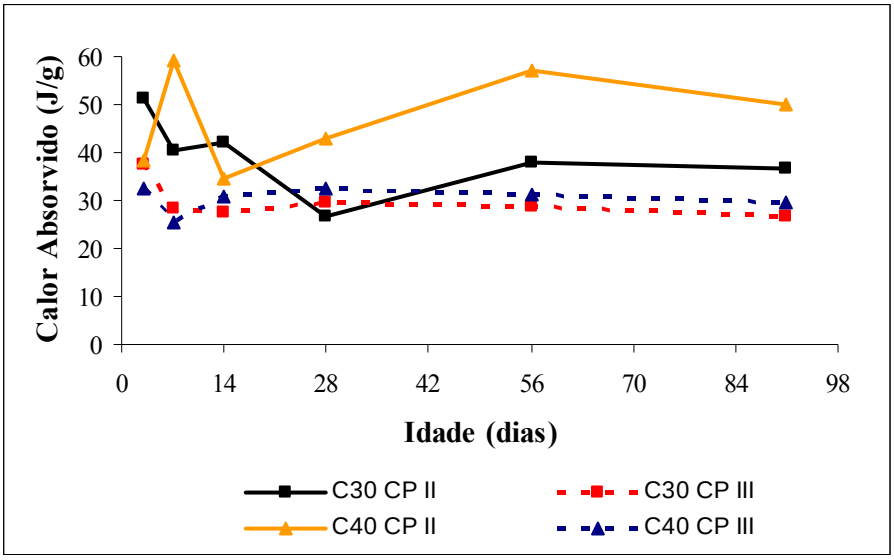


Figura 5.27 - Calor absorvido pela reação de desidratação da portlandita para todos os traços em função da idade.

Nota-se um comportamento semelhante para os traços que utilizaram o cimento CP III 32 como aglomerante. Esses apresentam menores teores de portlandita que os obtidos a partir dos traços que utilizaram o cimento CP II E 32. Além disso, é possível observar que a partir dos 28 dias o teor de portlandita das amostras ensaiadas que utilizavam o cimento CP III 32 apresentam leve queda até a idade de 91 dias. Já nos traços que utilizaram o CP II E 32, verifica-se um aumento dos teores até a idade de 56 dias, a partir de onde se percebe a redução de tais teores.

Os resultados apresentados na Figura 5.27 mostram-se coerentes com os obtidos por meio dos difratogramas e apresentados na Figura 5.25. As diferenças que podem ser observadas estão dentro das incertezas inerentes aos ensaios e a heterogeneidade característica do material analisado.

As Figuras 5.28 a 5.30 mostram as curvas de TG dos concretos das classes C30 e C40 fabricados com os cimentos CP II E 32 e CP III 32 para as idades de 3, 28 e 91 dias. Observa-se que a maior capacidade do material reter água livre está mais associada à classe de resistência do que ao tipo de cimento utilizado possivelmente em decorrência do maior consumo de cimento empregado na fabricação dos mesmos. Este resultado é um indício de que esses concretos possuem estruturas mais compactas. Os resultados de permeabilidade vistos na Figura 5.16 mostram que realmente os concretos da classe C40 apresentam graus de permeabilidade menores para todas as idades ensaiadas.

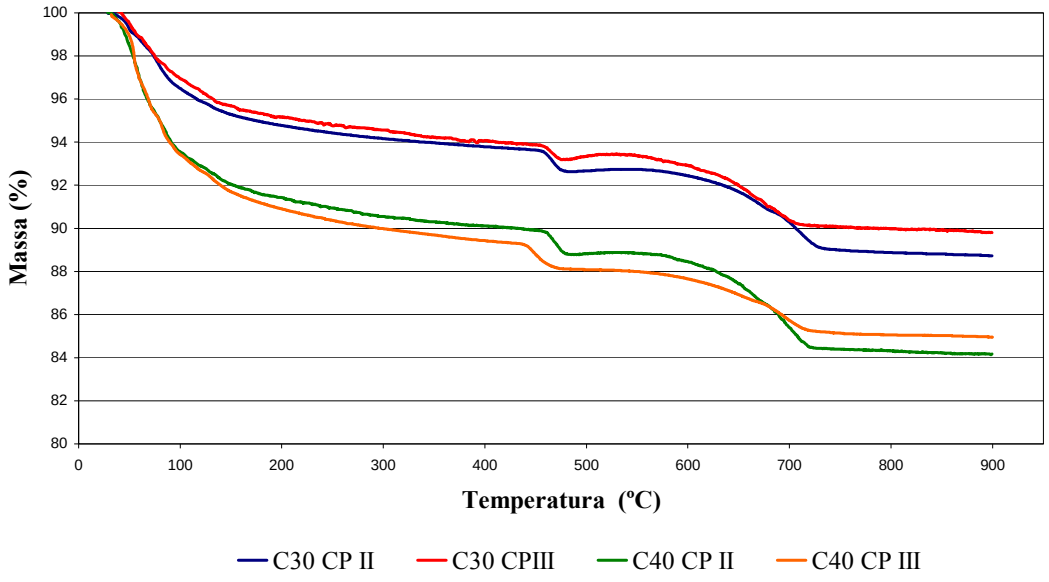


Figura 5.28 - Curvas de TG dos concretos das classes C30 e C40 aos 3 dias de idade.

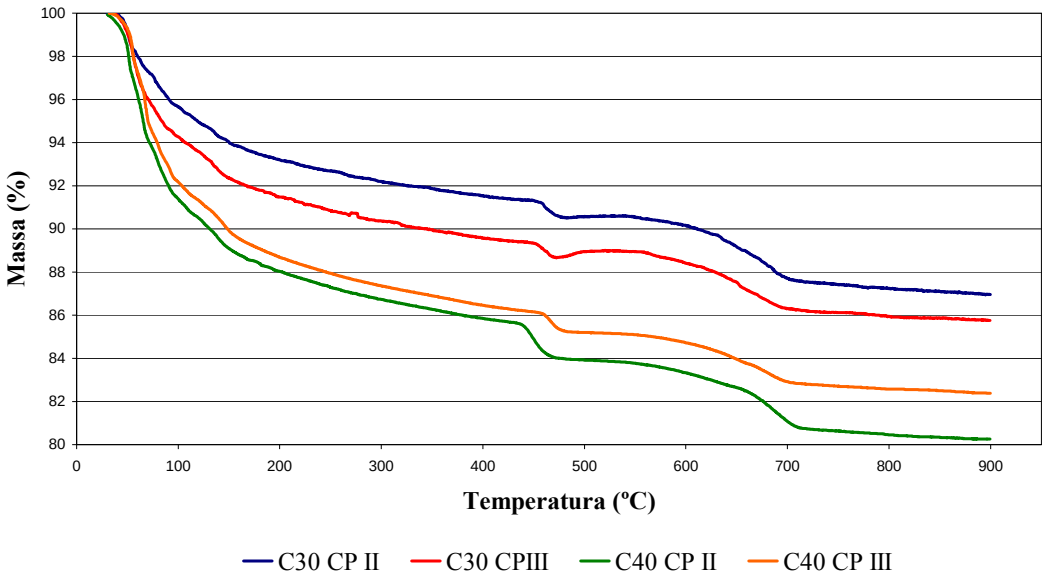


Figura 5.29 - Curvas de TG dos concretos das classes C30 e C40 aos 28 dias de idade.

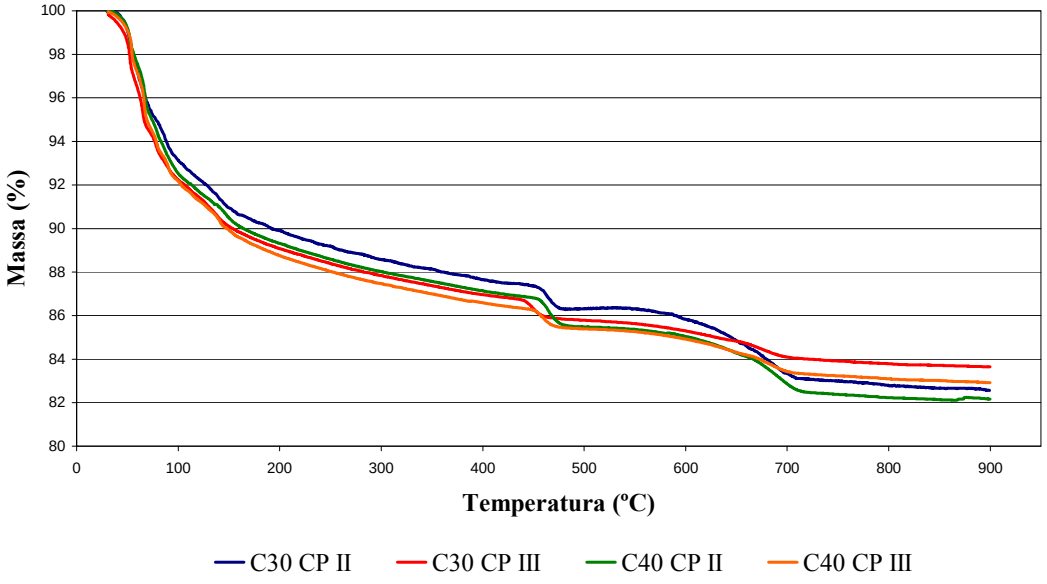


Figura 5.30 - Curvas de TG dos concretos das classes C30 e C40 aos 91 dias de idade.

As curvas de TG dos quatro traços analisados aos 91 dias de idade mostradas na Figura 5.30 se encontram praticamente sobrepostas e indicam uma grande capacidade de retenção de água livre. Provavelmente, isso ocorreu porque nessa idade boa parte das reações de hidratação dos cimentos já se processou favorecendo a redução do volume de poros do material, tornando-os consequentemente mais compactos.

Análise Por Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-6360LV acoplado a um espectrômetro dispersivo em energia (EDS), marca Thermonoran, modelo Quest.

Foram obtidas fotomicrografias para todos os traços em diversas idades, onde foi possível observar aspectos gerais da estrutura do concreto e da morfologia dos produtos de hidratação. Foram ainda realizadas análises por linescan na zona de transição que permitiram identificar os teores de silício e cálcio na mesma.

Observou-se maior ocorrência de grânulos de silicatos de cálcio hidratado C-S-H com diferentes morfologias e composições. A morfologia predominante foi a tipo III (LEA, 1970; JAWED *et al*, 1893) constituída por aglomerados de partículas, pequenos grãos equiaxiais formando flocos, como pode ser visto na Figura 5.31, ponto C3. Outra morfologia encontrada para o C-S-H é a de tipo II, que possui estrutura reticular, mostrada na Figura 5.31, ponto C2. Foram observadas estruturas mais compactas para idades mais avançadas conforme mostrado nas Figuras 5.32 a 5.34.

A relação CaO/SiO_2 (C/S) dos silicatos variou de 1 a 5, sendo que, em média, os valores mais elevados foram encontrados nos concretos utilizando CP II E 32. Tal constatação sugere que concretos fabricados com cimentos contento teores mais elevados de escória possuem menores reservas alcalinas, sendo mais suscetíveis à carbonatação. As análises realizadas por RIGO (1998) mostraram que a família de géis de C-S-H possui uma relação de C/S variando até 4,6, valores estes bem semelhantes aos aqui apresentados.

Os cristais de hidróxido de cálcio, portlandita, se apresentaram na forma de placas hexagonais, como pode ser visto na Figura 5.35, ponto P. Nas análises microscópicas não foi observada a presença do monossulfato.

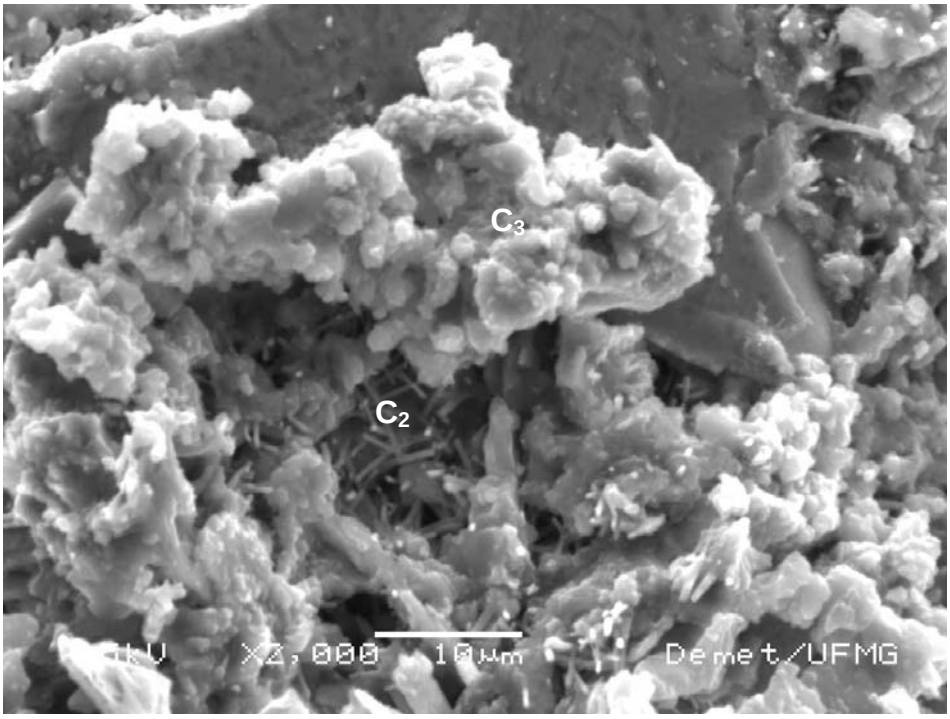


Figura 5.31 - Fotomicrografia da seção fraturada do concreto C40 CP II aos 7 dias de idade. C_2 indica o C-S-H com morfologia de tipo II, que possui estrutura reticular. C_3 indica a morfologia tipo III, que possui estrutura de pequenos grãos equiaxiais formando flocos, predominante em todas as amostras.

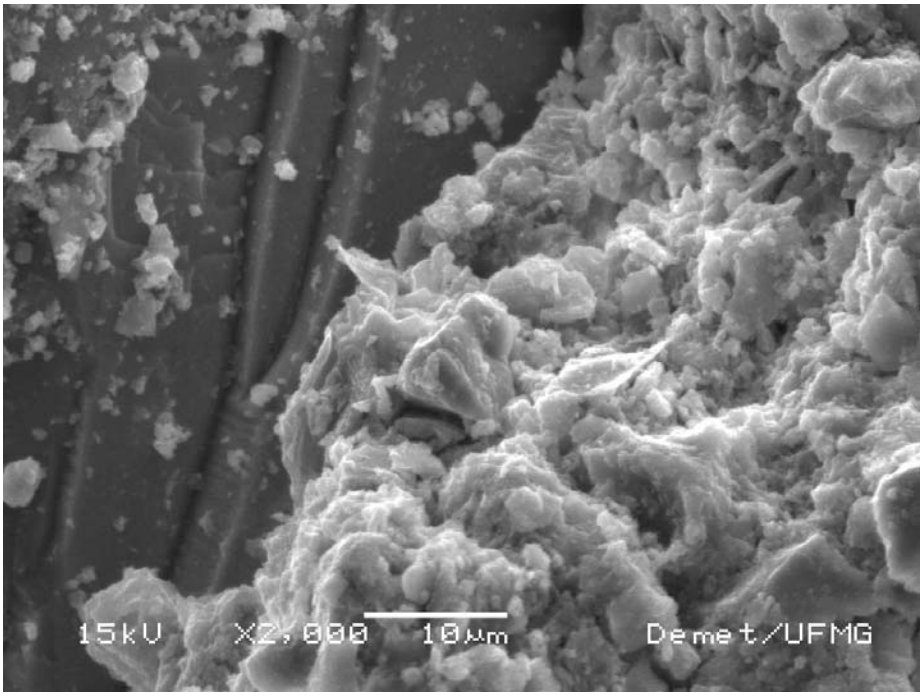


Figura 5.32 - Fotomicrografia da zona de transição do concreto C40 CP III aos 7 dias. Aumento 2000x.

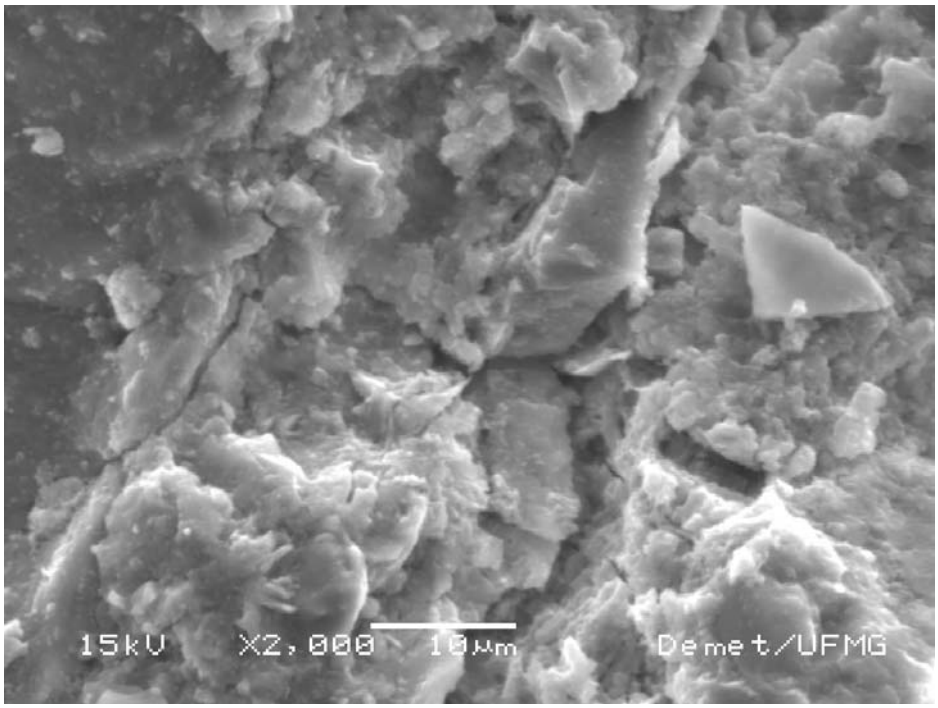


Figura 5.33 - Fotomicrografia da zona de transição do concreto C40 CP III aos 28 dias. Aumento 2000x.

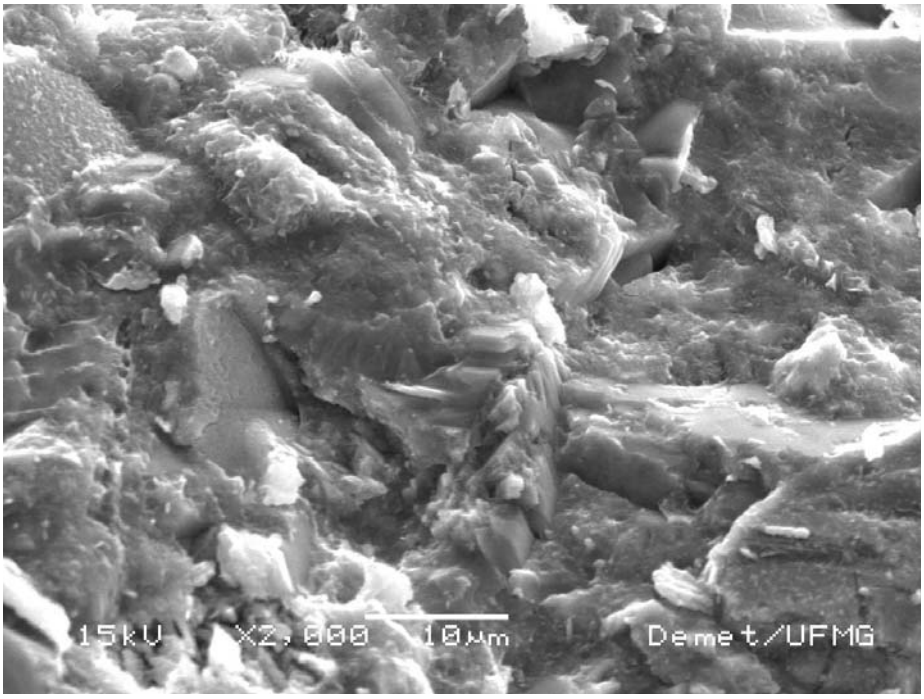


Figura 5.34 - Fotomicrografia da zona de transição do concreto C40 CP III aos 56 dias. Aumento 2000x.

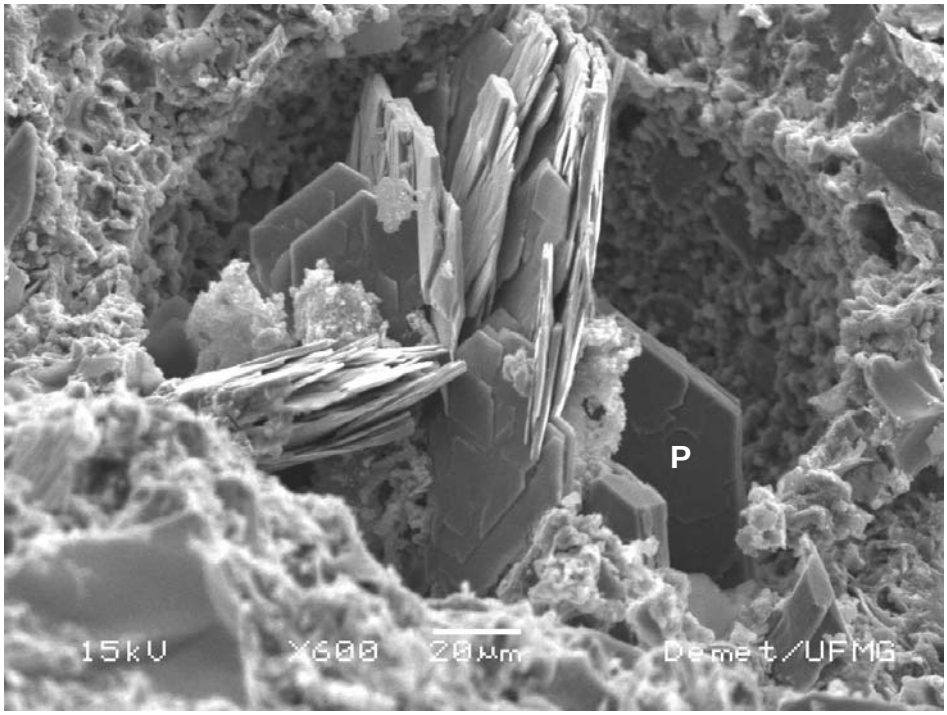


Figura 5.35 - Fotomicrografia da seção fraturada do concreto C40 CP III aos 7 dias de idade. O ponto P mostra um cristal hexagonal de portlandita pertencente a um grupo de cristais enédricos, dentro de um poro.

Em alguns pontos, foi observada a presença da etringita na forma acicular conforme mostrado na Figura 5.36.

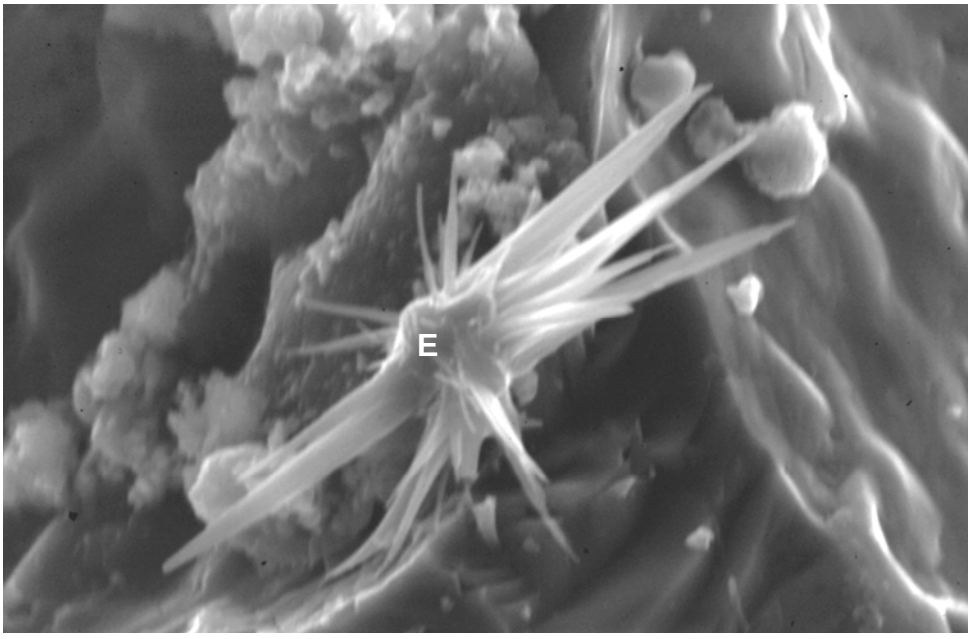


Figura 5.36 - Fotomicrografia da seção fraturada do concreto C30 CP II aos 28 dias de idade. O ponto E mostra um cristal de etringita, que se apresenta na forma acicular.

Fotomicrografias típicas da zona de transição entre o agregado (região A) e a argamassa são mostradas nas Figura 5.37 e 5.38 onde se observa a presença de fissuras.

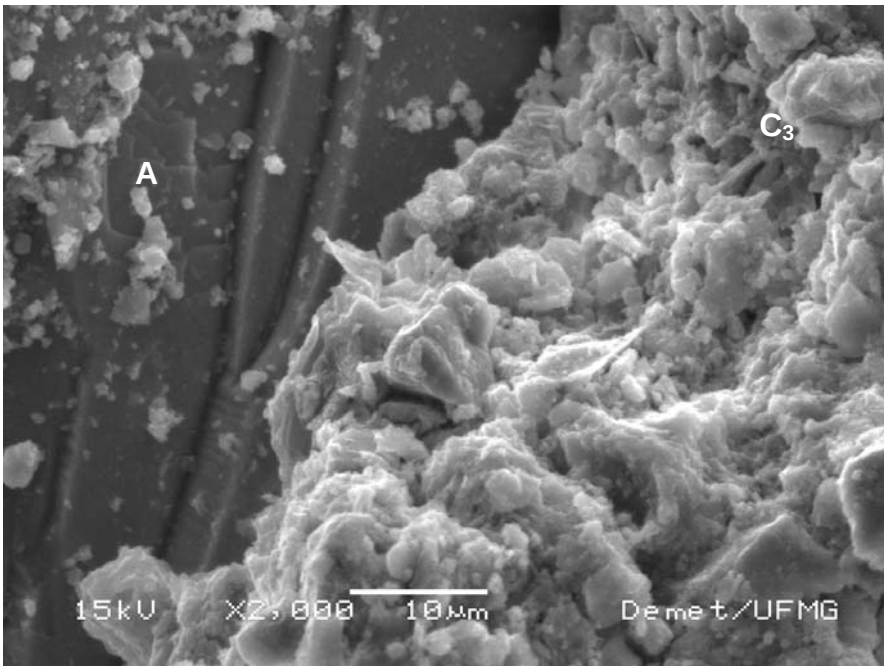


Figura 5.37 - Fotomicrografia da zona de transição do concreto C40 CP III aos 7 dias de idade. A região A indica o agregado e C_3 indica C-S-H com estrutura tipo III.

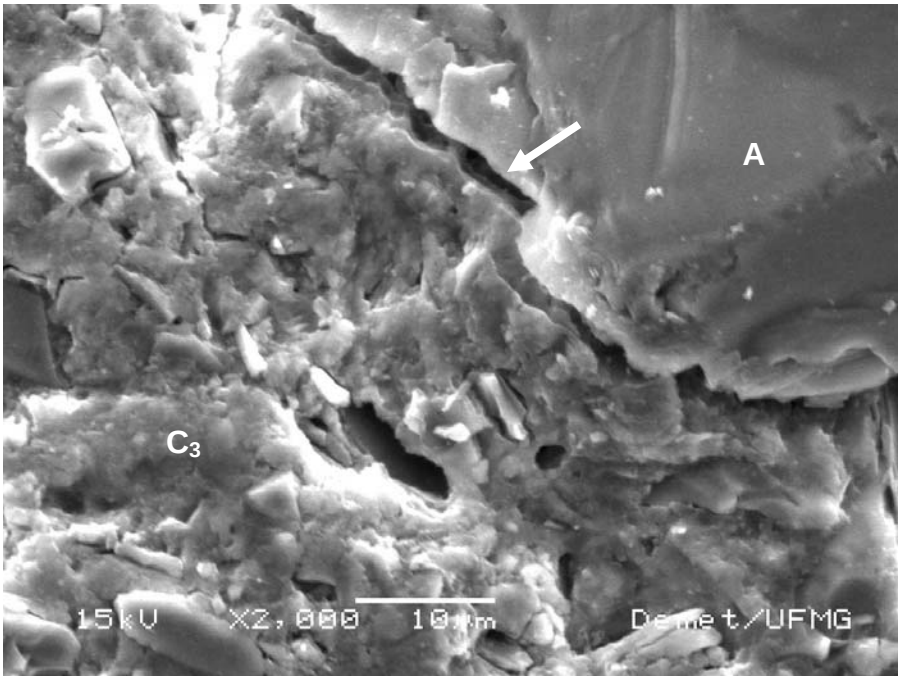


Figura 5.38 - Fotomicrografia da zona de transição do concreto C30 CP II aos 14 dias de idade. Destaque para a fissura observada na zona de transição.

A região da zona de transição apresenta predominância de C-S-H, entretanto o elevado teor de cálcio observado nas análises por *linescan* sugere a presença de portlandita. A análise por *linescan* fornece a variação do teor de elementos químicos predefinidos ao longo de uma linha traçada na região onde se deseja fazer as análises, como é mostrado na Figura 5.39.

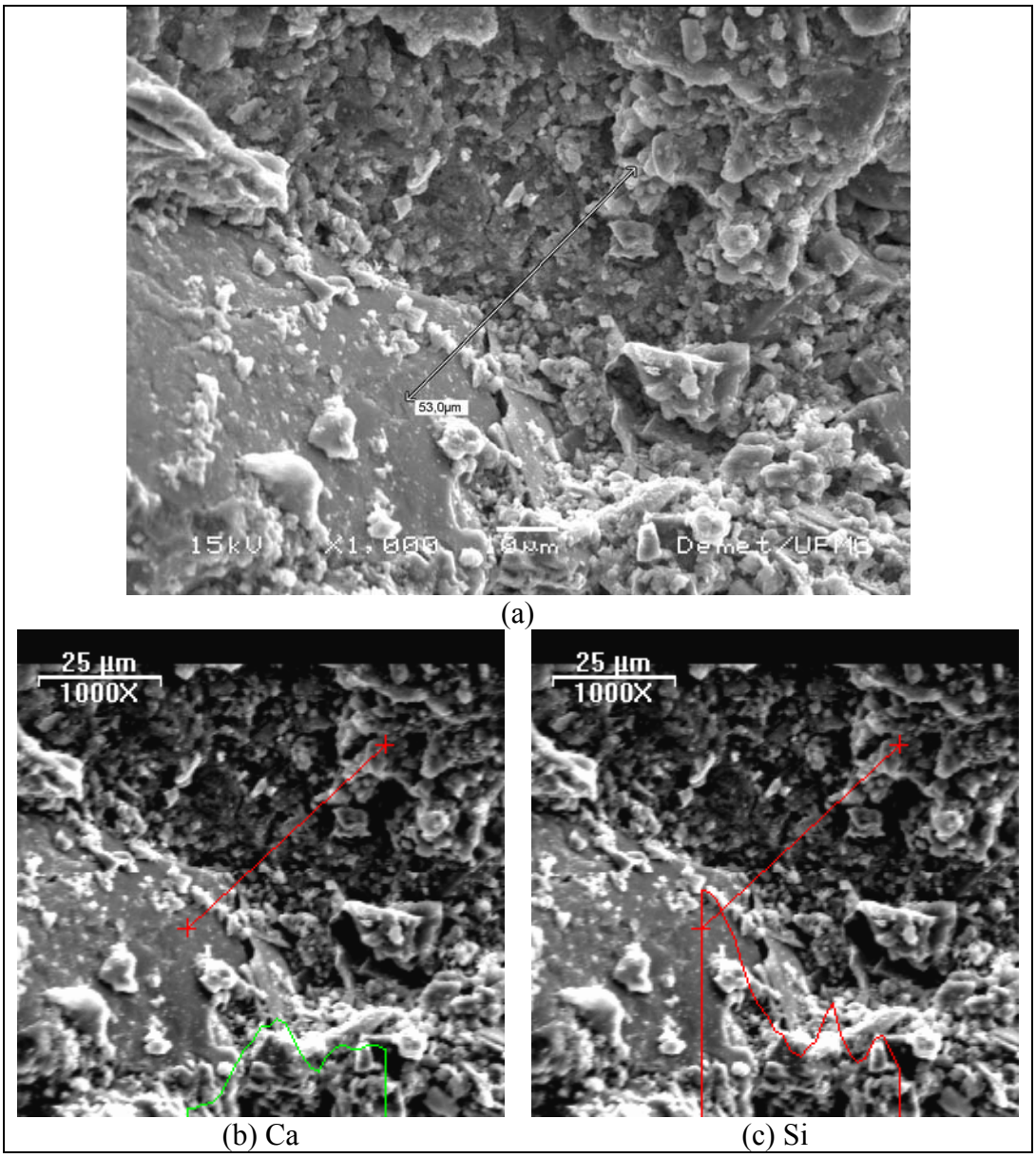


Figura 5.39 - Resultado da análise de composição química por *linescan*. (a) Foto-micrografia da zona de transição do concreto C30 CP III aos 14 dias de idade. (b) A linha verde representa a variação de cálcio ao da linha de 53 µm indicada em (a). (c) A linha vermelha representa a variação de silício ao longo da linha.

5.2.2 Caracterização e Análise da Estrutura de Vazios

Porosidade Total

A porosidade total das argamassas extraídas das matrizes dos concretos estudados pode ser determinada uma vez conhecida a densidade da fração sólida (ρ_s) obtida através do ensaio de picnometria com hélio e da densidade aparente (ρ_a) obtida através do ensaio de picnometria de mercúrio. Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 5.7 e nas Figuras 5.40 a 5.43.

Tabela 5.7 - Densidades das argamassas dos concretos obtidas por meio de ensaios de picnometria com hélio e mercúrio.

Idades	C30 CP II		C30 CP III		C40 CP II		C40 CP III	
	ρ_s (g/cm^3)	ρ_a (g/cm^3)	ρ_s (g/cm^3)	ρ_a (g/cm^3)	ρ_s (g/cm^3)	ρ_a (g/cm^3)	ρ_s (g/cm^3)	ρ_a (g/cm^3)
3	2,57	1,97	2,58	1,89	2,57	1,97	2,63	1,90
7	2,57	1,88	2,58	1,97	2,53	1,97	2,60	1,96
14	2,54	1,98	2,55	1,97	2,52	1,98	2,59	1,94
28	2,54	1,99	2,52	2,12	2,43	2,08	2,49	2,04
56	2,52	2,09	2,45	2,11	2,43	2,10	2,48	2,02
91	2,41	2,03	2,44	2,16	2,43	2,06	2,44	2,23

Obs.: Obs.: (*) Erro relativo médio de 1%.

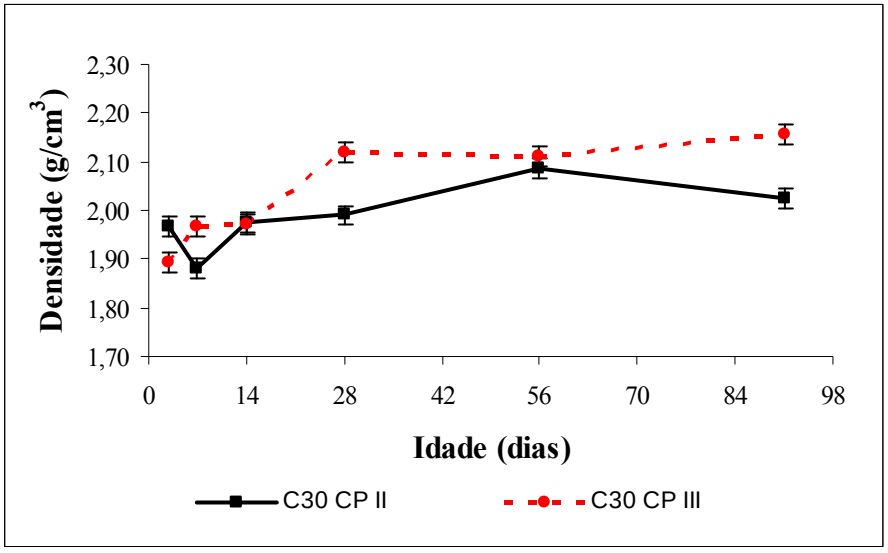


Figura 5.40 - Densidade aparente (ρ_a) das argamassas extraídas dos concretos da classe C30.

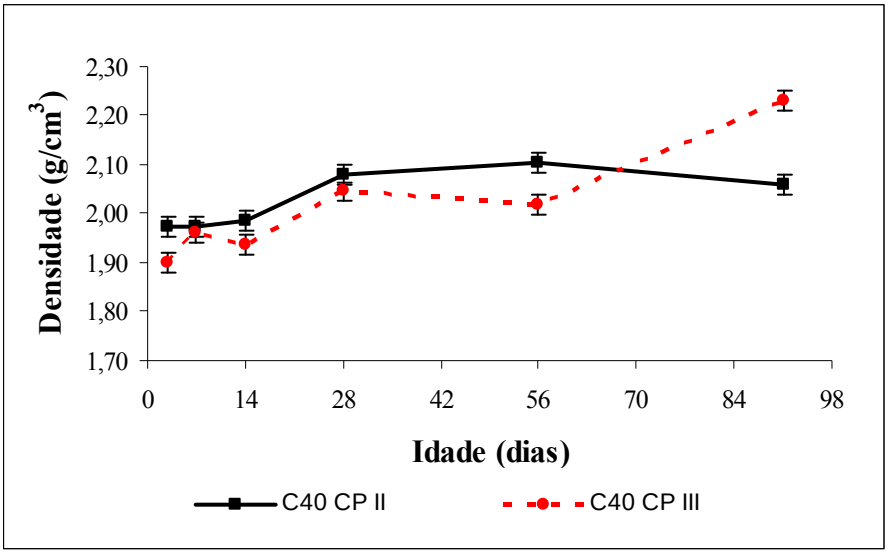


Figura 5.41 - Densidade aparente (ρ_a) das argamassas extraídas dos concretos da classe C40.

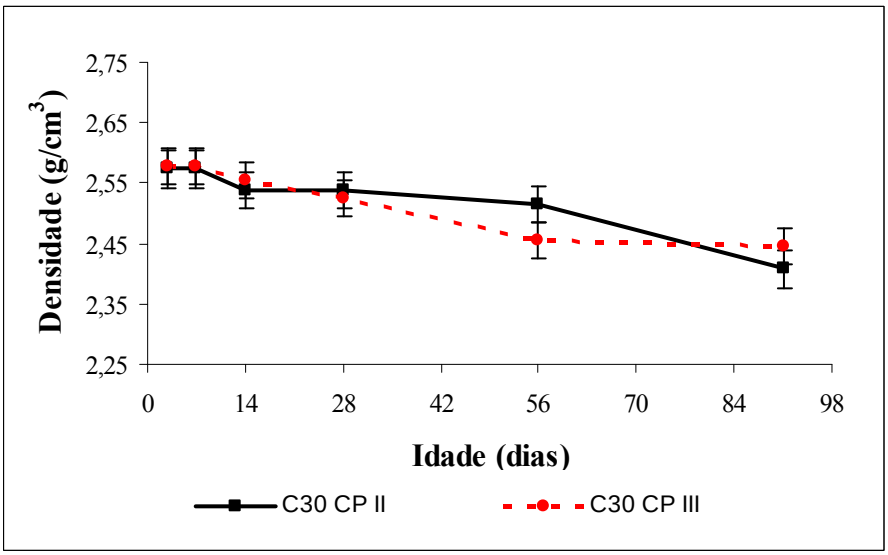


Figura 5.42 - Densidade da fração sólida (ρ_s) das argamassas extraídas dos concretos da classe C30.

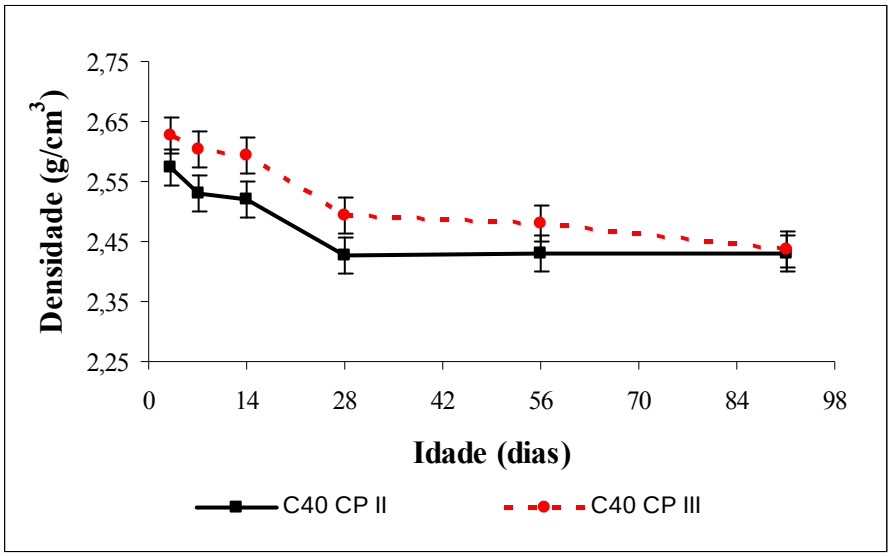


Figura 5.43 - Densidade da fração sólida (ρ_s) das argamassas extraídas dos concretos da classe C40.

As variações observadas nas densidades acontecem predominantemente até a idade de 28 dias, onde as reações de hidratação dos cimentos ocorrem com maior intensidade. As densidades aparentes vistas nas Figuras 5.40 e 5.41 apresentam uma tendência de crescimento uma vez que o volume total de poros tende a diminuir formando uma estrutura interna mais compacta sendo capaz de reter uma maior quantidade de água livre. Devemos estar atentos para o fato de que os resultados apresentados não foram obtidos a partir de um mesmo corpo-de-prova analisado ao longo do tempo e sim a partir de diversos corpos-de-prova da mesma classe de resistência, mantidos submersos em água até a idade indicada e extraídos após o ensaio de compressão axial dos mesmos.

Por outro lado a densidade da fração sólida tende a diminuir conforme mostrado nas Figuras 5.42 e 5.43, uma vez que os produtos hidratados do cimento são menos densos que os de sua fase anidra. Segundo DIAMOND (1989) e RAYMENT (1982), 1 cm^3 de cimento produz aproximadamente 2 cm^3 de produtos hidratados.

Os valores da densidade aparente média dos corpos-de-prova de concreto (10 x 20) cm apresentados na Tabela 5.5 encontram-se entre os valores da densidade da fração sólida (ρ_s) obtida através do ensaio de picnometria com hélio e da densidade aparente (ρ_a)

obtida através do ensaio de picnometria de mercúrio apresentados na Tabela 5.7 conforme pode ser visto na Figura 5.44.

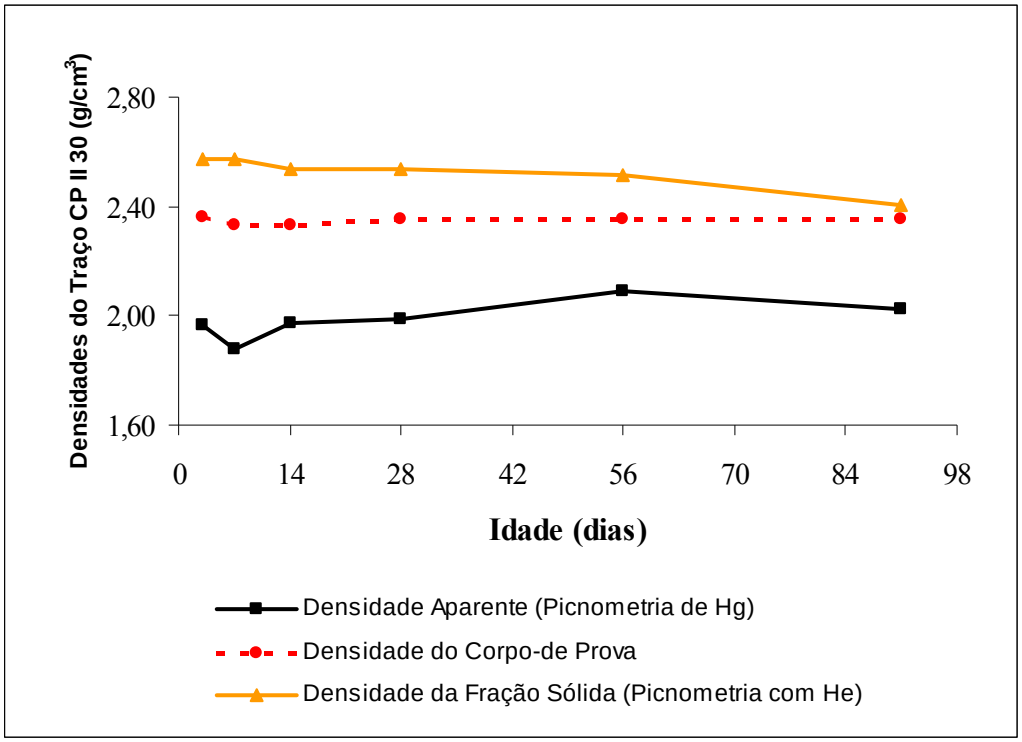


Figura 5.44 - Comparativo da densidade da fração sólida (ρ_s) e da densidade aparente (ρ_a) da argamassa e da densidade aparente dos corpos-de-prova do traço C30 CP II.

Observa-se que com o avanço da idade do concreto os valores da densidade da fração sólida da argamassa e da densidade aparente dos corpos-de-prova se aproximam. Aos 3 dias de idade a diferença é de aproximadamente 9% chegando a algo em torno de 2% aos 91 dias.

A porosidade total (P_T) pode então ser determinada a partir da expressão 5.7 apresentada a seguir.

$$P_T = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}\right).100 \qquad (5.7)$$

Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 5.8 e na Figura 5.45.

Tabela 5.8 - Porosidade total nas argamassas dos concretos analisados.

Traço	Classe de Resistência	Porosidade Total (%)*					
		3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	23,57	26,90	22,14	21,57	17,02	15,84
C 30 CP III	C 30	26,62	23,74	22,81	16,11	14,04	11,72
C 40 CP II	C 40	23,39	21,94	21,25	15,10	13,48	14,13
C 40 CP III	C 40	27,72	24,75	25,33	18,00	18,53	8,44

Obs.: (*) Erro relativo médio de 2%.

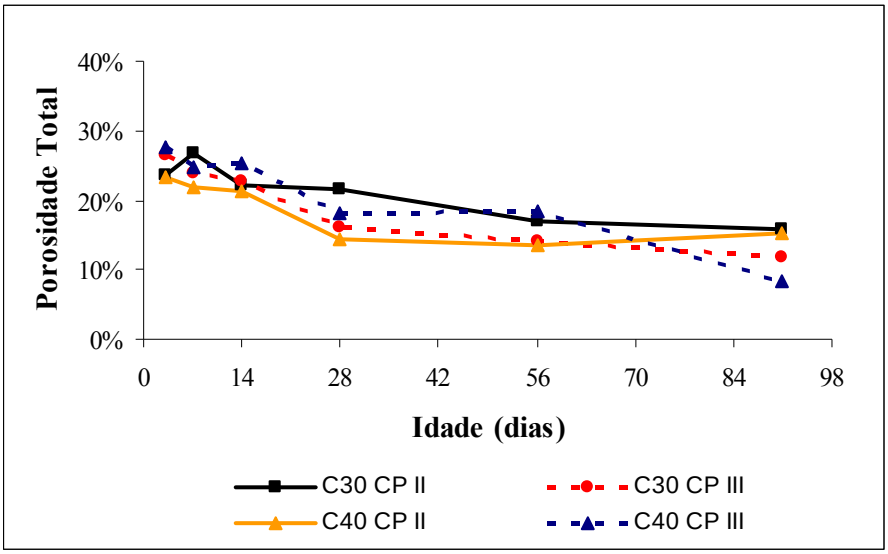


Figura 5.45 - Porosidade total das argamassas extraídas dos concretos das classes C30 e C40.

Os resultados obtidos indicam uma redução ao longo do tempo do volume total de poros nas argamassas extraídas dos concretos ensaiados. Aos 3 dias temos em média 25% de porosidade contra 12% aos 91 dias.

Esses resultados estão em conformidade com os obtidos a partir das curvas de TG apresentadas nas Figuras 5.28 a 5.30. Verifica-se a formação de estruturas mais compactas ao longo do tempo. As análises de TG, porém permitem diferenciar o comportamento dos concretos fabricados com fatores água/aglomerante diferentes; já nas curvas obtidas para as porosidades totais não se observa distinção em função do tipo de cimento utilizado e nem mesmo do fator água/aglomerante. Todas as curvas mostradas na Figura 5.45 apresentam comportamento semelhante.

Mesmo com a redução do volume de poros os concretos da classe C30 se mostraram mais permeáveis conforme indicado na Figura 5.16. Essa constatação sugere que haja uma maior conectividade entre os poros desse material podendo estar acompanhado de uma zona de transição menos densa.

Porosidade Aberta

A porosidade aberta (P_A) das argamassas extraídas das matrizes dos concretos estudados foi considerada neste trabalho como sendo aquela medida pela porosimetria de mercúrio conforme adotado em outros trabalhos (DIAMOND, 1989; RIGO, 1998). Essa técnica permite caracterizar o material fornecendo a sua distribuição de poros tipicamente em torno de 0,1 μm a 100 μm. Poros menores que 0,1 μm não foram computados no volume total de poros abertos apresentado na Tabela 5.9 e na Figura 5.46.

Tabela 5.9 - Percentual de poros abertos nas argamassas dos concretos analisados.

Traço	Classe de Resistência	Poros Abertos (%)*					
		3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	11,86	14,48	10,61	10,13	10,10	10,13
C 30 CP III	C 30	11,16	15,16	14,26	11,70	11,10	10,48
C 40 CP II	C 40	11,29	14,19	13,08	12,19	9,64	9,88
C 40 CP III	C 40	10,32	14,27	12,08	10,81	9,94	7,92

Obs.: (*) Erro relativo médio de 1%.

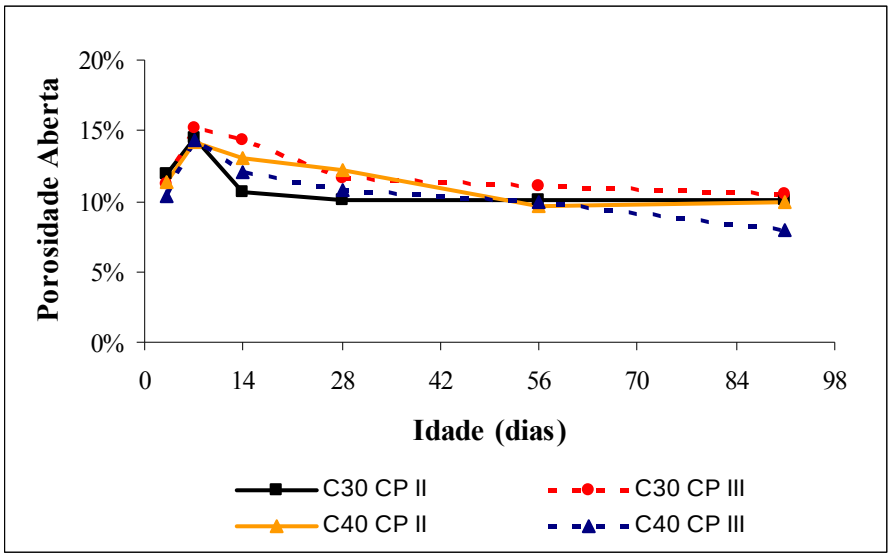


Figura 5.46 - Porosidade aberta das argamassas extraídas dos concretos das classes C30 e C40.

Todos os traços, independentemente da classe de resistência ou do tipo de cimento utilizado, apresentaram um comportamento bastante semelhante. A porosidade média aos 3 dias de idade foi de 11%, aumentando para 14% aos sete dias e chegando a aproximadamente 9% aos 91 dias.

Porosidade Fechada

A diferença entre a porosidade total (P_T), calculada pela expressão 5.7 e apresentada na Tabela 5.8, a porosidade aberta (P_A), obtida por meio da porosimetria de mercúrio e apresentada na Tabela 5.9, foi chamada de porosidade fechada (P_F), significando que o mercúrio não teve acesso a esses vazios. A Tabela 5.10 e a Figura 5.47 mostram os resultados obtidos.

Tabela 5.10 - Percentual de poros fechados nas argamassas dos concretos analisados.

Traço	Classe de Resistência	Poros Fechados (%)*					
		3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	11,71	12,42	11,53	11,44	6,92	5,71
C 30 CP III	C 30	15,46	8,58	8,55	4,41	2,94	1,24
C 40 CP II	C 40	12,10	7,75	8,17	2,91	3,84	4,25
C 40 CP III	C 40	17,40	10,48	13,25	7,19	8,59	0,52

Obs.: (*) Erro relativo médio de 2%.

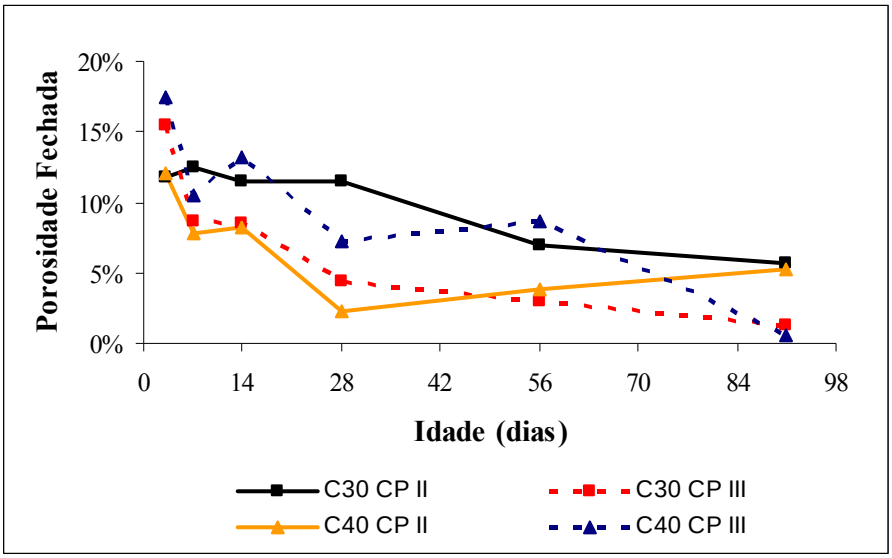


Figura 5.47 - Porosidade fechada das argamassas extraídas dos concretos das classes C30 e C40.

Novamente se verifica uma tendência clara de redução da porosidade do material. Na idade de 91 dias as menores porosidades fechadas foram observadas nas argamassas extraídas dos concretos fabricados com os cimentos do tipo CP III fabricados com as maiores adições de escória de alto-forno.

O fato do concreto C30 CP III apresentar um coeficiente de permeabilidade maior que o concreto C40 CP III, conforme visto na Figura 5.16, mesmo tendo um volume de poros semelhante nos leva a supor que o mesmo possui possivelmente uma maior na conectividade entre os poros e uma menor densificação na zona de transição.

Diâmetro Médio dos Poros –

O diâmetro médio dos poros das argamassas extraídas das matrizes dos concretos estudados foi medido através do emprego de duas técnicas. A porosimetria de mercúrio permitiu caracterizar o material fornecendo a sua distribuição de poros na faixa de 0,1 μm a 100 μm. O diâmetro médio dos poros foi obtido através da relação $D = \frac{4V}{A}$. Os resultados experimentais são apresentados nas Tabelas 5.11 a 5.13 e nas Figuras 5.48 a 50. Os poros menores que 0,1 μm foram medidos a partir de ensaios de adsorção de nitrogênio e os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 5.14 a 5.16 e nas Figuras 5.51 a 5.53.

Tabela 5.11 - Volume total de mercúrio introduzido nas argamassas dos concretos analisados obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio.

Traço	Classe de Resistência	Volume Total de Mercúrio Introduzido (cm^3/g)*					
		3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	0,0572	0,0699	0,0517	0,0525	0,0487	0,0495
C 30 CP III	C 30	0,0551	0,0742	0,0727	0,0526	0,0508	0,0518
C 40 CP II	C 40	0,0566	0,0722	0,0711	0,0679	0,0478	0,0490
C 40 CP III	C 40	0,0515	0,0573	0,0619	0,0543	0,0495	0,0388

Obs.: (*) Erro relativo médio de 1%.

Tabela 5.12 - Área total de poros nas argamassas dos concretos analisados obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio.

Traço	Classe de Resistência	Área Total de Poros (m^2/g)*					
		3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	4,060	3,637	3,987	13,414	15,231	13,187
C 30 CP III	C 30	2,153	4,787	9,926	10,113	13,867	16,710
C 40 CP II	C 40	4,127	5,988	7,960	11,258	13,251	13,497
C 40 CP III	C 40	3,452	3,543	9,088	14,020	16,988	14,371

Obs.: (*) Erro relativo médio de 1%.

Tabela 5.13 - Diâmetro médio dos poros nas argamassas dos concretos analisados obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio.

Traço	Classe de Resistência	Diâmetro Médio dos Poros - 4V/A (µm)*					
		3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	0,0564	0,0768	0,0519	0,0157	0,0128	0,0150
C 30 CP III	C 30	0,1024	0,0620	0,0293	0,0208	0,0319	0,0124
C 40 CP II	C 40	0,0549	0,0482	0,0357	0,0241	0,0144	0,0145
C 40 CP III	C 40	0,0596	0,0647	0,0272	0,0155	0,0117	0,0108

Obs.: (*) Erro relativo médio de 2%.

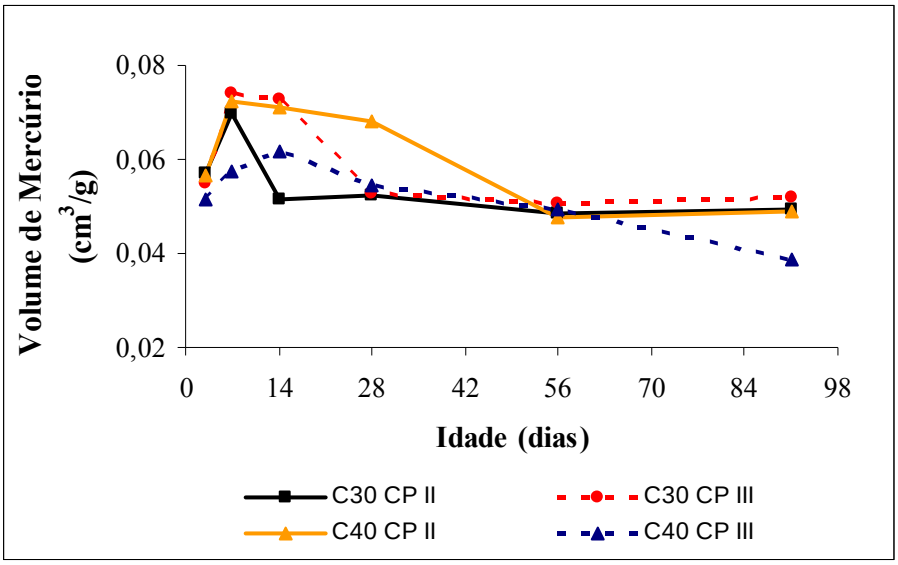


Figura 5.48 – Volume de mercúrio introduzido nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio.

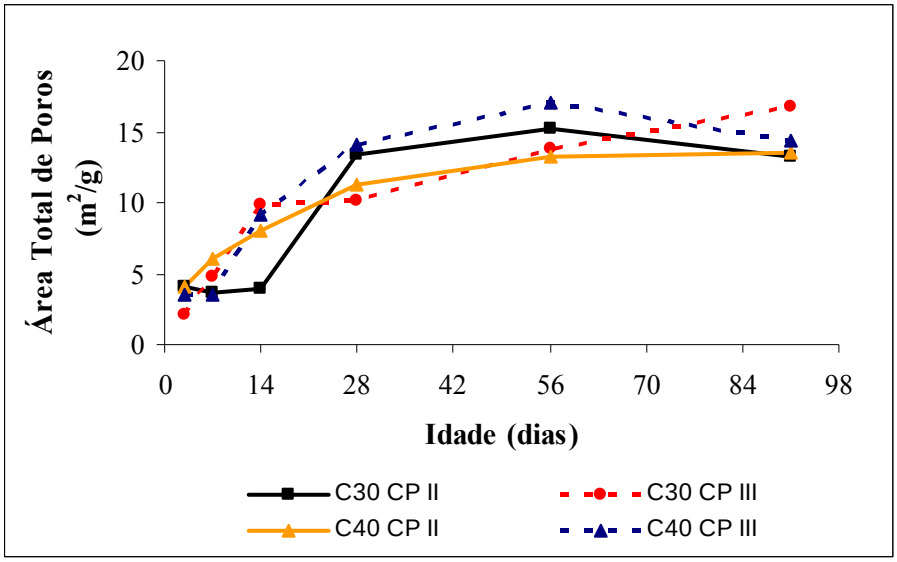


Figura 5.49 – Área total de poros nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio.

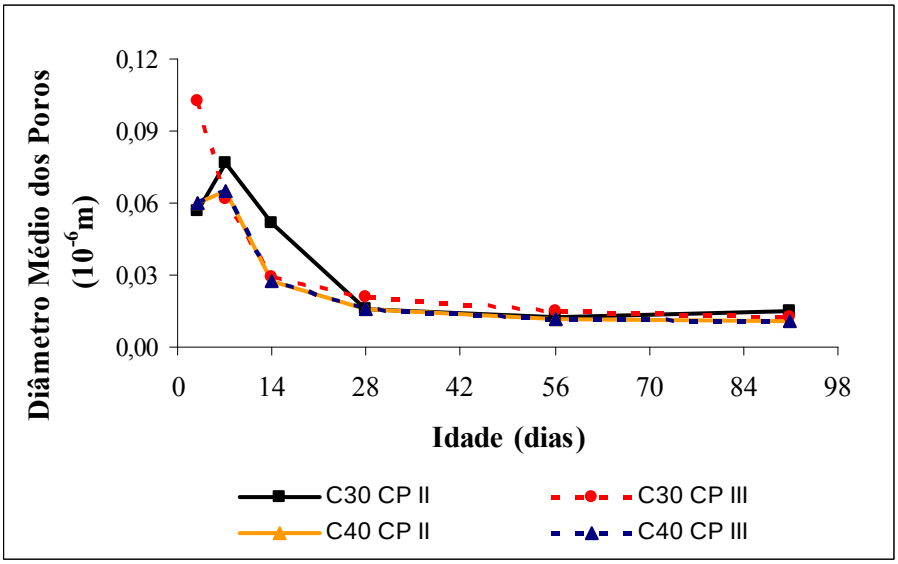


Figura 5.50 - Diâmetro médio dos poros nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de porosimetria de mercúrio.

Observa-se uma redução do volume de mercúrio introduzido na estrutura de vazios do material acompanhado de um aumento da área total de poros, acarretando numa redução média no diâmetro dos poros maiores que 0,1 μm dos 3 dias até os 28 dias de cerca de

66%. Através dos resultados obtidos não é possível observar variações de padrões de comportamento entre os concretos em função da variação da classe de resistência ou do tipo de cimento utilizado. A técnica utilizada não foi capaz de apresentar as explicações das diferenças observadas nos ensaios macroestruturais realizados.

Tabela 5.14 - Variação volume total dos poros em função da idade dos concretos analisados obtido por meio de ensaios de adsorção de nitrogênio.

Traço	Classe de Resistência	Volume Total (cm^3/g)*					
		3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	0,04770	0,06021	0,05305	0,05302	0,05643	0,06135
C 30 CP III	C 30	0,04556	0,05141	0,03961	0,06020	0,06597	0,06250
C 40 CP II	C 40	0,07518	0,06349	0,05724	0,06374	0,06608	0,05394
C 40 CP III	C 40	0,08732	0,09174	0,09025	0,07994	0,05202	0,06325

Obs.: (*) Erro relativo médio de 5%.

Tabela 5.15 - Multipoint BET. Variação da área superficial específica dos poros em função da idade dos concretos analisados.

Traço	Classe de Resistência	Área Superficial Específica (m^2/g)*					
		3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	12,51	16,91	22,08	20,00	18,10	26,93
C 30 CP III	C 30	18,86	21,11	11,18	20,66	27,68	26,34
C 40 CP II	C 40	29,76	28,79	25,25	30,73	33,37	25,14
C 40 CP III	C 40	35,55	39,36	40,77	31,10	23,40	28,80

Obs.: (*) Erro relativo médio de 3%.

Tabela 5.16 - Variação do diâmetro médio dos poros em função da idade dos concretos analisados obtido por meio de ensaios de adsorção de nitrogênio.

Traço	Classe de Resistência	Diâmetro Médio (nm)*					
		3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	56 dias	91 dias
C 30 CP II	C 30	15,25	14,24	9,608	10,61	12,47	9,112
C 30 CP III	C 30	9,665	9,747	13,35	10,85	9,532	9,491
C 40 CP II	C 40	10,10	8,820	9,069	8,296	7,921	8,582
C 40 CP III	C 40	9,824	9,323	8,855	10,28	8,893	8,785

Obs.: (*) Erro relativo médio de 4%.

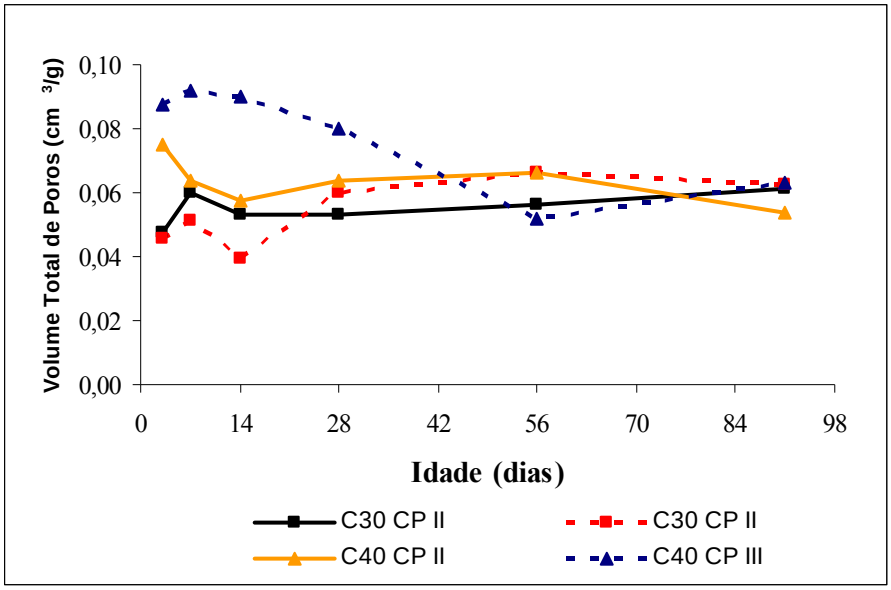


Figura 5.51 - Volume total de poros nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de adsorção de nitrogênio.

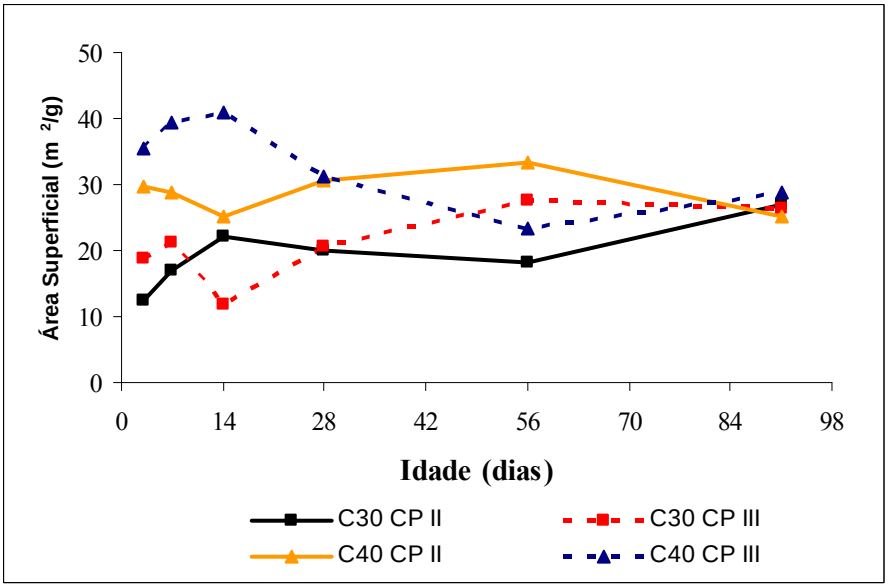


Figura 5.52 - Área superficial dos poros nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de adsorção de nitrogênio.

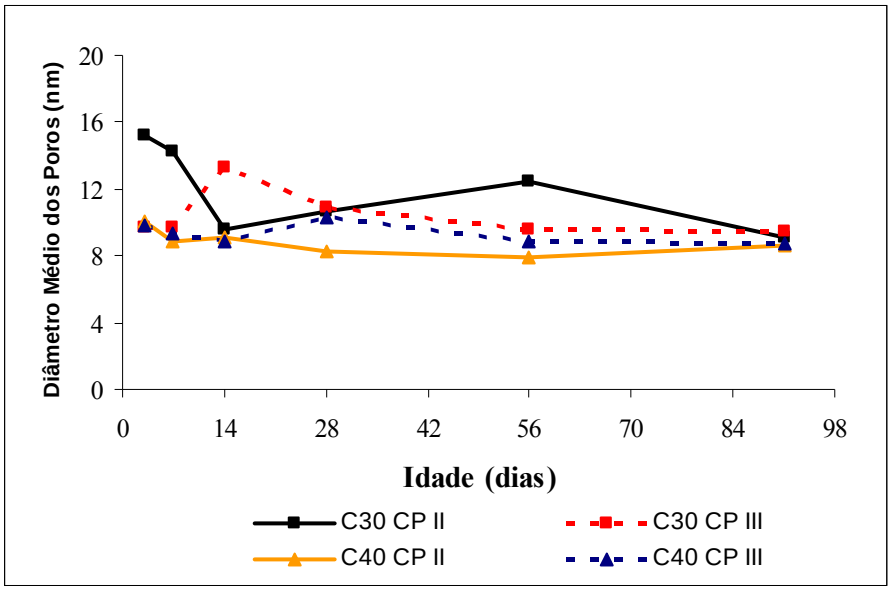


Figura 5.52 - Diâmetro médio dos poros nas argamassas dos concretos analisados das classes C30 e C40 obtidos por meio de ensaios de adsorção de nitrogênio.

Os poros menores que 0,1 µm apresentaram variações muito menores que os obtidos nos ensaios de porosimetria de mercúrio. Dos 3 dias aos 91 dias verifica-se uma redução em seu diâmetro da ordem de 9%. Os padrões de variação do volume, da área e do diâmetro de poros não são capazes de distinguir o efeito da classe de resistência e do tipo de cimento utilizado nas variações macroestruturais observadas.

6

CONCLUSÕES

O presente trabalho pretendeu caracterizar e analisar a macro e microestrutura de concretos dosados com cimentos Portland contendo adições de escórias de alto-forno. Concretos das classes de resistência à compressão de 30 MPa e 40 MPa dosados com os cimentos CP II E 32 e CP III 32 foram fabricados e avaliados. A análise da microestrutura foi feita em diferentes idades durante o período de hidratação do cimento, através de ensaios de difração de raios X, análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura, picnometrias, porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. O módulo de deformação estático secante, a resistência à compressão e a permeabilidade à água, realizados em datas coincidentes com os ensaios da microestrutura, foram as propriedades avaliadas para verificação do comportamento mecânico e da durabilidade do concreto. Os resultados obtidos descreveram quantitativamente as propriedades macroestruturais e qualitativamente as propriedades microestruturais mostrando as potencialidades e limitações das técnicas utilizadas.A seguir serão apresentadas as principais conclusões obtidas.

Com relação aos materiais utilizados pode-se concluir que:

1. Observou-se que o agregado miúdo utilizado possui teor de material pulverulento de 14,8%, superando os limites estabelecidos pela NBR 7211:2005. A análise mineralógica da fração fina, não indica a presença de fases mineralógicas capazes de interferir de forma inadequada nas propriedades do concreto. Os traços de concreto dosados com tal material, não requereram consumo excessivo de água, nem apresentaram problemas de exsudação.

2. Os ensaios de análises químicas realizados no clínquer Portland utilizado na fabricação dos cimentos indicaram a presença de aproximadamente 61% de C_3S, 14% de C_2S, 7%% de C_3A e 14% de C_4AF. Os estudos qualitativos obtidos dos ensaios de difração de raios X confirmam a presença predominante de C_3S (alita).

3. Verificou-se uma diferença muito grande na composição mineralógica das escórias. A escoria denominada como tipo 1 apresentou um composição amorfa e uma composição química em concordância com as normas técnicas. Já a escória tipo 2 apresentou uma estrutura mais cristalina sugerindo uma possível menor reatividade quando adicionada ao cimento. Verificou-se que a composição química da escória tipo 2 não atende a especificação estabelecida na NBR 5735:1991.

4. Verificou-se que os corpos-de-prova de argamassa fabricados com os cimentos do tipo CP II E 32 apresentaram ganhos de resistência à compressão nas primeiras idades superiores aos daqueles fabricados com os cimentos CP III 32. Tais resultados indicam que maiores adições de escória retardam os ganhos de resistência. Observou-se também que a superfície específica Blaine dos cimentos CP II foram superiores às dos cimentos CP III o que aumenta a reatividade dos mesmos. Aos 28 dias todos os corpos-de-prova apresentaram resistências superiores aos 32 MPa exigidos por norma para a classe de resistência a que pertencem.

5. O cimento CP III 32 utilizado no traço C40 CP III foi o que apresentou menor resistência à compressão aos 28 dias mesmo tendo uma superfície específica Blaine maior que o CP III 32 utilizado no traço C30 CP III. O teor mais alto de escória do tipo 2, menos amorfa e consequentemente menos reativa, presente em tal cimento, pode ser a principal causa desse fato.

Com relação aos concretos estudados pode-se concluir que:

6. Analisando a evolução ao longo do tempo da resistência à compressão para os traços fabricados com os cimentos CP II E-32 e CP III 32, respectivamente, pode-se concluir que as resistências almejadas, para a idade de 28 dias, foram alcançadas em todos os casos. Verifica-se também que nas idades até 56 dias, os valores de resistência obtidos com o cimento CP II E 32 não foram superados pelos obtidos com o cimento CP III 32 para uma mesma classe de resistência de concreto. Aos 91 dias de idade este fato se inverte: as resistências dos concretos produzidos com cimento CP III 32 foram maiores em relação aos fabricados com cimento CP II E 32.

7. Analisando a evolução ao longo do tempo do módulo de elasticidade secante para os traços fabricados com os cimentos CP II E-32 e CP III 32, verifica-se que nas idades até 14 dias, os valores obtidos com o cimento CP II E 32 tendem a se manter superiores aos obtidos pelo cimento CP III 32 para uma mesma classe de resistência de concreto. A partir desta idade este fato se inverte: os módulos de elasticidade dos concretos produzidos com cimento CP III 32 foram maiores em relação aos fabricados com cimento CP II E 32.

8. Pôde-se observar por meio dos ensaios realizados que a influência da adição de escória de alto-forno em teores mais elevados no cimento retarda mais o ganho de resistência do que o do módulo de elasticidade nos concretos.

9. Pôde-se observar por meio dos resultados de resistência à compressão e módulo de elasticidade apresentados que o Cimento CP III 32 fabricado com a escória menos amorfa utilizado no traço C40 CP III apesar de ter apresentado menor resistência à compressão segundo a NBR 7215:1996, não comprometeu essas propriedades mecânicas de tal do concreto.

10. Os resultados obtidos para os módulos de elasticidade estático secante indicam crer que a expressão proposta pela NBR 6118:2003 para avaliação deste módulo em função da resistência à compressão superestima os valores medidos. Tais análises levam a questionar o uso da expressão proposta pela NBR 6118:2003 para a obtenção do módulo de elasticidade em função da resistência à compressão na fase de projeto. Os resultados obtidos pelo uso da mesma fornecem valores de rigidez do material maiores do que os medidos nestes ensaios.

11. Entre os concretos de mesma resistência à compressão almejada (C 40), pode-se observar que o fabricado com cimento CP III 32 apresentou coeficiente de permeabilidade significativamente menor em todas as idades investigadas. Este fato revela que um maior percentual de escória proporcionou uma matriz mais densa e consequentemente mais impermeável.

12. Não ocorreu nenhuma alteração significativa no padrão dos difratogramas em decorrência dos diferentes teores de escória adicionados, conforme indicado na Tabela 4.5. Tal constatação confirma mais uma vez a viabilidade da substituição do clínquer de cimento Portland pela escória de alto-forno, pois a expressiva reatividade apresentada a qualifica como um aditivo de alta qualidade para os fins propostos.

13. A presença de alita (C_3S) e de belita (C_2S) em todos os ensaios de difração de raios-X executados para as idades estudadas indica que as reações de hidratação não se processaram completamente. Como a hidratação dessas fases gera ganhos na resistência do concreto, esse processo tardio pode ser responsável por parte dos ganhos residuais de resistência até a idade de 91 dias, ainda que tais ganhos ocorram com taxas muito inferiores às observadas até os primeiros 28 dias.

14. O teor de portlandita aumenta nas primeiras idades, supostamente em função da hidratação do silicato tricálcico presente nos cimentos utilizados. A partir dos quatorze dias, verifica-se de um modo geral, uma tendência da redução dos teores de hidróxido de cálcio na argamassa do concreto, provavelmente em função das reações com os constituintes da escória de alto-forno presente na composição dos cimentos utilizados.

15. Observou-se nas curvas de TG, obtidas dos ensaios térmicos dos concretos das classes C30 e C40 fabricados com os cimentos CP II E 32 e CP III 32 para as idades de 3, 28 e 91 dias, que a maior capacidade do material reter água livre está mais associada à classe de resistência do que ao tipo de cimento utilizado. As curvas de TG dos quatro traços analisados aos 91 dias de idade se encontram praticamente sobrepostas e indicam uma grande capacidade de retenção de água livre. Provavelmente, isso ocorreu porque nessa idade boa parte das reações de hidratação dos cimentos já se processou favorecendo a redução do volume de poros do material, tornando-os consequentemente mais compactos.

16. Observou-se na argamassa do concreto por meio da microscopia eletrônica de varredura uma grande ocorrência de grânulos de silicatos de cálcio hidratado C-S-H com diferentes morfologias e composições. A morfologia predominante foi a tipo III constituída por aglomerados de partículas, pequenos grãos equiaxiais formando flocos. Outra morfologia encontrada para o C-S-H é a de tipo II, que possui estrutura reticular. Foram observadas estruturas mais compactas para idades mais avançadas.

17. A relação CaO/SiO_2 (C/S) dos silicatos variou de 1 a 5, sendo que, em média, os valores mais elevados foram encontrados nos concretos utilizando CP II E 32. Tal constatação sugere que a reserva alcalina dos concretos fabricados com cimentos contendo teores mais elevados de escória possuem menores reservas alcalinas, sendo possivelmente mais suscetíveis à carbonatação.

18. Os resultados obtidos indicam uma redução ao longo do tempo do volume total de poros nas argamassas extraídas dos concretos ensaiados. Aos 3 dias tem-se em média 25% de porosidade contra 12% aos 91 dias.

19. Verificou-se uma tendência clara de redução da porosidade do material. Na idade de 91 dias as menores porosidades fechadas foram observadas nas argamassas extraídas dos concretos fabricados com os cimentos do tipo CP III fabricados com as maiores adições de escória de alto-forno.

20. Observou-se uma redução do volume de mercúrio introduzido na estrutura de vazios do material acompanhado de um aumento da área total de poros, acarretando numa redução média no diâmetro dos poros maiores que 0,1 µm dos 3 dias até os 28 dias de cerca de 66%. Através dos resultados obtidos não é possível observar variações de padrões de comportamento entre os concretos em função da variação da classe de resistência ou do tipo de cimento utilizado. A técnica utilizada não foi capaz de apresentar as explicações das diferenças observadas nos ensaios macroestruturais realizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABESC - Associação Brasileira de Empresas de Serviços de Concretagem. **Relatório Anual**. São Paulo, 2002.

ABESC - Associação Brasileira de Empresas de Serviços de Concretagem. **Relatório Anual**. São Paulo, 2006.

ACI - Committee 201, 2R, "**ACI Manual of Concrete Practice**". Detroit, 1991

AKÇAOGLU, T.; TOKYAY, M.; ÇELIK, T. **Effect of coarse size on interfacial cracking under uniaxial compression**. Material Letters, [s.l.], v. 57, n. 4, p. 828-833, 2002.

ALEXANDER, M. G.; MINDESS, S.; DIAMOND, S.; QU, L. **Properties of paste-rock interfaces and their influence on composite behavior**. Materials ad Structures, Cachan Cedex, v. 28, p. 497-506, 1995.

ALMEIDA, N.J.; KATTAR, J.E. **Cimento Portland.** Apostila do Centro Tecnológico Holdercim do Grupo Holderbank, p. 17,18,20,21,22,33, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C 125, **Terminology relating to concrete and concrete aggregates**. ASTM, Philadelphia, 1993.

ANDRADE, N.P.H.; VEIGA, F.N. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Goiânia: Furnas Centrais Elétricas S.A., 1998.

ANDRADE, W. P. "**Concretos - massa, estrutural, projetado e compactado com rolo – Ensaios e Propriedades**", Editora Pini, São Paulo, Brasil, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **"NBR 7224: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da área específica."**, Rio de Janeiro, 1993.

AZIZ, M. A.; ALEEM, S.A.; HEIKAL, M.; DIDAMONY, H. **Hydration and durability of sulphate-resisting and slag cement blends in Caron's Lake water.** Cement and Concrete Research, Tarrytown, article in press, 2004.

BARNETT, S.J.; SOUTSOS, M.N.; MILLARD, S.G.; BUNGEY, J.H. **Strength development of mortars containing ground granulated last-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 36, n. 3, p. 434-440, 2006.

BAUER, F.A.L. **Materiais de Construção**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1987. v.1, 403p.

BICKLEY, J.A.; SARKAR, S.L.; LANGLOIS, M. **The CN Tower**. Concrete International, Detroit, v. 14, n. 8, p. 51-55, 1992.

BOGUE, R.H. **The Chemistry of Portland Cement.** New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1955.

BORGES, P.H.R. **Caracterização Microestrutural do Cimento Portland Branco**. Belo Horizonte: UFMG, 2002. 108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

BOURGUIGNON, K.M.B.G.; SILVA, M.G.; SANTOS, F.L.S.; ZANDONADE, E. **A carbonatação de concretos com adição de escória granulada de alto-forno na betoneira**. In: 47º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2005, Olinda – PE. Anais... Olinda: CBC, 2005.

BOURGUIGNON, K.M.B.G.; SILVA, M.G.; JR COSTA, M.P.; PINHEIRO, S.M.M.; SOUZA, F.L.S.; ZANDONADE, E.; MORIMOTO, T. **Avaliação da carbonatação natural e acelerada no concreto com escória granulada de alto-forno sob diferentes condições de exposição**. In: 48º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2006, Rio de Janeiro – RJ. Anais... Rio de Janeiro: CBC, 2006.

BRANDÃO, P.R.G. **Métodos de Instrumentação e Análise – Notas de Aula**. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas. Belo Horizonte: UFMG, 2004.

BRETON, D.;CARLES-GIBERGUES, A.; BALLIVY, G.; GRANDET, J. **Contribution to the formation mechanism of the transition zone between rock-cement past**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 23, n. 2, p. 335-346, 1993.

BUCK, A.D.; DOLCH, W.L. **Investigation on a reaction involving nondolomitic limestone aggregate in concrete**. Journal of the ACI, Detroit, v. 63, n. 7, p. 755-764, 1966.

CAHN, R.W.; HASEN, P.; KRAMER, E.J. **Materials Science and Technology**. Ed. VCH, New York, 1992.

CANESSO, F.A.C.; ADALARDO, J.; GOMES, A.M.; AGUILAR, M.T.P.; CETLIN, P.R. **Influência da Adição de Escória de Alto-forno nas Propriedades Mecânicas do Concreto**. In: 47º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2005, Olinda – PE. Anais... Olinda: CBC, 2005.

COSTA, R.M. **Estudo da Durabilidade das Estruturas de Concreto Armado**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Estruturas – Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, Brasil, 1999. 224 p.

COSTA JÚNIOR, M.P.; SILVA, M.G.; PINHEIRO, S.M.M.; SOUZA, F.L.S.S.; ZANDONADE, E.; MAGALHÃES, M.A.C.; MORIMOTO, T. **Concretos com altos teores de escória de alto-forno: avaliação da carbonatação e da difusão de íons cloreto**. In: 47º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2005, Olinda – PE. Anais... Olinda: CBC, 2005.

COSTA JÚNIOR, M.P.; SILVA, M.G.; PINHEIRO, S.M.M.; BOURGUIGNON, K.M.B.G.; PINHEIRO, S.M.M.; SOUZA, F.L.S.; ZANDONADE, E.; COELHO, M.A.M.; MORIMOTO. T. **Influência de altos teores de escória de alto-forno em concreto: avaliação de propriedades físicas e mecânicas**. In: 48º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2006, Rio de Janeiro – RJ. Anais... Rio de Janeiro: CBC, 2006.

COUTINHO, A.S. **Fabrico e Propriedades do Betão**. 3ª ed., v.1. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), 1997. 401p. ISBN 972-49-0326-5.

DANA, J.D.; HURLBUT, C.S. **Manual de mineralogia**. 1ª ed., 9ª tiragem. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1984. 25p. ISBN 8521602731.

DIAMOND, S. **Cement paste microstructure**. In: Hydraulic cement pastes: their structure and properties, 1976, Sheffield: **Proceedings…** University of Sheffield, 1976. p.2-30.

DIAMOND, S. **Methodologies of PSD measurements in HPC: postulates, peculiarities and problems**. In: Materials Research Society Symposium: Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials, vol. 137, 1988, Pittsburgh: **Proceedings…** Pittsburgh: Materials Research Society, 1989. p.83-89.

DOBROWOLSKI, J.A. **Concrete construction handbook.** 4. ed. New York: McGraw-Hill, p. 17-18, 1998.

ENGESOLO ENGENHARIA S.A. **Pesquisa de materiais/soluções alternativas para pavimentação em Belo Horizonte**. Belo Horizonte: consultoria realizada para SUDECAP, 1987.

FARRAN, J. **Contribuition minéralogique à l'etude de l'adhérence entre les constituants hydrates des ciments et les matériaux enrobes**. Revue des Matériux de Construction, Paris, (490) : p. 155-172, 1956.

FELDMAN, R.F.; BEAUDOIN, J.J. **Pretreatment of Hardened Hydrated Cement Paste for Mercury Intrusion Measurements**. Tarrytown: Cement and Concrete Research, v. 21, n. 2/3, p.297-308, 1991.

FRANÇA, E.P. **Tecnologia Básica do Concreto**. Belo Horizonte: CEFET-MG, 1994. 169 p.

FREITAS, F.A.E. **Microfissuração e Evolução da Hidratação de Concreto de Cimento Portland, com e sem Adição de Escória, por meio da Análise de Imagens**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil – Faculdade Engenharia Civil da UNICANP. Campinas, Brasil, 2001. 185 p.

GAO, J.M.; QIAN, C.X.; LIU, H.F.; WANG, B.; LI, L. **ITZ microstructure of concrete containing GGBS.** Cement and Concrete Research, Tarrytown, article in press, 2005.

GERHARDT, R. **A Review of Conventional and Non-conventional Pore Characterization Techniques**. In: Materials Research Society Symposium: Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials, vol. 137, 1988, Pittsburgh: **Proceedings…** Pittsburgh: Materials Research Society, 1989. p.75-82.

GILLOTT, J.E.; SOLES, J.A. **Petrography of Concrete Cores from New Brunswick, Relating to the Durability Problem**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 25, p. 101-114, 1993.

GOGUEL, R.L.; St JOHN, D.A. **Chemical identification of Portland cements in new Zealand concretes: the Ca-Sr-Mn plot in cement identification and the effect of aggregates.** Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 23, n. 2, p. 283-93, 1993.

GOMES, J.V.R. **Análise Petrográfica de Betões**. ATIC Magazine, Lisboa, p. 27-33, maio 1995.

GRUDEMO, A. **Microcracks, fracture mechanisms and strength of cement past matrix cement and concrete research**. Cement and Concrete Research, Elmsford, v. 9, p. 19-34, 1979.

HANDOO, S.K. **Thermoanalytical Techniques**. In: CHOSH, S.; KUMAR, K. Progress in Cement and Concrete – Modernization and Technology Upgradation in Cement Plants. 1.ed. New Dehli: Akademia Books International, 1999. v.5, p.126-153.

HEARN, N.; HOOTON, R.D.; MILLS, R.H. Pore structure and permeability. In: KLIEGER, P.; LAMOND, J.F. **ASTM STP 169C: Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials**. Philadelphia: American Society of Testing and Materials, 1994. cap. 25, p. 240-62.

HELENE, P. R. L. **Vida Útil das Estruturas de Concreto**. Anais do IV Congresso Ibero-americano de Patologia das Construções e VI Congresso de Controle de Qualidade: Porto Alegre, Brasil, 1997. p. 1-29.

HELENE, P.; TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle do concreto**. 1. ed. São Paulo: Pini; Brasília, DF: SENAI 1993. 349 p.

ICDD. **International Centre for Diffraction Data**. Ex Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Swarthmore, 2001.

ISAIA, G.C. *et al*. **Como diminuir a despassivação da armadura e aumentar o desempenho estrutural com altos teores de adições minerais e cal hidratada**. In: Simpósio Epusp sobre estruturas de concreto. Anais. USP. São Paulo. 2003.

IWASAKI, N.; TOMIYAMA. **Bond and fracture mechanism of interface cement paste and aggregate.** In: CEMENT ASSOCIATION OF JAPAN - 30^{o} GENERAL MEETING, Tókio, p. 213 - 215, 1976.

IWASAKI, N.; TOMIYAMA. **Microstructures and strength of interface between cement paste and aggregate.** In: CEMENT ASSOCIATION OF JAPAN - 29º GENERAL MEETING, Tókio, p. 88-90, 1975.

JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J.F. Hydration of Portland cement. In: BARNES, P., **Structure and performance of cements.** London: Applied Science Publishers, cap. 6, p. 237-317, 1983.

KHATRI, R. P., AND SIRIVIVATNANON, V. "Methods for the Determination of Water Permeability of Concrete"**, ACI Materials Journal, Volume 94, no. 3, May-June, 1997, pp. 257-261.**

KIHARA, Y.; ZAMPIERI, V.A. **Microscopia eletrônica de varredura: perspectivas e potencialidade no aprimoramento da qualidade dos cimentos nacionais**. In: 38º REUNIÃO DE TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, ago. 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1988. 26 p.

KWON, Y. **A study on the alkali-aggregate reaction in high-strength concrete with particular respect to the ground granulated blast-furnace slag effect**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, article in press, 2004.

LABAHN, O.; KOAHLAAS, B. **Prontuario del cemento**. 5 ed. Barcelona: Editores Técnicos Asociados, 1985.

LARANJEIRA, E.B. **Adição da Escória Granulada de Alto-forno em Argamassas de Cimento Portland: Influência na Resistência Mecânica, Composição de Fases e Microestrutura**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas - Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, Brasil, 1991. 104 p.

LARBI, J.A. **Microstructure of the interfacial zone around aggregate particles in concrete**. Heron, Delft (The Netherlands), v. 38, n. 1, 69p., 1993.

LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete.** 3. ed. Ed. Arnold: Londres, 1970.

LI, G.; ZHAO, Y.; PANG, S.; LI, Y. **Effective Young's modulus estimation of concrete**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 29, n. 9, p. 1455-1462, 1999.

LI, Y.X.; CHEN, Y.M.; WEI, J.X.; HE, X.Y.; ZHANG, H.T.; ZHANG, W.S. **A study on the relationship between porosity of the cement past with mineral additives and compressive strength of mortar based on this past**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 36, n. 9, p. 1740-1743, 2006.

LIAO, K.Y.; CHANG, P.K.; PENG, Y.N.; YANG, C.C. **A study on characteristics of interfacial transition zone in concrete**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 34, p. 977-989, 2004.

LO, T.Y.; CUI, H.Z. **Spectrum analysis of the interfacial zone of lightweight aggregate concrete**. Material Letters, [s.l.], v. 58, n. 25, p. 3089-3095, 2004.

LORIOT. **Mémoire sur une découverte sur l'art de bâtir,** Paris, 1774.

MACKENZIE, R.C. **Thermochim**. Acta, 1979. 28, 1.

MALINOWSKI, R.; GARFINKEL, Y. **Prehistory of concrete.** Concrete International, Detroit, v. 13, n. 3, p. 62-68, 1991.

MANSUR, A.P.M. **Avaliação da Expansão por Umidade em Placas Cerâmicas de Revestimento**. Belo Horizonte: UFMG, 2002. 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

MANSUR, H.S. **Notas de Aula de Caracterização de Superfícies e Interfaces**. Curso de Pós-graduação em Eng. Metalúrgica e Minas. Belo Horizonte: UFMG, 2001.

MASSAZZA, F.; COSTA, V. **Bond: paste-aggregate, paste-reinforcement and paste-fibres**. In: 8th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, vol. i, 1986, Rio de Janeiro: **Proceedings...** Rio de Janeiro: FINEP, 1986. p.158-180.

MATALA, S. **Carbonation mechanism in the granulated blast furnace slag concrete**. In: 10th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 1994, Detroit: **Proceedings...** Detroit: 19994. p.1-30.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. 1. ed. São Paulo: Pini, 1994. 581 p.

MENEGAZZO, A.P.M. **Estudo da Correlação entre a Microestrutura e as Propriedades Finais de Revestimentos Cerâmicos do Tipo Grês Porcelanato**. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. São Paulo, Brasil, 2001.

MONTEIRO, P.J.M. **Microstructure of concrete and its influence on the mechanical properties**. Thesis (Doctor or Philosophy in Civil Engineering) - Graduate Division. University of California. Berkeley, USA, 1985. 153 p.

MONTEIRO, P.J.M.; ASSELANIS, J.G.; McCRACKEN, W.G. **Investigation of the Microstructure and Mechanical Properties of the Structural Material of the I-880 Double-deck Viaduct**. ACI Materials Journal, Detroit, v. 88, n. 3, p. 288-293, 1991.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997. 828 p.

NIU, Q.; FENG, N.; YANG, J.; ZHENG, X. **Effect of superfine slag powder on cement properties**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 32, n. 4, p. 615-621, 2002.

NUNES, F.W.G. **Resistência e módulo de elasticidade de concretos usados no Rio de Janeiro**. Dissertação de Mestrado. COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil, 2005. 110 p.

ONER, A.; AKYUZ, S. **An experimental study on optimum usage of GGBS for compressive strength of concrete**. Cement and Concrete Composites, v. 29, n. 6, p. 505-514, 2007.

PÁDUA, P.G.L.; AGUILAR, M.T.P. **Influência da granulometria da escória de alto-forno granulada na durabilidade do concreto**. In: 48º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2006, Rio de Janeiro - RJ. Anais... Rio de Janeiro: CBC, 2006.

PANE, I.; HANSEN, W. **Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis.** Cement and Concrete Research, Tarrytown, article in press, 2004.

PARK, C.K.; NOH, M.H.; PARK, T.H. **Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 35, n. 5, p. 842-849, 2005.

PARROTT, L.C.; KILLOH, D.C. **Carbonation in a 36 year old in-situ concrete**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 19, p. 649-656, 1989.

PAULON, V.A. **Estudos da Microestrutura da Zona de Transição entre a Pasta de Cimento e o Agregado**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica de São Paulo. São Paulo, Brasil, 1991. 190 p.

PERRIN, B. **Observation em Microscopie Elétronique des Caractéres Morphologiques de Liaison Patê de Ciment Durci-Matériaux Enrobés**. Tese de Doutorado. Toulouse, França, 1974.

PHYS 319. **The Scanning Electron Microscope**. http://www.laser.phys.ualberta.ca/~egerton/SEM/sem.htm, em 10 de maio de 2005.

QUANTACHROME CORPORATION. **AUTOSORB-1 automatic volumetric sorption analyzer, instruction manual (05049)**. Syosset, 1994.

RAMLOCHAN, T.; HOOTON, R.D.; THOMAS, M.D.A. **The Effect of Pozzolans and Slag on the Expansion of Mortars Cured at Elevated Temperature, Part II: Microstructural and Microchemical Investigations**, Cement and Concrete Research, v. 34, n. 8, p.1341, 2004.

RAYMENT, D.L.; MAJUMDAR, A.J. **The composition of the C-S-H phases in Portland cement pastes**, Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 12, n. 6, p.763-764, 1982.

RIBAS SILVA, M. **Técnicas de observação e análise**. Brasília: UNB, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil, 1996. 22 p. (Notas de Aula)

RIGO DA SILVA, C.A. **Desenvolvimento e Aplicação de uma Metodologia para Caracterização e Análise Estrutural de Concretos de Cimento Portland**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas – Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, Brasil, 1998. 410 p.

RUBIN, C.; ISAÍA, G.; GASTALDINI, L.; TERNUS, C. **Estudo da penetração de cloretos em concretos com adições de escória granulada, cinza volante e cal hidratada na camada de cobrimento de protótipos de concreto estrutural**. In: 47o CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2005, Olinda - PE. Anais... Olinda: CBC, 2005.

SMOLCZYK, H.G. **Structure et caractérisation des laitiers**. In: 7o. Cong. Int. Chim. Cim. Paris, v. 1, tema III, v. 1, p. 3. 1980.

SANJUÁN, M.A.; MARTIALAY, R.M. **Oven-drying as a preconditioning method for air permeability test on concrete**. Material Letters, [s.l.], v. 27, n. 4, p. 263-268, 1996.

SARKAR, S.L. **Performance of a high-strength field concrete at 7 years**. Concrete International, Detroit, v. 15, n. 1, p. 39-42, 1993.

SEBE, J. **Estudo da permeabilidade à água do concreto de alto desempenho**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Estruturas, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 1999.

SHIMADZU CORPORATION. **Instruction manual DTA, Differential Thermal Analyser**. Kyoto, 1989.

SHUKUZAWA, J.K.; GITAHY, H.S.; KIHARA, Y. **Curso Técnico: Microscopia de Clínquer de Cimento Portland**. São Paulo, 1983.

SKOOG, A.D.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOONGSWANG, P., TIA, M., BLOOMQUIST, D., MELETIOU, C., AND SESSIONS, L., **"Efficient Test Set-up for Determining the Water Permeability of Concrete"**, Transportation Research Record no. 1204, TRB, National Research Council, Washington, D. C., 1988, pp. 77-82.

TANG, L.; NILSSON, L.O. **A New Approach to the Determination of Pore Distribution by Penetrating Chlorides into Concrete**. Tarrytown: Cement and Concrete Research, v. 25, n. 4, p. 695-701, 1995.

TAYLOR, H.F.W. Introduction. In: **The Chemistry of cements**. London: Academic Press, 1964, v. 1, p. 1-23.

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

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2ed. London: Thomas Telford, 1997. 459 p.

TORAYA, J.C. **Un siglo de Cemento en Latinoamérica**, Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto - IMCYC, México, 1999.

TÜRKMEN, I. **Influence of different curing conditions on the physical and mechanical properties of concretes with admixtures of silica fume and blast furnace slag**. Material Letters, [s.l.], v. 57, n. 29, p. 4560-4569, 2003.

UCHIKAWA, H. **Effect of blending components on hydration and structure formation**. In: Proceedings of 8th International Congress of the Chemistry of Cements, Rio de Janeiro, vol. I, p. 249-280, 1986.

VILLAIN, G. PLATRET, G. **Comparison of two experimental methods to determine carbonation profiles en concrete**. In: MALHOTRA, V.M. (Ed.), Proceedings Supplementary Papers of the 6th CANMET/ACI Int. Conf. on Durability of Concrete, Thessaloniki, Greece, p. 179-194, 2005.

VON E.U.W. **Les ciments à constituants secondaires: le Congrès de la chimie des ciments et ses enseignements pour l'utilisation des ciments modernes**. Rev. Mat. Const., n. 728, n. 1/81, p. 21, 1981.

WAN, H.; SHUI, Z.; LIN, Z. **Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 34, n. 1, p. 133-137, 2004.

WINSLOW, D. **Some Experimental Possibilities with Mercury Intrusion Porosimetry**. In: Materials Research Society Symposium: Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials, vol. 137, 1988, Pittsburgh: **Proceedings...** Pittsburgh: Materials Research Society, 1989. p. 93-103.

YANG, S.; ZHONGZI, X.; PING, X.; MINGSHU, T. **A new method of enhancing cement-aggregate interfaces; Part I: ideal aggregate and its effects on interfacial microstructures**. Cement and Concrete Research, Tarrytown, v. 22, n. 4, p. 612-620, 1992.

YOUNG, J. F.; MINDESS, S., **Concrete**. Prentice Hall, Englewood Cliffs: New Jersey, 1981.

ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico.** São Paulo: USP, 1993. 233 p. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1993.

ANEXOS

Anexo A

Resultados dos ensaios de espectroscopia de difração de raios X realizados na argamassa dos quatro traços de concreto ensaiados nas idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias.

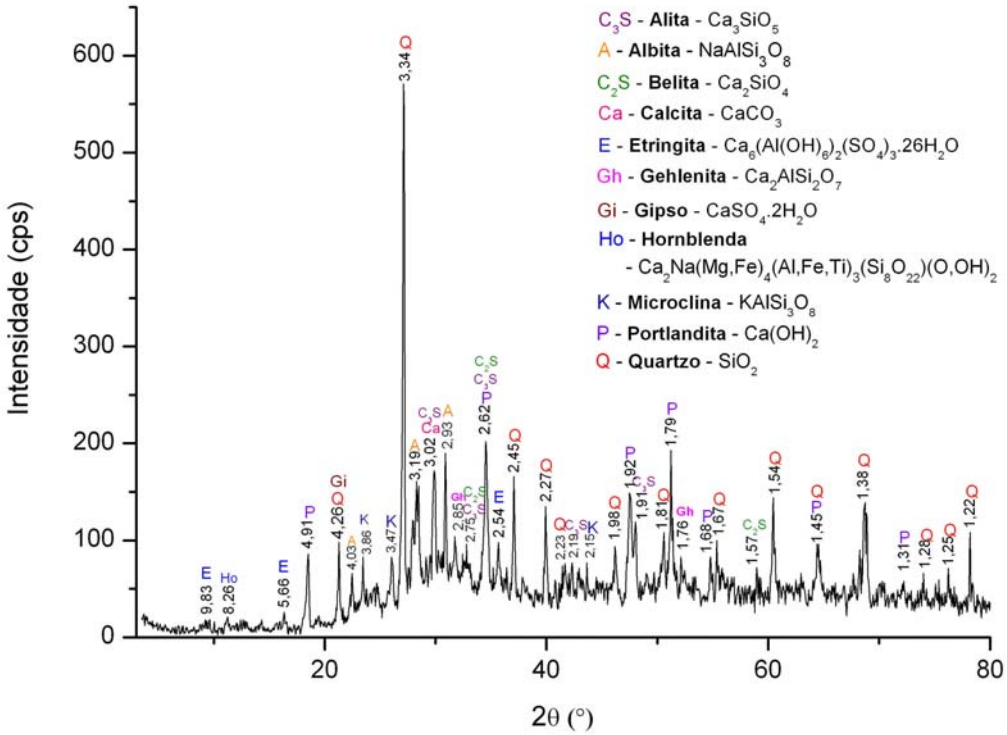


Figura A.1 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 3 dias de idade.

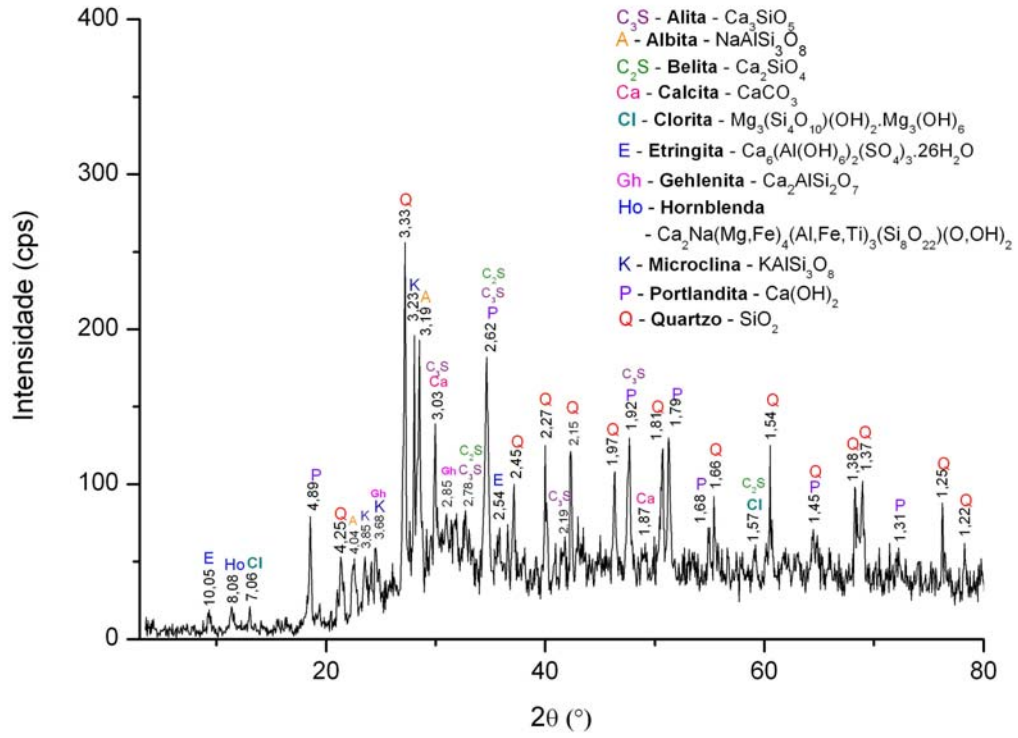


Figura A.2 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 7 dias de idade.

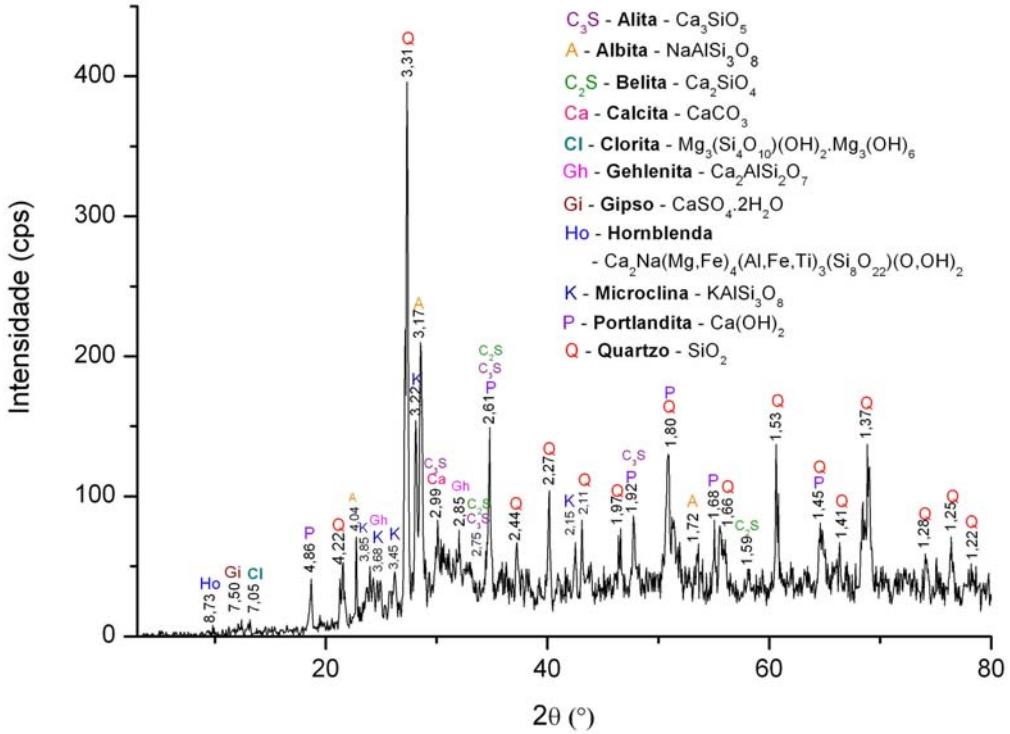


Figura A.3 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 14 dias de idade.

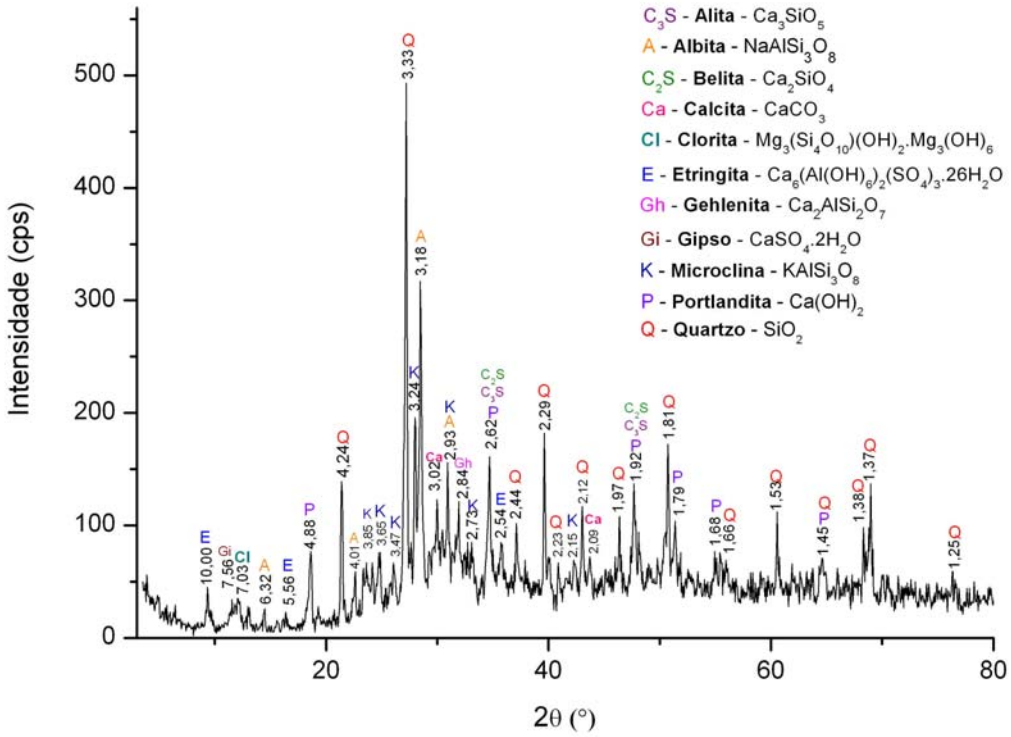


Figura A.4 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 28 dias de idade.

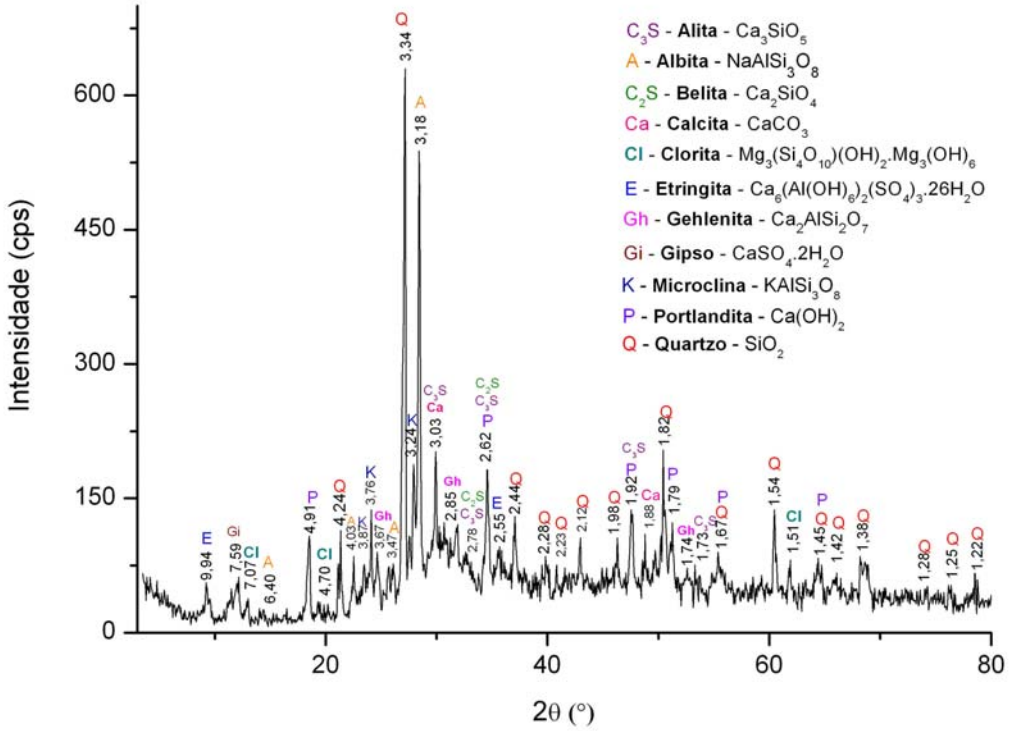


Figura A.5 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 56 dias de idade.

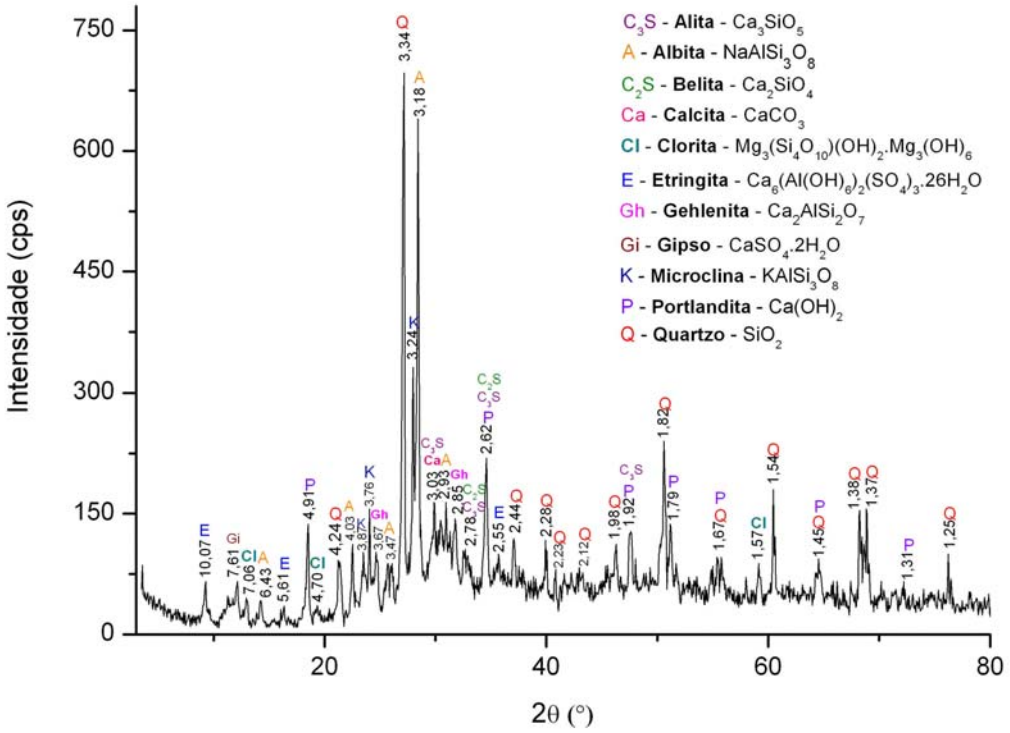


Figura A.6 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 91 dias de idade.

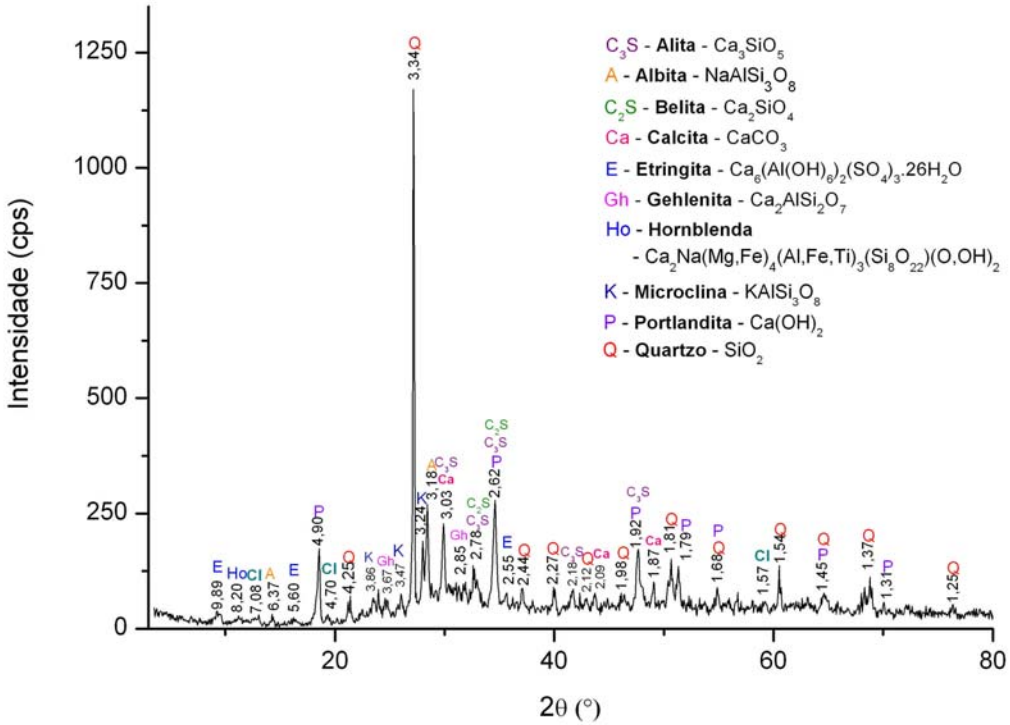


Figura A.7 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 3 dias de idade.

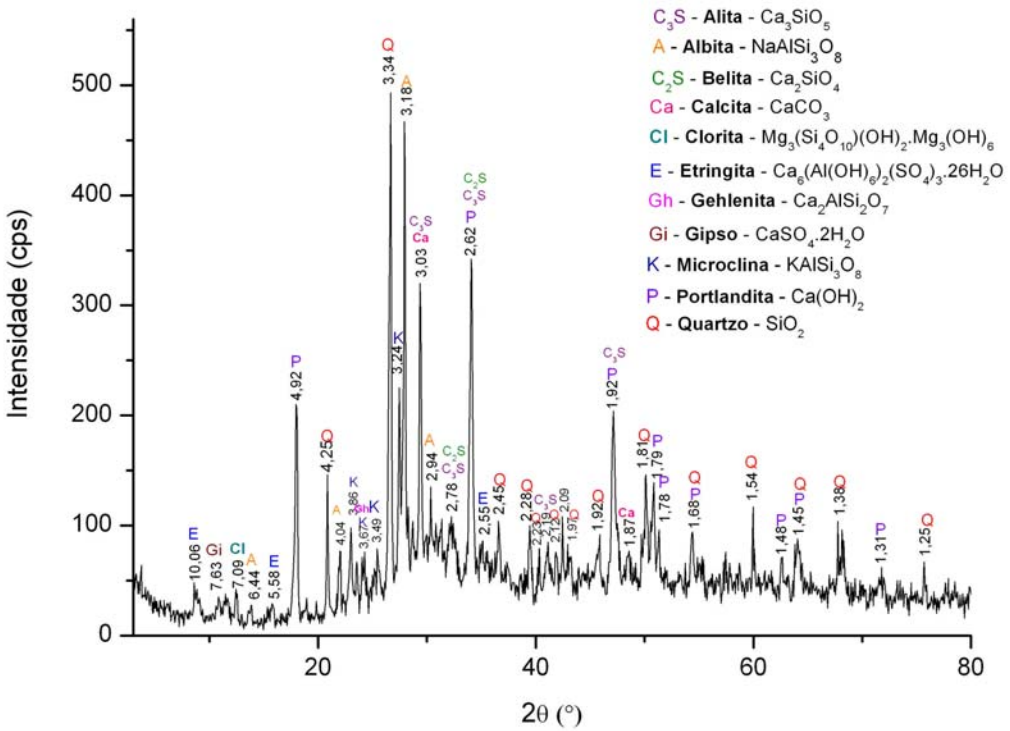


Figura A.8 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 7 dias de idade.

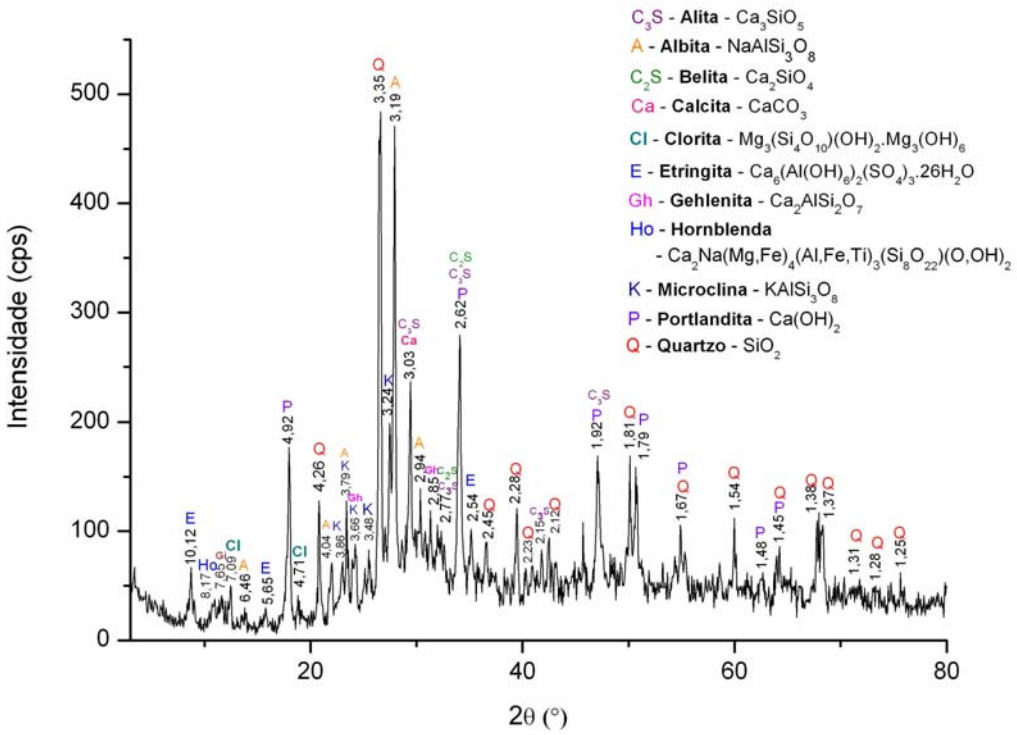


Figura A.9 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 14 dias de idade.

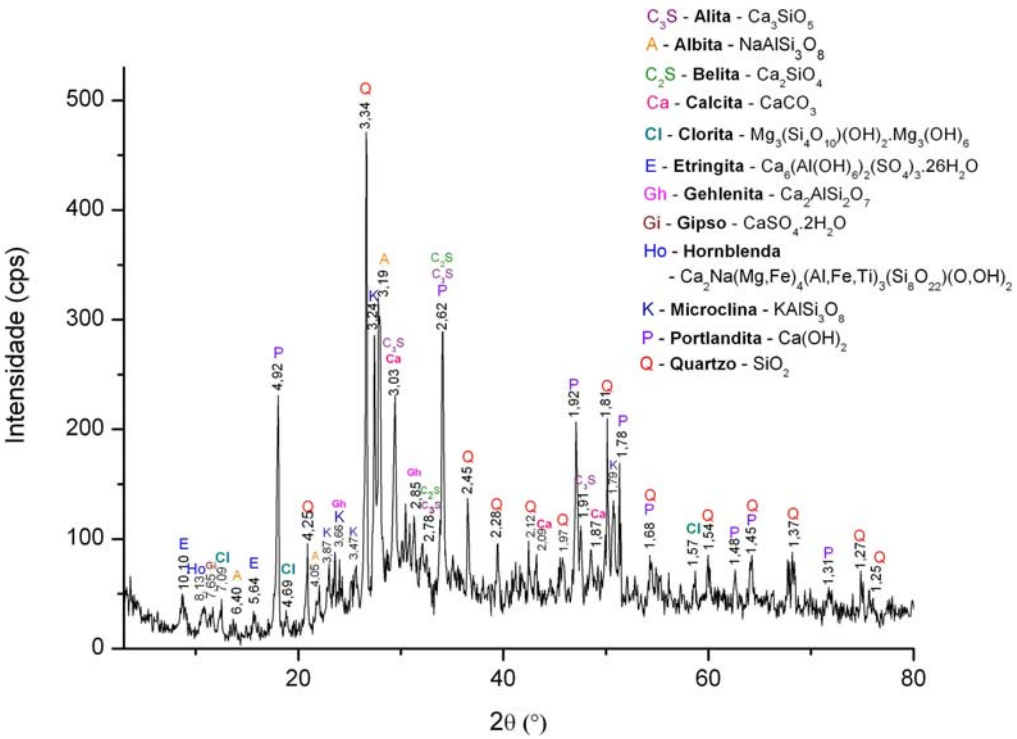


Figura A.10 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 28 dias de idade.

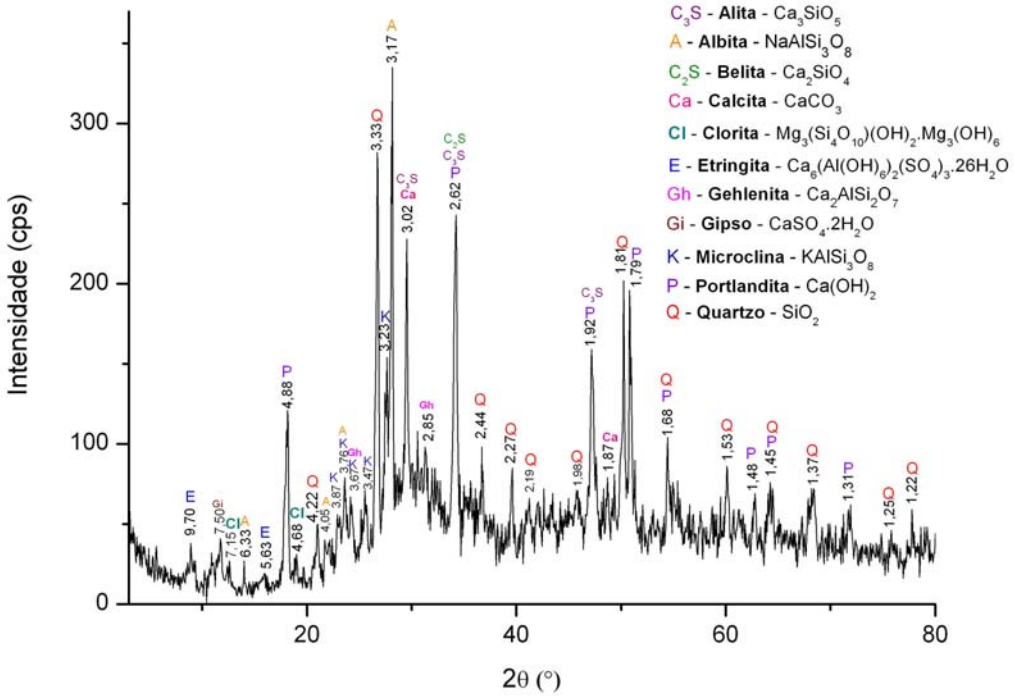


Figura A.11 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 56 dias de idade.

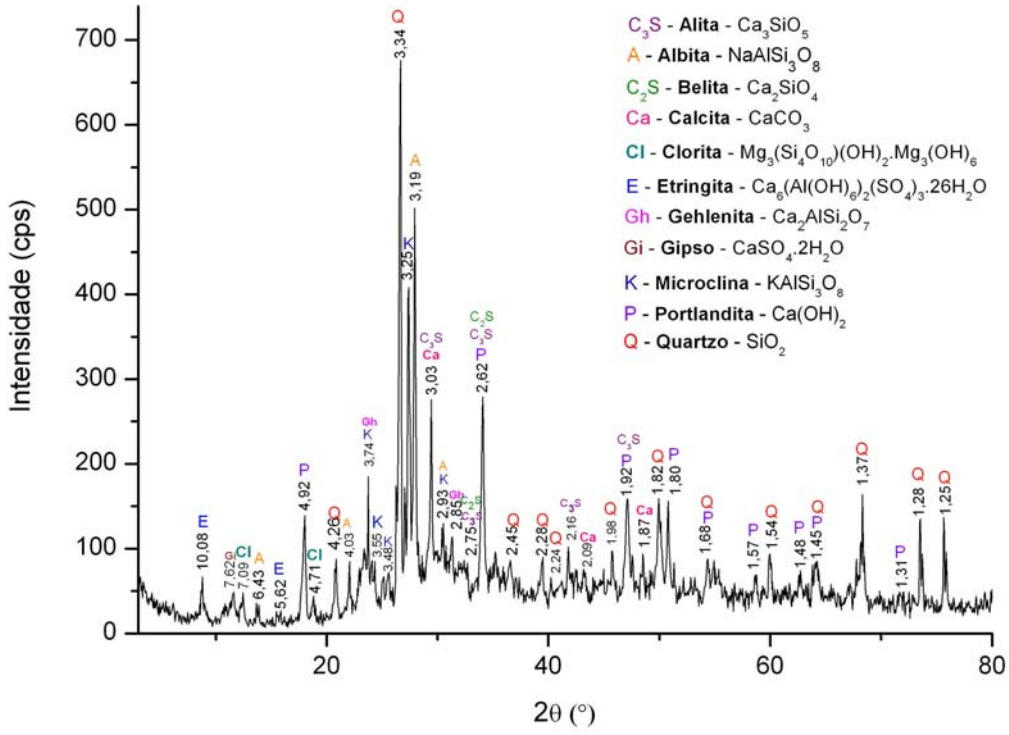


Figura A.12 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 91 dias de idade.

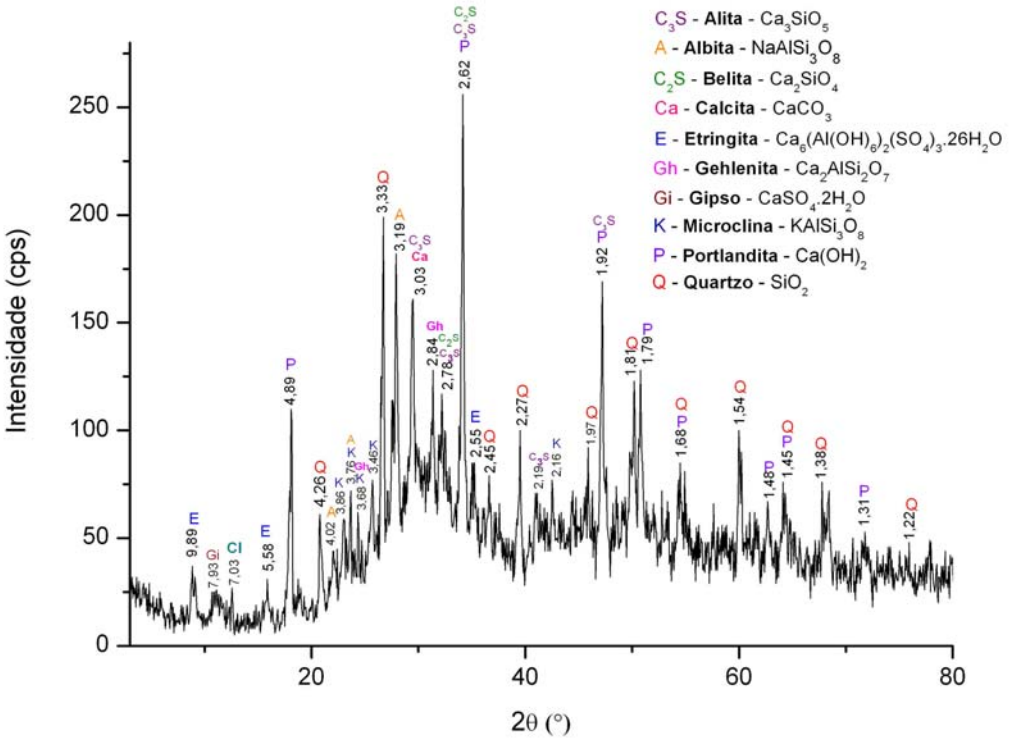


Figura A.13 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 3 dias de idade.

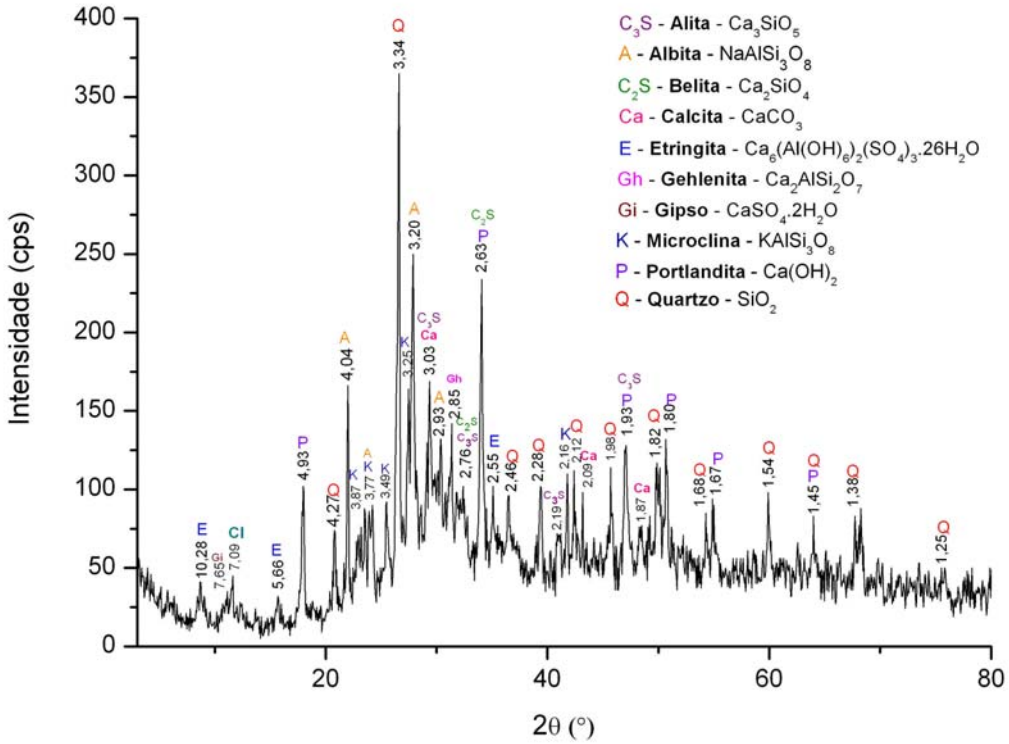


Figura A.14 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 7 dias de idade.

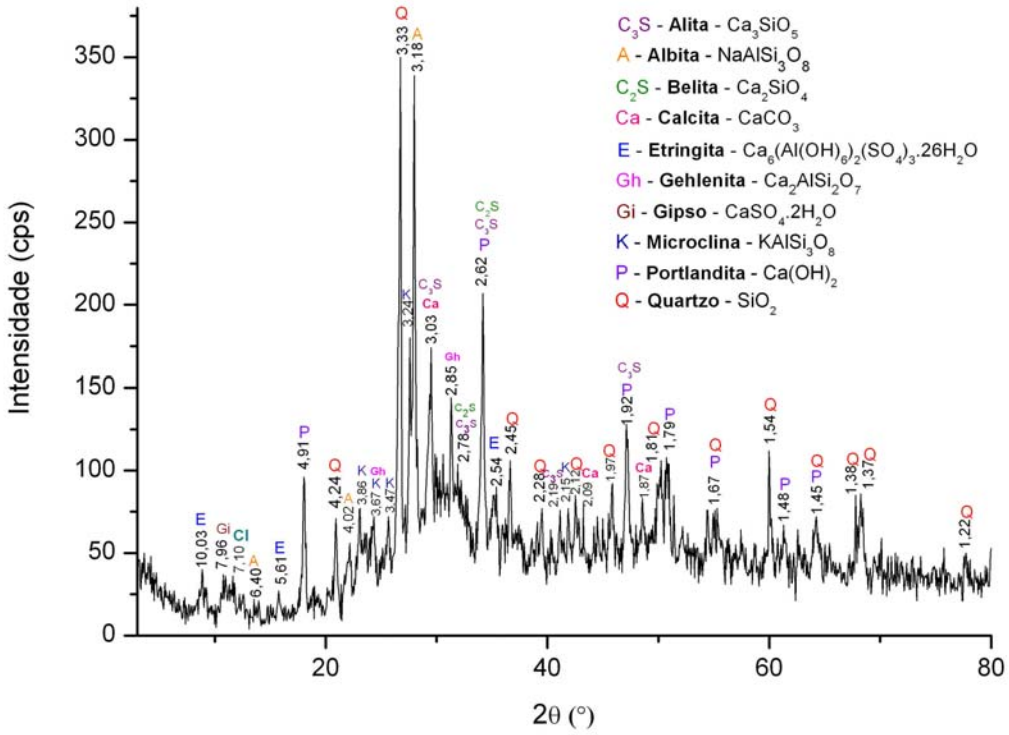


Figura A.15 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 14 dias de idade.

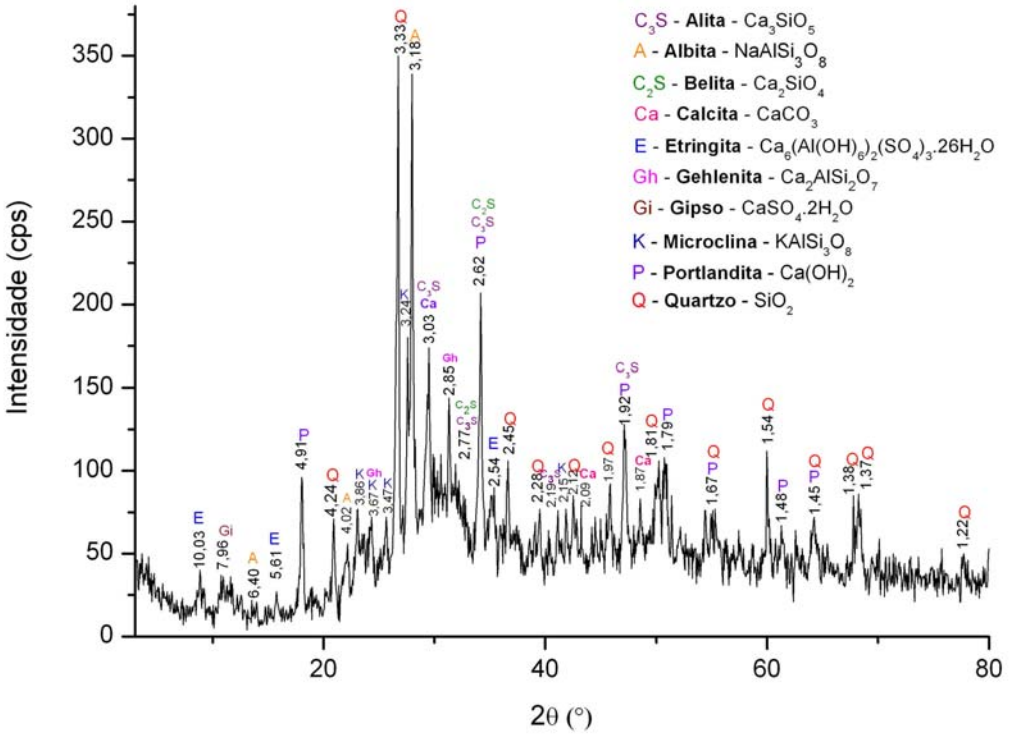


Figura A.16 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 28 dias de idade.

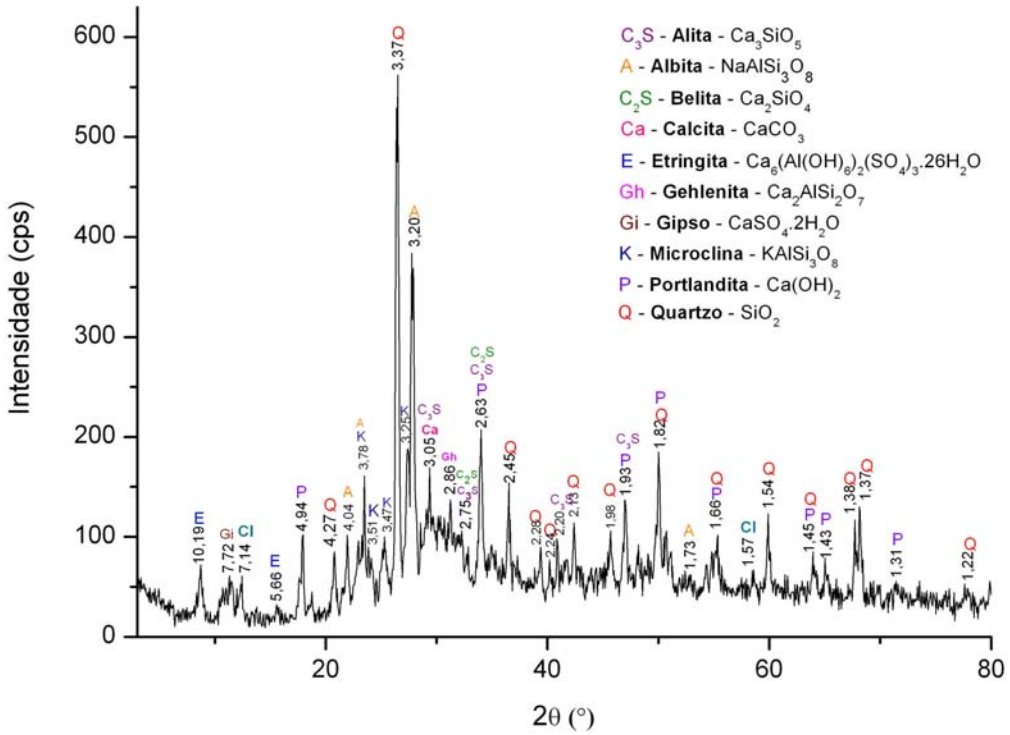


Figura A.17 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 56 dias de idade.

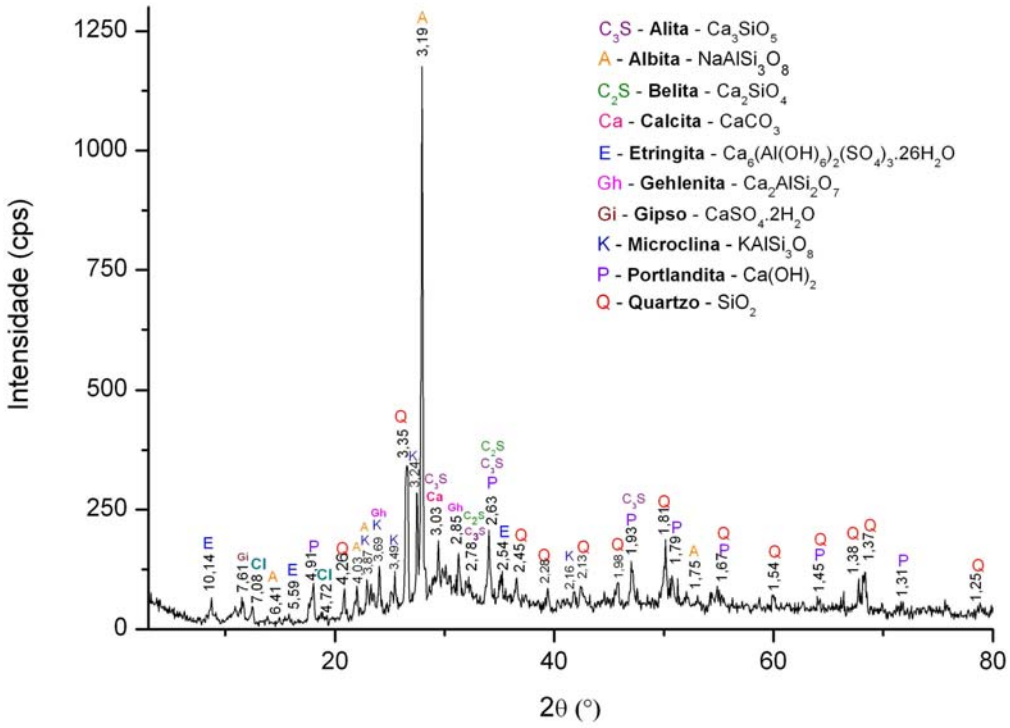


Figura A.18 - Resultado do ensaio de espectroscopia de difração de raios X realizado na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 91 dias de idade.

Anexo B

Resultados dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa dos quatro traços de concreto ensaiados nas idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias.

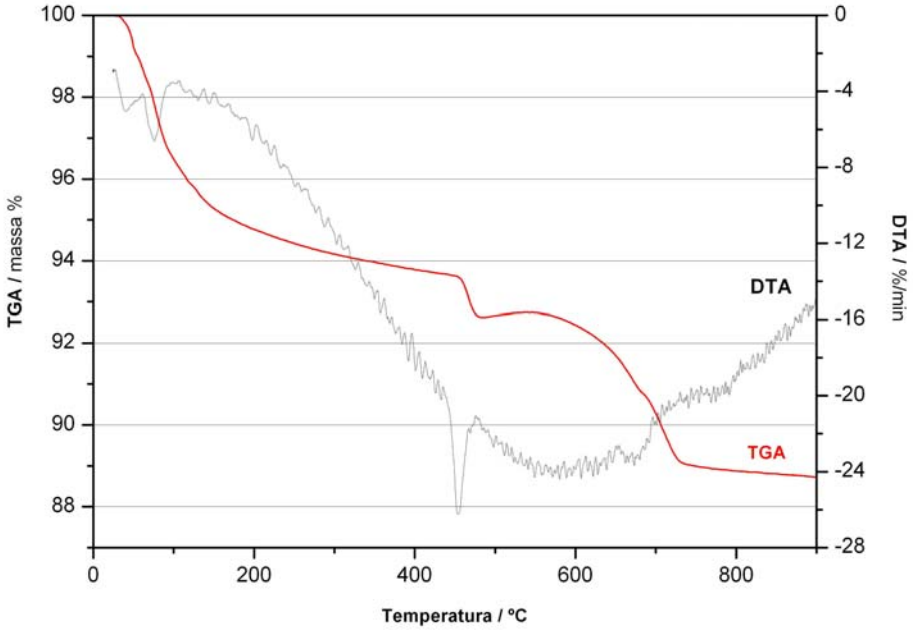


Figura B.1 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 3 dias de idade.

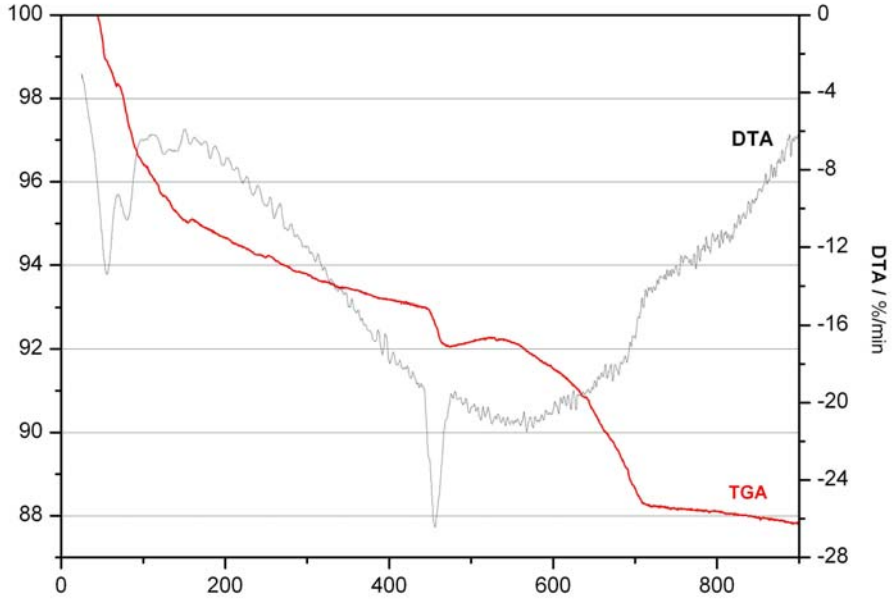


Figura B.2 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 7 dias de idade.

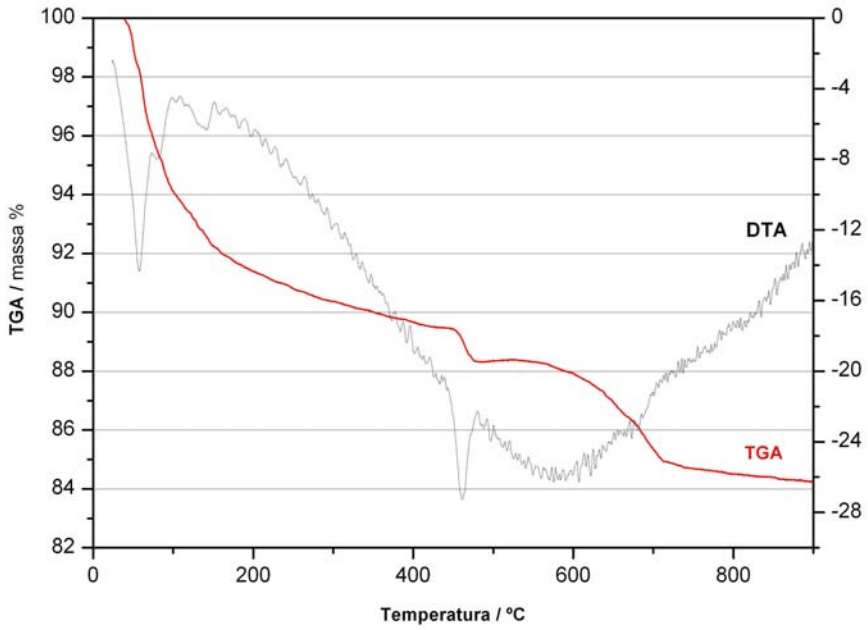


Figura B.3 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 14 dias de idade.

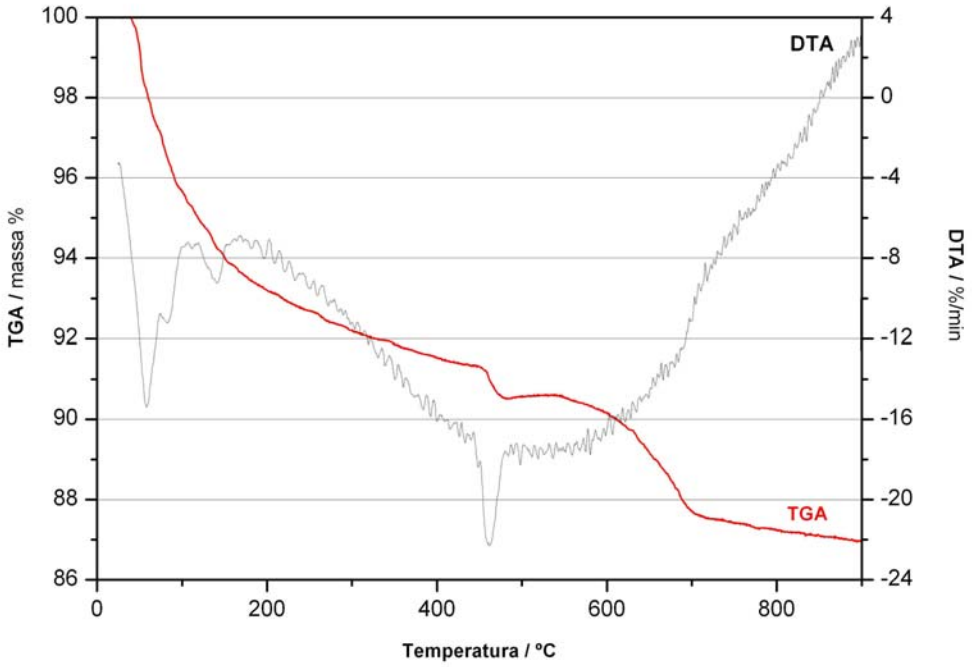


Figura B.4 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 28 dias de idade.

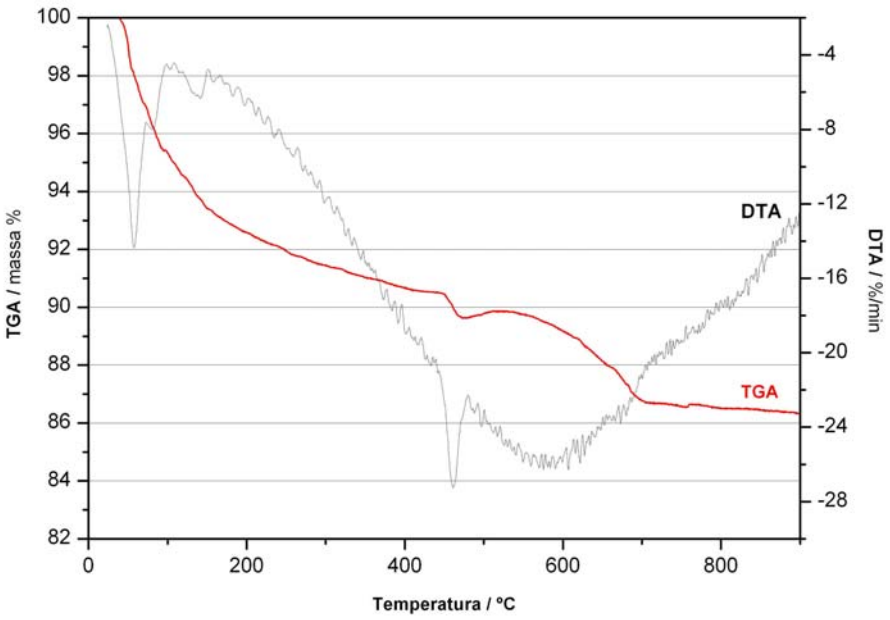


Figura B.5 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 56 dias de idade.

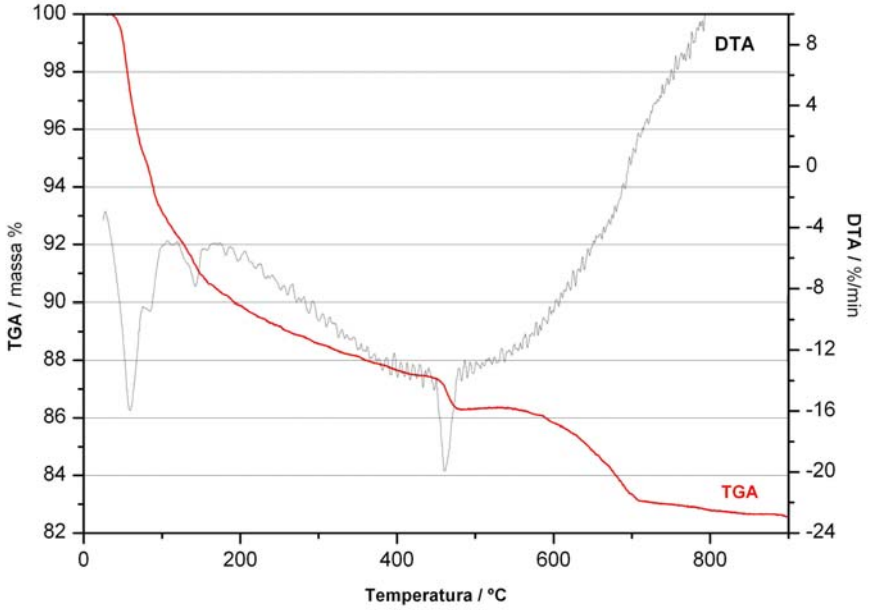


Figura B.6 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP II aos 91 dias de idade.

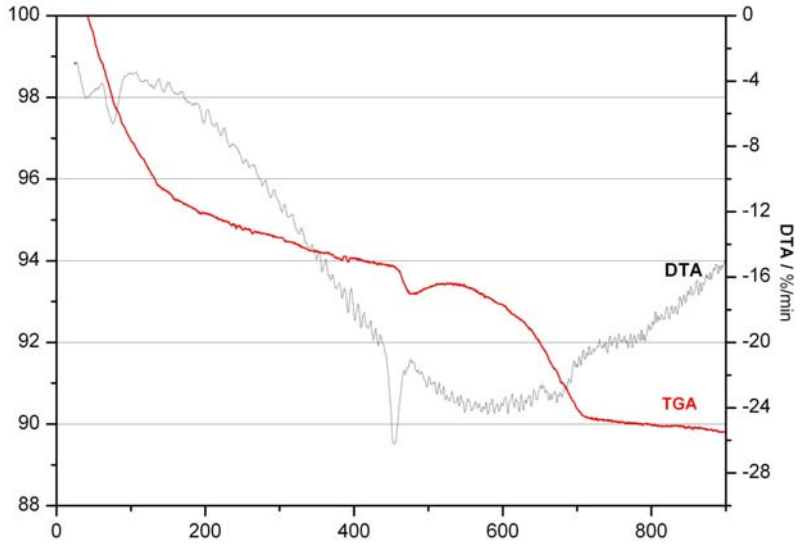


Figura B.7 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 3 dias de idade.

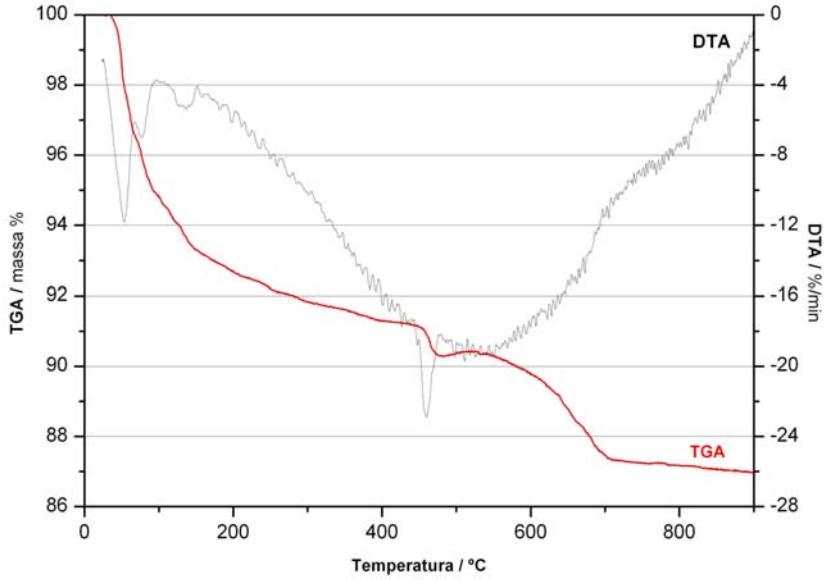


Figura B.8 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 7 dias de idade.

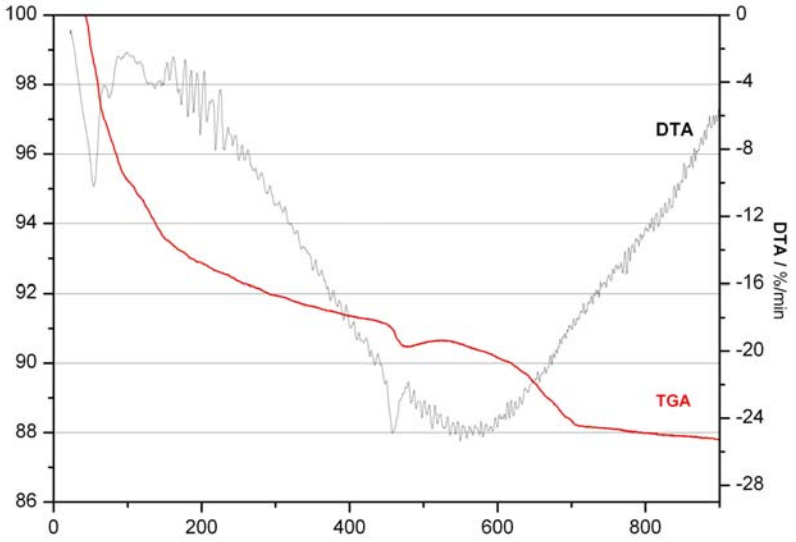


Figura B.9 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 14 dias de idade.

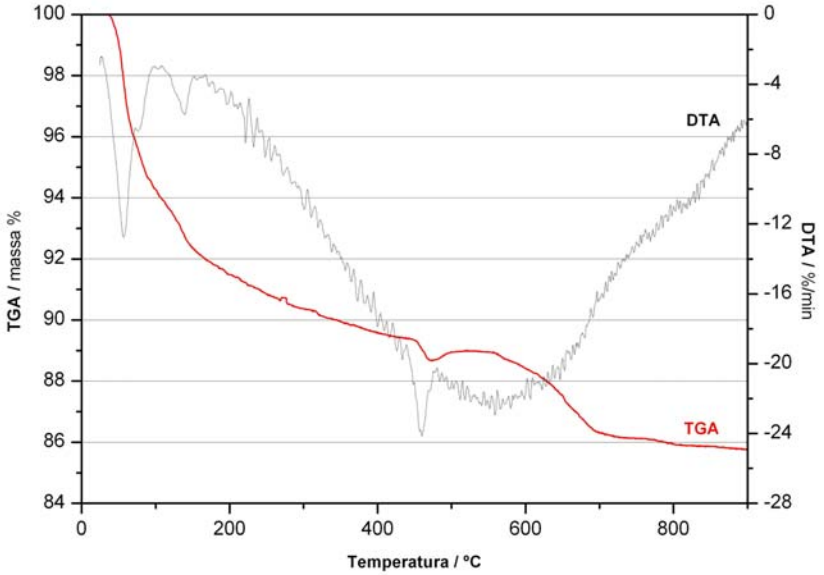


Figura B.10 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III 32 aos 28 dias de idade.

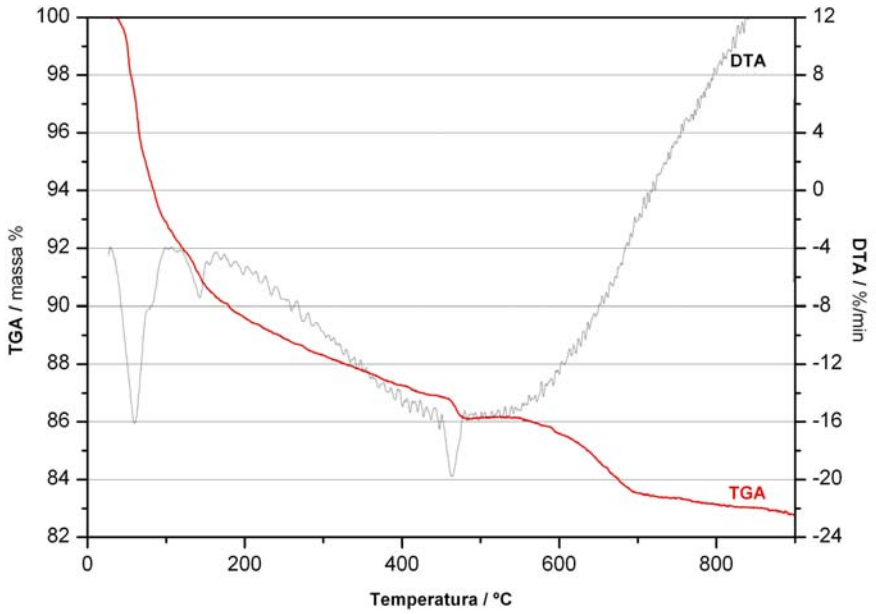


Figura B.11 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 56 dias de idade.

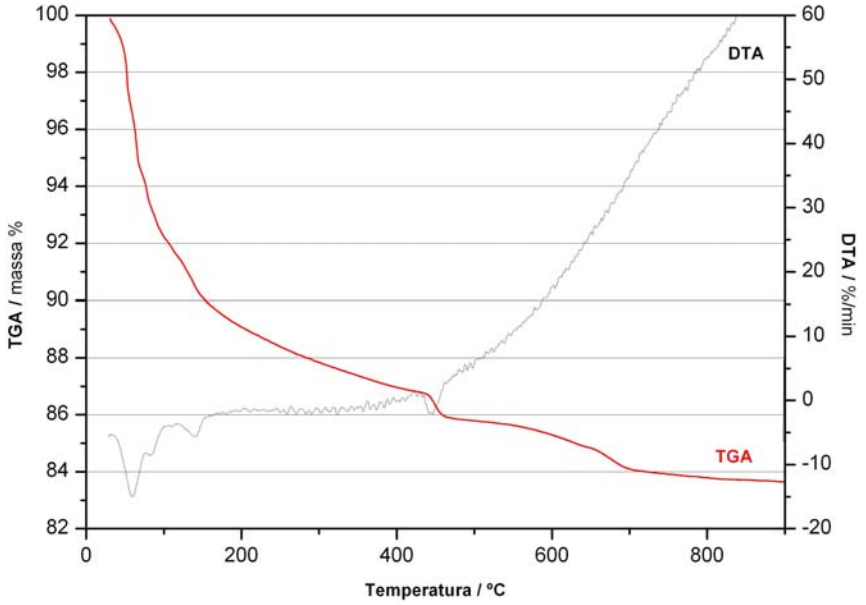


Figura B.12 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C30 CP III aos 91 dias de idade.

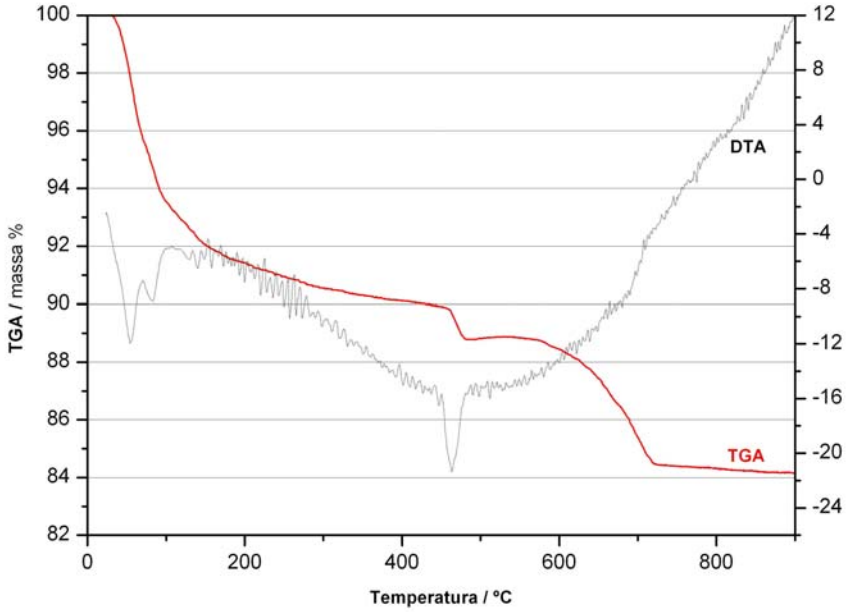


Figura B.13 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 3 dias de idade.

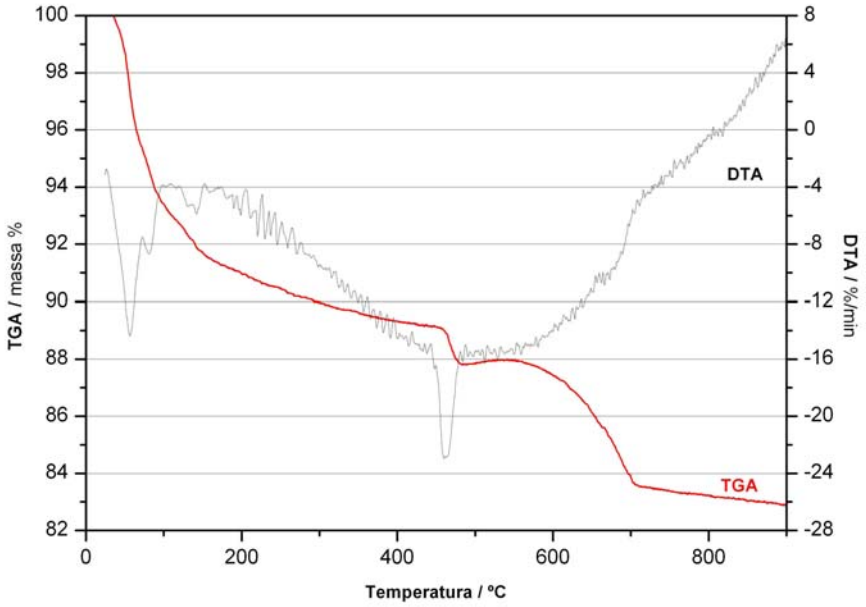


Figura B.14 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 7 dias de idade.

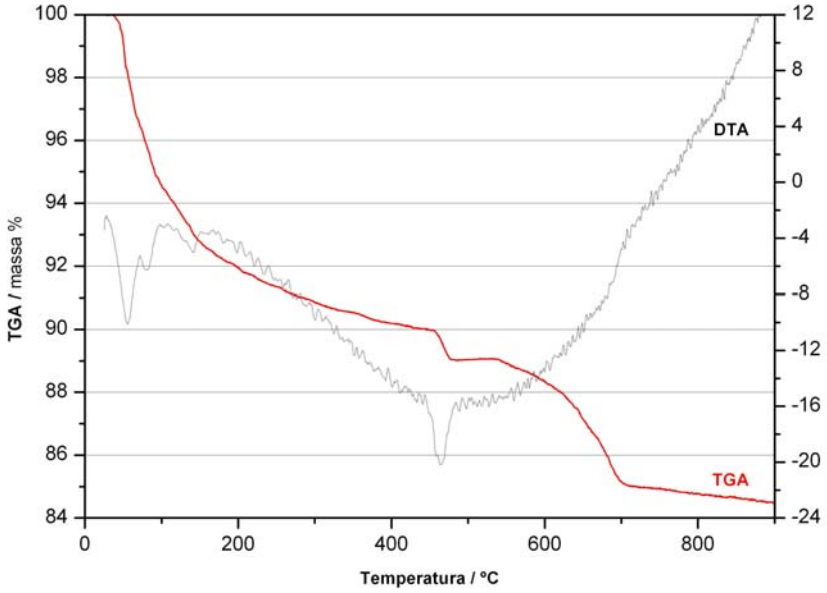


Figura B.15 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 14 dias de idade.

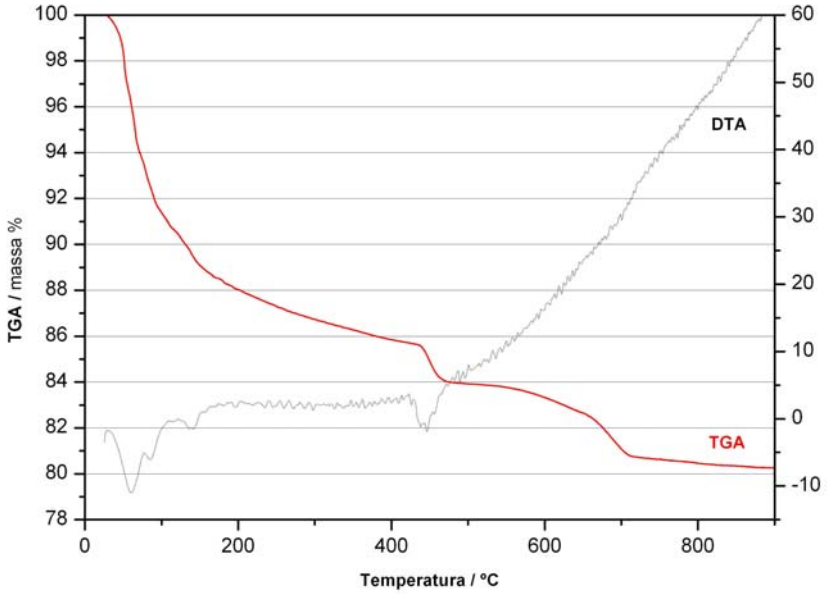


Figura B.16 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 28 dias de idade.

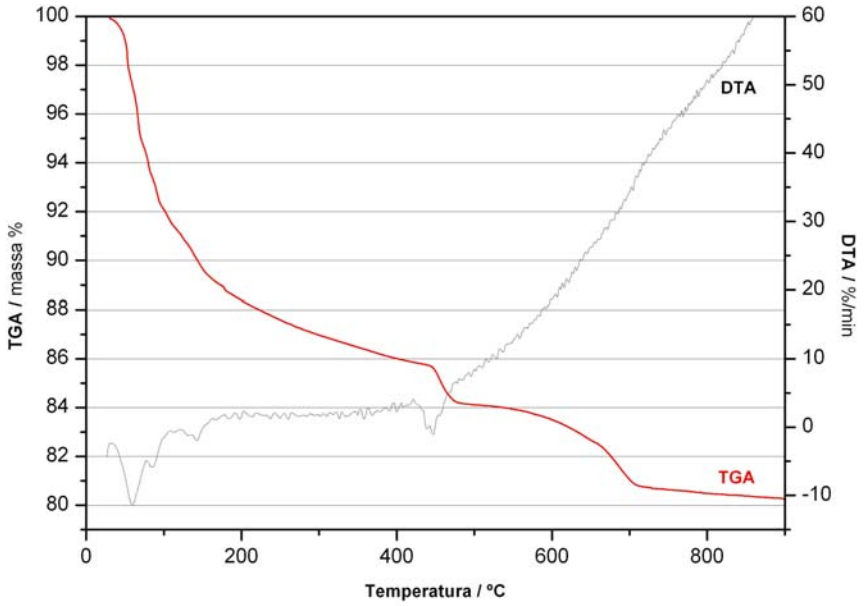


Figura B.17 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 56 dias de idade.

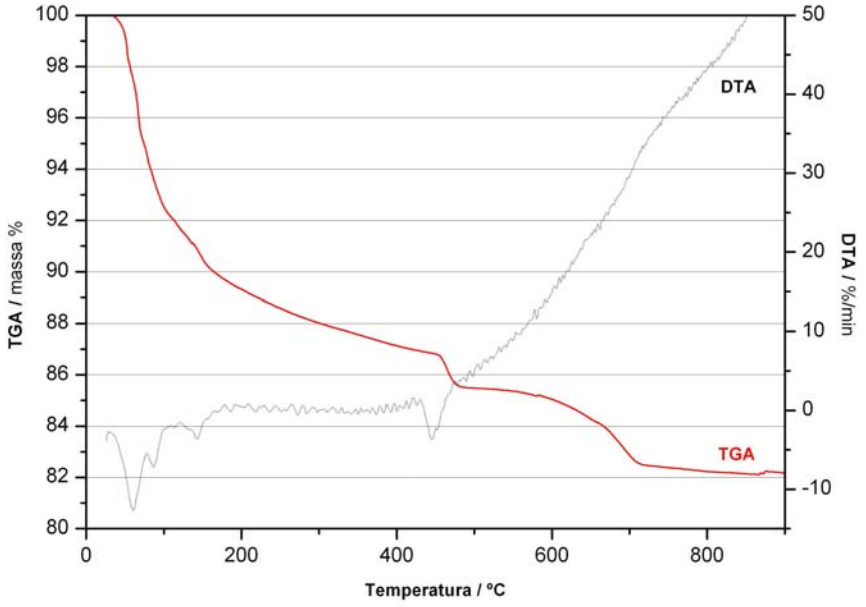


Figura B.18 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP II aos 91 dias de idade.

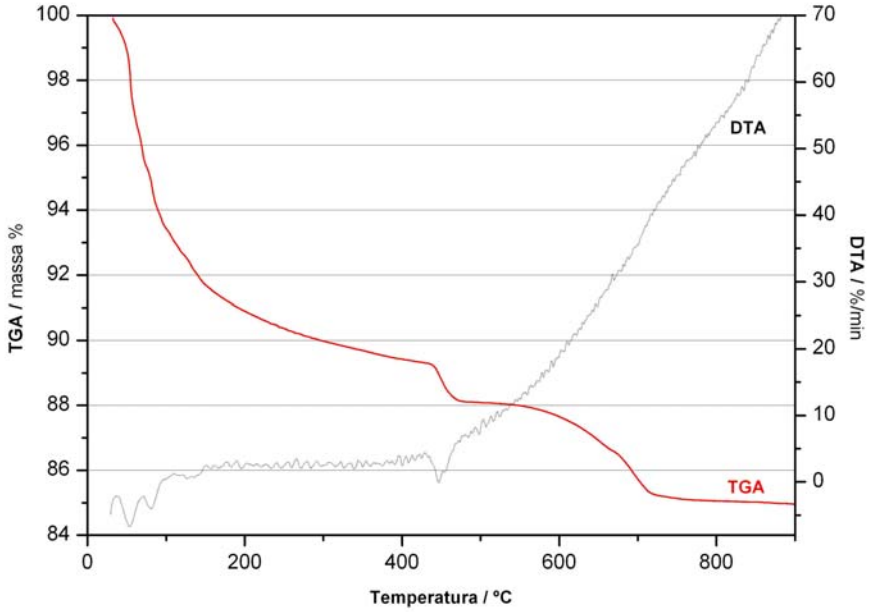


Figura B.19 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 3 dias de idade.

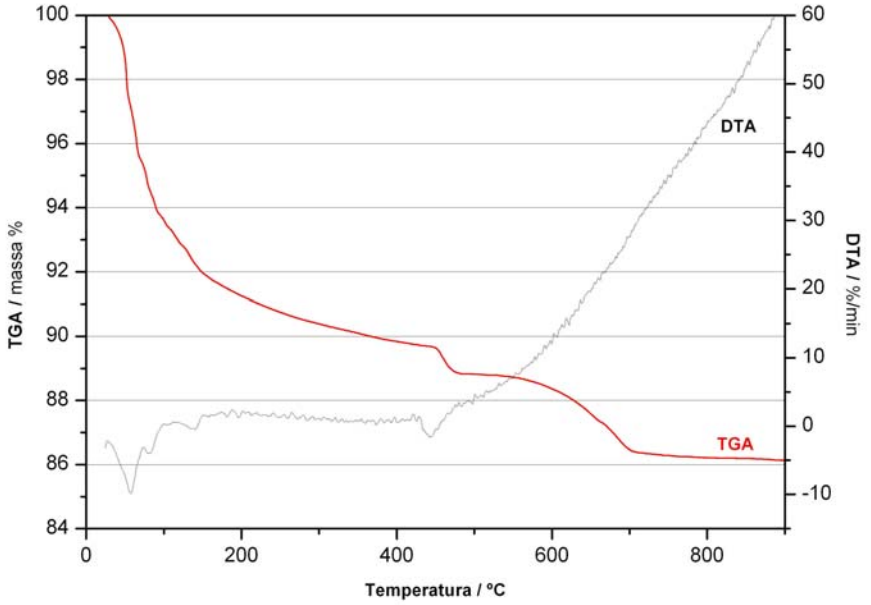


Figura B.20 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 7 dias de idade.

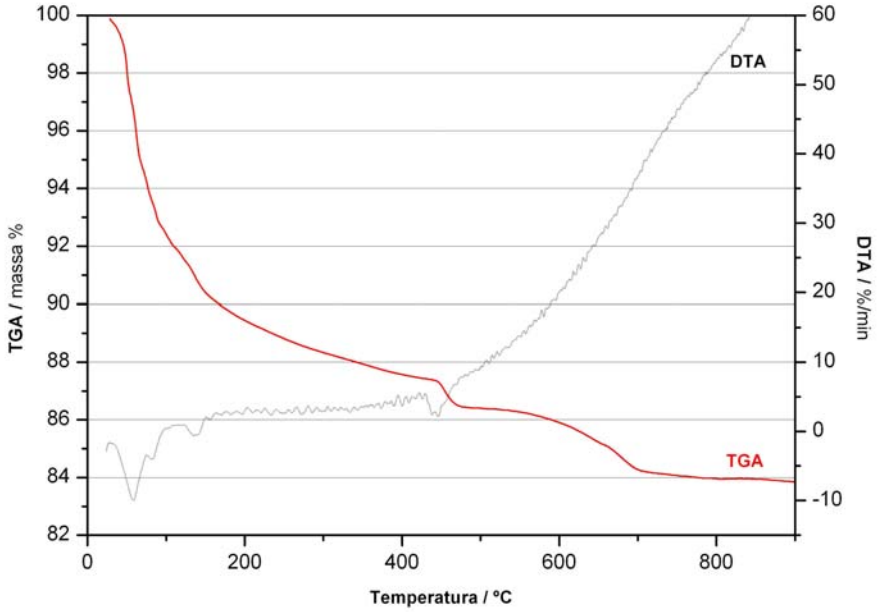


Figura B.21 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 14 dias de idade.

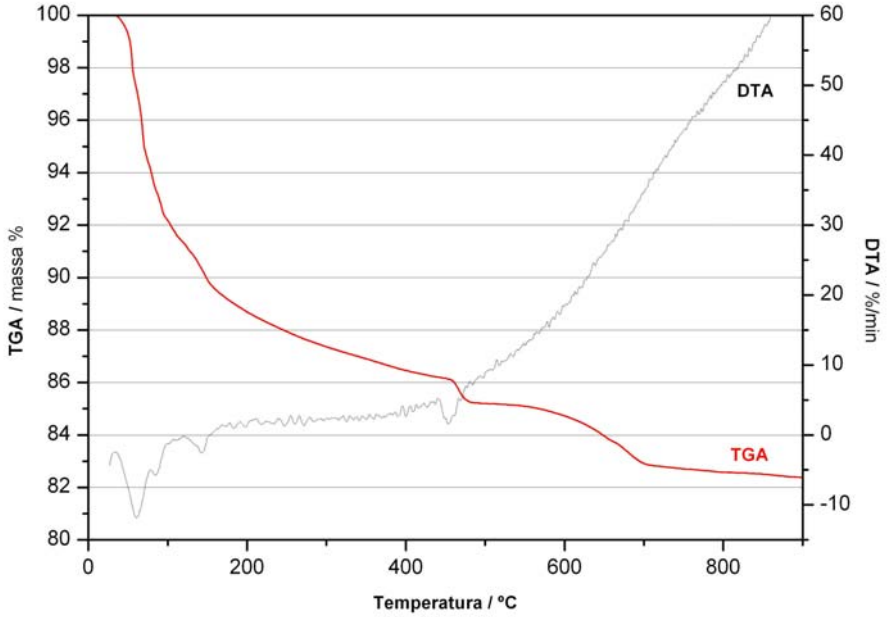


Figura B.22 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 28 dias de idade.

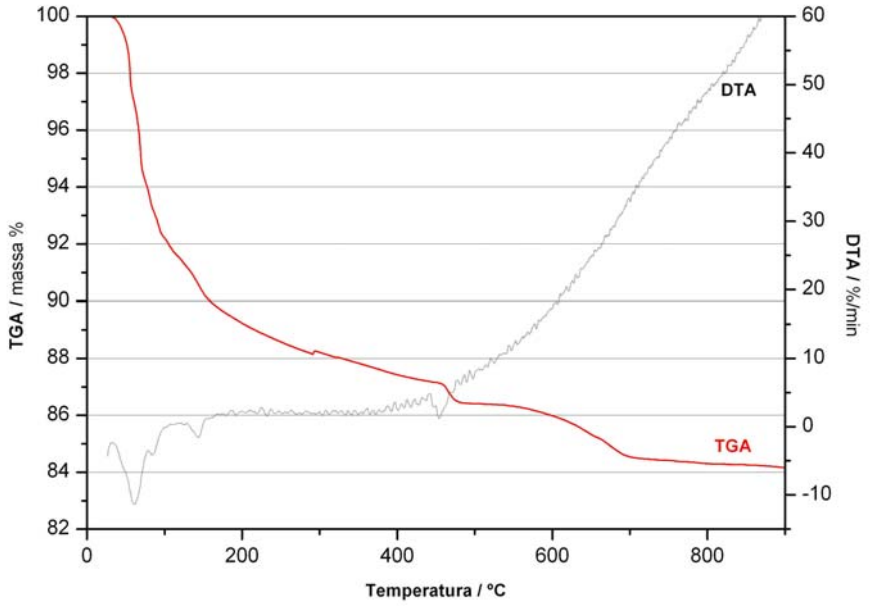


Figura B.23 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 56 dias de idade.

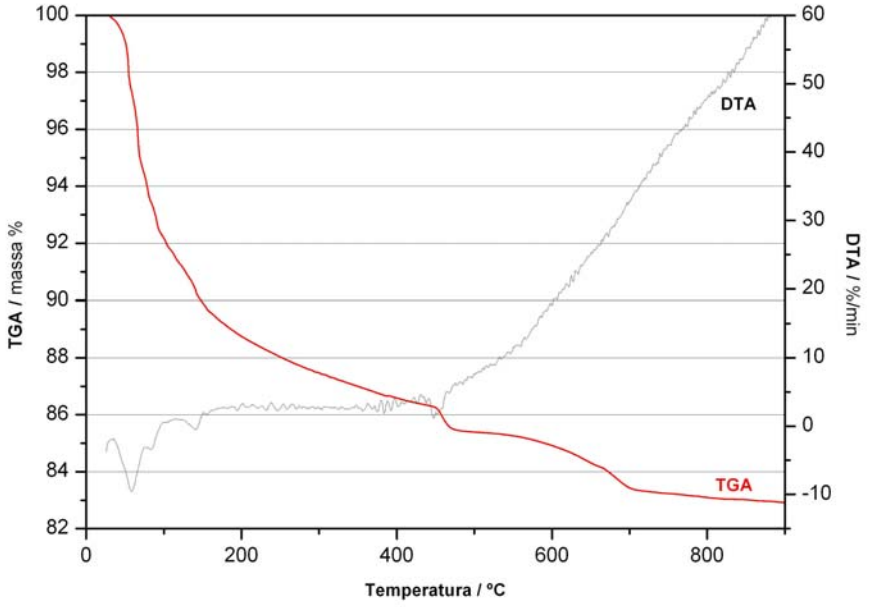


Figura B.24 - Resultado dos ensaios de análises térmicas realizados na argamassa da matriz do concreto C40 CP III aos 91 dias de idade.