

Charles Siervi Lacerda

**Estudo da Influência da Substituição de
Cimento Portland por Metacaulim em Concretos**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia**

Área de concentração:
Engenharia de Construção Civil

Orientador:
Prof. Dr. Paulo Helene

**São Paulo
Mar-2005**

“Que o teu orgulho e objetivo consistam
em por em teu trabalho algo que se
assemelhe a um milagre”

Leonardo da Vinci

Dedico esta obra aos meus pais,
sombra e água fresca dos dias quentes,
abrigo aconchegante das noites frias,
porto seguro desta minha viagem solitária e aventureira.
Que Deus os abençoe sempre!

Agradecimentos

É isso ... Não é o fim porque não tem fim. Não é a perfeição porque ela é inatingível. Mas é o ponto onde se pode dizer: É isso!! Após vários anos de trabalho, pesquisa, e de inúmeras intempéries, chega-se a um final que espero seja feliz. E não foi sozinho, embora sozinho muitas vezes tivesse me sentido. E, neste sentimento de emoção que me abate, sinto-me desejoso de agradecer a todos que, de uma forma ou outra, colaboraram para que isso se tornasse exatamente isso; bom ou ruim, bem ou mal, perfeito ou imperfeito, nada mais nada menos, mas exatamente isso. Assim, gostaria de agradecer à (ao):

- Prof. Paulo Helene, por me ter aceitado como seu orientando e pela amizade e apoio durante todos esses anos;
- Profa. Sílvia Selmo que me recebeu aqui na Escola Politécnica e que me ensinou os primeiros passos da pesquisa;
- Escola Politécnica pelos recursos técnicos disponibilizados;
- CAPES, pela bolsa de estudo;
- Prof. Carlos Tango, do IPT, e Prof. Antonio Figueiredo, da EPUSP, por terem, gentilmente, participado da banca de qualificação e pelas valiosas contribuições sugeridas;
- Eng. Marco Rabello e Eng. Guilherme Gallo, da Metacaulim do Brasil, pela atenção, incentivo e pelos recursos materiais empregados na pesquisa;
- ENGEMIX , MBT e HOLCIM, pelo apoio e material disponibilizado;
- Prof. Douglas Gouvêa, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, pelos ensaios de BET;
- Pessoal do laboratório CPqDCC: Sr. João, Reginaldo, Renata, Mário e Adilson. E, de forma especial, ao Dorval pela amizade e apoio;
- Estagiário Tiago, cuja dedicação e empenho contribuiu para os bons resultados alcançados nesta pesquisa;

- Ivan, chefe do Laboratório do PEF, pela ajuda indispensável nos ensaios de módulo de elasticidade;
- Pessoal da informática: Prof. Toledo, Rogério, em especial, Patrícia e Edson pelos inúmeros socorros prestados;
- Pessoal da biblioteca: Fátima, Vilma, Regina, e, em especial a Léo;
- Secretárias do PCC: Cristina, e, em especial a Engrácia e a Fátima pelas inúmeras ajudas prestadas;
- Professores do PCC: Vanderley John, Antonio Figueiredo, Mércia e Kai pela dedicação ao ensino e pesquisa e pela cordial atenção dispensada;
- Profa. Maria Alba, de forma especial, por sua admirável competência e dedicação ao estudo da química do cimento;
- Aos colegas da Sala Olimpo: Ademir, Andréa, Carine, Clóvis, Evandro, Fernanda, Ivie, Manuel, Marcelo, Marcos, Maurício, Paulo, Rui e Serra; e, em especial, Maira e Priscila pela amizade e o apoio na reta final;
- Profa. Dra. Eliana Monteiro, de Recife, ex-integrante da Sala Olimpo, também de forma especial, pela atenção e apoio nas horas difíceis, e, sobretudo, pela amizade;
- Meus pais, Omar e Hercília; meus irmãos, Max, Simone, Karine e Noelle; meus cunhados, Edson e Ângelo; minha cunhada Ângela, meus parentes e amigos, pelo apoio incondicional e compreensão;
- Por último, mas não menos importante, aos anônimos, pessoas que de alguma forma contribuíram para a minha sobrevivência aqui em SP; o pessoal do "bandejão" e o pessoal da limpeza.

E é isso...Para os que crêem, que "Deus vos abençoe", e para todos, meus sinceros agradecimentos com votos de saúde, paz, felicidades e que seus sonhos também se realizem. Obrigado pela ajuda.

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, março.2005.

Resumo

O metacaulim é um material de natureza pozolânica, de alta reatividade, obtida a partir da calcinação de argilas caulínicas, e, que vem surgindo no Brasil como uma nova opção técnica e comercial para os concretos onde se deseja elevada resistência e durabilidade. O presente trabalho visa avaliar o comportamento de concretos de cimento Portland com metacaulim relativamente à resistência mecânica e à durabilidade frente à penetração de íons cloreto, agente agressivo responsável pela maioria dos casos de corrosão de armaduras em obras litorâneas.

Para isso foram moldados corpos-de-prova cilíndricos para três diferentes famílias de concreto, sendo, uma com substituição de 8% do cimento, em massa, por metacaulim, objetivo maior da pesquisa; e outros dois, como referência, sendo um com substituição de 8% de cimento por sílica ativa, e, outro sem adição, denominado especificamente de concreto de referência.

O concreto com sílica ativa foi incluído nos estudos por ser essa adição mineral a mais tradicional e largamente utilizada na obtenção de concretos de alto desempenho, no Brasil e no exterior.

Os ensaios de resistência mecânica compreenderam os de resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e módulo de elasticidade estático, em idades de 1, 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Já os ensaios de durabilidade foram os de resistência à penetração de íons cloreto, absorção de água, índices de vazios e resistividade elétrica, aos 28, 63 e 91 dias.

Os resultados obtidos indicaram que o metacaulim melhora as propriedades do concreto em níveis equivalentes aos da sílica ativa, comparativamente ao concreto de referência, não só com relação à resistência mecânica como também quanto à resistência a penetração de agentes agressivos, tornando-se mais uma opção interessante na busca da melhoria da qualidade, da economia e da durabilidade dos concretos de cimento Portland.

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, março.2005.

Abstract

Metakaolin is a high reactivity pozzolanic material obtained through the calcination of caulinitic clays. Its use has started in Brazil as a new choice for the concrete where the high resistance and durability is needed. The present work aims to evaluate the behavior of Portland cement concrete with metakaolin not only to the point of view of mechanical resistance but also durability related to the penetration of ions chloride which is the most aggressive agent responsible for the majority cases of corrosion in offshore reinforced concrete structures.

Specimens were molded with three different families of concrete, being, one with substitution of 8% of the cement, in mass, for metakaolin, main objective of this research; and two others, as reference, being one with substitution of 8% of cement for silica fume, and, other one without mineral admixture, called control concrete.

The concrete with silica fume was enclosed in the studies because it is the most currently used mineral admixture for high performance concrete in Brasil.

The tests on mechanical resistance were: compressive strength, splitting tensile strength and static modulus of elasticity, in ages of 1, 7, 28, 63, 91 and 182 days. The tests on durability were rapid chloride permeability test, absorption, voids and electrical resistivity, in ages of 28, 63 and 91 days.

The results show that metakaolin improves all tests results so far as silica fume compared to the control concrete not only on mechanical resistance but also on the penetration of aggressive agents. So, metakaolin can be considered a new interesting option to the quality, economy and durability of high performance concrete.

Sumário

RESUMO	I
ABSTRACT	II
SUMÁRIO	III
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XVI
INTRODUÇÃO	1
Considerações iniciais.....	1
Justificativa e importância do tema.....	1
Pesquisadores e centros de pesquisa sobre o tema.....	3
Objetivo da pesquisa	6
Conteúdo desta dissertação.....	7
CAPÍTULO 1	9
1.SUSTENTABILIDADE.....	9
1.1. O controle ambiental.....	11
1.2. Reduzindo o impacto ambiental na busca do desenvolvimento sustentável.....	13
1.2.1.Aumento da durabilidade dos concretos de cimento Portland;	13
1.2.2.Uso de materiais cimentícios adicionais;	15
1.2.3.Reciclando o concreto.....	16
1.3. De olho no futuro.....	18

CAPÍTULO 2	19
2.METACAULIM	19
2.1. Definições	19
2.2. Resumo histórico	21
2.2.1. Uso de pozolana de argila calcinada no Brasil	23
2.3. Produção	25
2.3.1. Aspectos geológicos da matéria-prima.....	25
2.3.2. Aspectos mineralógicos da matéria-prima.....	26
2.3.3. Adequação da matéria-prima	27
2.3.4. Processo produtivo.....	28
2.3.5. Ativação térmica	29
2.3.6. Temperatura de calcinação	30
2.3.7. Processo de desidroxilação.....	31
2.4. Características químicas e físicas	32
2.4.1. Composição química.....	33
2.4.2. Composição mineralógica.....	36
2.4.3. Características das partículas.....	36
2.5. Atividade e reatividade pozolânica	38
2.5.1. Índice de reatividade pozolânica.....	39
2.5.2. Fatores que influenciam a reatividade pozolânica.....	41
2.5.2.1. Mineralogia da pozolana	42
2.5.2.2. Finura.....	43
2.5.2.3. Temperatura de calcinação	44
2.5.2.4. Temperatura da solução	44
2.5.2.5. Temperatura de cura.....	45
2.5.2.6. Razão metacaulim/hidróxido de sódio.....	45
2.6. Mecanismos e produtos da reação pozolânica	48
2.6.1. Sistema Pozolana — Hidróxido de Cálcio	49
2.6.1.1. Efeito da temperatura de cura nos produtos da reação	52
2.6.2. Sistema Pozolana — C_3S	52
2.6.3. Sistema Pozolana — C_3A	53
2.6.4. Sistema Pozolana — Cimento.....	54

2.7. Influência da pozolana na pasta de cimento	55
2.7.1. Consumo de hidróxido de cálcio.....	55
2.7.2. Estrutura dos Poros em Pasta de Cimento com Pozolanas.....	56
2.7.3. Resistência Mecânica de Cimento com Pozolanas	57
2.7.4. Influência da relação água/sólidos sobre a resistência mecânica	58
2.8. Modelagem teórica da reatividade pozolânica em concreto	58
2.9. Efeitos do metacaulim nas propriedades do concreto fresco	59
.....	
2.9.1. Consumo de água.....	60
2.9.2. Ar incorporado	60
2.9.3. Exsudação.....	61
2.9.4. Tempo de pega.....	62
2.10. Efeitos do metacaulim nas propriedades do concreto	64
endurecido.....	64
2.10.1. Zona de transição	64
2.10.2. Resistência à compressão	65
2.10.3. Resistência à flexão.....	68
2.10.4. Resistência de aderência.....	69
2.10.5. Módulo de elasticidade.....	70
2.10.6. Fluência	71
2.10.7. Retração por secagem	72
2.10.8. Calor de hidratação	74
2.10.9. Coloração	75
2.11. Aspectos de durabilidade	76
2.11.1. Permeabilidade.....	77
2.11.1.1. Permeabilidade à água	78
2.11.1.2. Permeabilidade a íons cloreto.....	78
2.11.2. Carbonatação.....	82
2.11.3. Resistência a sulfatos e ácidos.....	84
2.11.4. Resistência ao fogo	86
2.11.5. Reatividade álcali-agregado	88

CAPÍTULO 3	91
3.PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	91
3.1. Programação dos experimentos	91
3.2. Caracterização dos materiais	91
3.2.1.Cimento.....	92
3.2.2.Agregado graúdo	92
3.2.3.Agregado miúdo	92
3.2.4.Metacaulim	92
3.2.5.Sílica ativa	96
3.2.6.Aditivo químico	96
3.2.7.Água	96
3.3. Variáveis de estudo	97
3.3.1.Variáveis independentes.....	97
3.3.2.Variáveis dependentes	97
3.3.3.Variáveis intervenientes	98
3.4. Dosagem do concreto	98
3.4.1.Estudo de dosagem	99
3.4.2.Procedimento de mistura	100
3.5. Moldagem, armazenamento e cura dos corpos-de-prova	100
3.6. Preparo dos corpos-de-prova	102
3.6.1.Corpos-de-prova para ensaios de resistência mecânica.....	102
3.6.2.Corpos-de-prova para ensaios de durabilidade	103
3.7. Procedimentos de ensaio	103
3.7.1.Ensaio no concreto fresco	103
3.7.1.1. Teor de ar incorporado.....	103
3.7.1.2. Massa específica.....	104
3.7.2.Ensaio no concreto endurecido – resistência mecânica.....	105
3.7.2.1. Resistência à compressão axial	105
3.7.2.2. Resistência à tração por compressão diametral.....	106
3.7.2.3. Módulo de elasticidade	107
3.7.3.Ensaio no concreto endurecido - durabilidade	108

3.7.3.1. Resistência à penetração de íons cloreto	108
3.7.3.2. Absorção de água por imersão e índice de vazios.....	111
3.7.3.3. Resistividade elétrica	112
CAPÍTULO 4	113
4.RESULTADOS.....	113
4.1. Concreto no Estado Fresco	113
4.1.1.Trabalhabilidade.....	113
4.1.2.Coesão.....	113
4.1.3.Relação água/aglomerantes.....	113
4.1.4.Teor de Ar Incorporado.....	114
4.1.5.Massa Específica.....	114
4.1.6.Consumo de aglomerantes.....	115
4.2. Concreto no Estado Endurecido – Resistência Mecânica.....	115
4.2.1.Resistência à compressão axial.....	115
4.2.2.Resistência à tração por compressão diametral.....	116
4.2.3.Módulo de elasticidade	118
4.3. Concreto no Estado Endurecido – Durabilidade.....	122
4.3.1.Resistência à Penetração de Íons Cloreto.....	122
4.3.2.Absorção de Água por Imersão e Índice de Vazios.....	123
4.3.3.Resistividade Elétrica	124
CAPÍTULO 5	126
5.DISSCUSSÃO DOS RESULTADOS	126
5.1. Diagrama de Dosagem	127
5.2. Concreto no Estado Fresco	129
5.2.1.Trabalhabilidade.....	129
5.2.2.Coesão.....	131
5.2.3.Teor de Ar Incorporado.....	132
5.2.4.Massa Específica.....	133
5.3. Concreto no Estado Endurecido – Resistência Mecânica.....	134

5.3.1. Resistência à Compressão Axial	134
5.3.2. Resistência à Tração por Compressão Diametral.....	143
5.3.3. Módulo de Elasticidade	147
5.4. Concreto no Estado Endurecido - Durabilidade.....	151
5.4.1. Penetração de Íons Cloreto	151
5.4.2. Absorção.....	156
5.4.3. Índice de Vazios	157
5.4.4. Resistividade Elétrica	158
5.5. Performance do Concreto com o Uso do Metacaulim	161
5.5.1. Análise qualitativa	161
5.5.2. Análise quantitativa	163
CAPÍTULO 6	167
6. MODELAGEM TEÓRICA	167
6.1. Modelagem Teórica da Atividade Pozolânica em Sistemas Pozolana-Cimento Portland.....	167
6.2. Teor de Pozolana.....	171
CAPÍTULO 7	174
7. AVALIAÇÃO ECONÔMICA	174
7.1. Introdução.....	174
7.2. Avaliação dos concretos estudados	175
7.3. Dedução da função custo.....	176
7.4. Adequação das funções custo aos concretos estudados.....	180
7.4.1. Concreto de referência	181
7.4.2. Concreto com metacaulim	182
7.4.3. Concreto com sílica ativa.....	183
7.5. Aplicação prática das funções custo.	184

CAPÍTULO 8	191
8.CONCLUSÕES	191
8.1. Concreto no estado fresco	192
8.2. Concreto no estado endurecido	194
8.2.1.Resistência Mecânica.....	194
8.2.2.Durabilidade.....	196
8.2.3.Custos.....	198
8.3. Conclusão final	199
8.4. Sugestões para pesquisas futuras	201
ANEXO I	203
I.CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	203
I.1 Cimento	203
I.1.1 Propriedades Físico-Mecânicas	203
I.1.2 Propriedades Químicas.....	204
I.2 Agregados	205
I.2.1 Agregado Graúdo e Miúdo – Granulometria.....	205
I.2.2 Curva Granulométrica do Agregado Graúdo.....	206
I.2.3 Curva Granulométrica do Agregado Miúdo	206
I.3 Aditivo químico	207
I.3.1 Caracterização	207
ANEXO II	208
II.CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DO METACALIM	208
II.1 Análise Química Semi-Quantitativa por Fluorescência de Raios-X	208
II.2 Análise de Tamanho de Partículas	209

II.3	Análise por Difractometria de Raios-X	210
II.3.1	Difratogramas do Metacaulim	211
II.4	Determinação de Atividade Pozolânica – Método de Chapelle Modificado	212
ANEXO III	213
III.RESULTADOS DOS ENSAIOS.....	213
III.1	Resultados dos Ensaios de Resistência à Compressão a 1, 7, 28, 63, 91 e 182 dias. (NBR 5739)	213
III.2	Resultados dos Ensaios de Resistência à Tração por Compressão Diametral, aos 7, 28, 63, 91 e 182 dias.	214
III.3	Resultados dos Ensaios de Módulo de Elasticidade, aos 7 e 28, 91 e 182 dias.	215
III.4	Resultados dos Ensaios de Resistência à Penetração de Íons Cloreto, aos 28, 63 e 91 dias.	216
III.5	Resultados dos Ensaios de Resistividade Elétrica, aos 28, 63 e 91 dias.	217
III.6	Resultados dos Ensaios de Absorção de Água por Imersão e do Índice de Vazios, aos 28 dias. (ASTM C 642)	218
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	219
APÊNDICE.....	231

Lista de Figuras

Figura 2-1 <i>Estrutura molecular bidimensional da argila mais simples, a caulinita, que exibe padrão lamelar estratificado, segundo VAN VLACK</i>	26
Figura 2-2 <i>Vista geral e detalhe do forno rotativo da fábrica</i>	29
Figura 2-3 <i>Representação química da formação do metacaulim, segundo GRIM</i>	32
Figura 2-4 <i>Variação da resistência à compressão, aos 7 e 28 dias, para diferentes relações MK/CH (MURAT)</i>	46
Figura 2-5 <i>Variação da resistência à compressão, aos 28 dias, relativamente à variação da relação MK/CH, para diversas relações água/sólidos(AMBROISE)</i>	47
Figura 3-1 <i>Distribuição granulométrica das partículas do metacaulim</i>	94
Figura 3-2 <i>Ensaio de determinação do teor de ar incorporado. O aparelho aberto já preenchido com concreto e fechado pronto para a determinação</i>	104
Figura 3-3 <i>Determinação da massa específica do concreto no estado fresco. O recipiente é preenchido em duas camadas com vibração e, em seguida, pesado</i>	105
Figura 3-4 <i>Ensaio de resistência à compressão axial em corpo-de-prova cilíndrico</i>	105
Figura 3-5 <i>Esquema simplificado do ensaio de tração por compressão diametral</i>	106
Figura 3-6 <i>Corpo-de-prova preparado para o ensaio de módulo de elasticidade</i>	107
Figura 3-7 <i>Sistema eletrônico de aquisição de dados para o ensaio de módulo de elasticidade</i>	107

Figura 3-8	<i>Representação gráfica do carregamento: 1 – Região de carregamento e descarregamento (5 ciclos); 2 – Carregamento com 0,5 MPa (1 min); 3 – Carregamento com 30% da resistência prevista (1 min); 4 – Carga de ruptura.</i>	108
Figura 3-9	<i>Partição dos corpo-de-prova cilíndricos de 10x20 cm para o ensaio de resistência à penetração de íons cloreto.</i>	109
Figura 3-10	<i>Amostras depositadas no dessecador.</i>	110
Figura 3-11	<i>Amostra fixada entre duas células com reservatório.</i>	110
Figura 3-12	<i>Ensaio de resistência à penetração de íons cloreto, em andamento.</i>	111
Figura 3-13	<i>Fases da determinação da absorção de água e índice de vazios: secagem em estufa, saturação em água e fervura.</i>	112
Figura 3-14	<i>Medida da resistividade utilizando o aparelho de Wenner.</i>	112
Figura 5-1	<i>Modelo de diagrama de dosagem.</i>	127
Figura 5-2	<i>Deslizamento observado entre as camadas da estrutura lamelar da caulinita, segundo VAN VLACK, similar ao que ocorre com o metacaulim.</i>	130
Figura 5-3	<i>Teores de ar aprisionado determinados para os concretos estudados.</i>	133
Figura 5-4	<i>Massas específicas dos concretos estudados.</i>	134
Figura 5-5	<i>Diagrama de dosagem, com as curvas de resistência à compressão axial, para o concreto de referência, sem adição, nas idades de 1, 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm.</i>	135
Figura 5-6	<i>Diagrama de dosagem, com as curvas de resistência à compressão axial, para o concreto com substituição de 8% de cimento por metacaulim, nas idades de 1, 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm.</i>	137

- Figura 5-7 *Diagrama de dosagem, com as curvas de resistência à compressão axial, para o concreto com substituição de 8% de cimento por sílica ativa, nas idades de 1, 7, 28, 63 e 91 dias. Slump 80±10 mm.* 138
- Figura 5-8 *Visualização gráfica da resistência relativa para os concretos com metacaulim e com sílica ativa, comparativamente ao de referência, para as idades de 1, 7, 28, 63 e 91 dias. Traço 1:4.* 140
- Figura 5-9 *Resultados de resistência à tração por compressão diametral, para o concreto de referência, sem adição, nas idades de 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm.* 144
- Figura 5-10 *Resultados de resistência à tração por compressão diametral, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por metacaulim; nas idades de 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm.* 145
- Figura 5-11 *Resultados de resistência à tração por compressão diametral, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por sílica ativa; nas idades de 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm. .* 146
- Figura 5-12 *Diagrama de dosagem, com os resultados de resistência à tração por compressão diametral, aos 28 dias, para os concretos estudados.* 147
- Figura 5-13 *Evolução do módulo de elasticidade, para o concreto de referência, sem adição, nas idades de 7, 28, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm.* 148
- Figura 5-14 *Evolução do módulo de elasticidade, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por metacaulim; nas idades de 7, 28, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm.* 149
- Figura 5-15 *Evolução do módulo de elasticidade, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por sílica ativa; nas idades de 7, 28, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm.* 149
- Figura 5-16 *Resultados de módulo de elasticidade, aos 28 dias, para os concretos estudados. Slump 80±10 mm.* 150

Figura 5-17 <i>Evolução da resistência à penetração de íons cloreto, para o concreto de referência, sem adição, nas idades de 28, 63 e 91 dias. Slump 80±10 mm.</i>	152
Figura 5-18 <i>Evolução da resistência à penetração de íons cloreto, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por metacaulim; nas idades de 28, 63 e 91 dias. Slump 80±10 mm. ...</i>	153
Figura 5-19 <i>Evolução da resistência à penetração de íons cloreto, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por sílica ativa; nas idades de 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm.</i>	153
Figura 5-20 <i>Resultados de resistência à penetração de íons cloreto, aos 28 dias, para os concretos estudados.</i>	154
Figura 5-21 <i>Resultados de absorção de água, aos 28 dias, para os concretos estudados.</i>	156
Figura 5-22 <i>Resultados de índices de vazios, aos 28 dias, para os concretos estudados.</i>	157
Figura 5-23 <i>Evolução da resistividade elétrica, para o concreto de referência, sem adição, nas idades de 28, 63 e 91 dias.</i>	158
Figura 5-24 <i>Evolução da resistividade elétrica, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por metacaulim; nas idades de 28, 63 e 91 dias. Slump 80±10 mm.</i>	159
Figura 5-25 <i>Evolução da resistividade elétrica, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por sílica ativa; nas idades de 28, 63 e 91 dias. Slump 80±10 mm</i>	160
Figura 5-26 <i>Resultados de resistividade elétrica, aos 28 dias, para os concretos estudados.</i>	161
Figura 5-27 <i>Diagrama de dosagem para resistência à compressão, aos 28 dias.</i>	163
Figura 5-28 <i>Consumo de cimento (kg/m³) para os concretos de referência e para os concretos com substituição de cimento por metacaulim.</i>	164

Figura 7-1 <i>Custo dos concretos estudados para várias relações água/aglomerantes.</i>	185
Figura 7-2 <i>Diferença percentual entre os custos dos concretos estudados, para uma determinada relação a/mc.</i>	186
Figura 7-3 <i>Custos por metro cúbico (R\$/m³) dos concretos estudados, para diversas resistências à compressão, aos 28 dias.</i>	187
Figura 7-4 <i>Análise comparativa de custos dos concretos estudados, para resistência à compressão entre 30 e 60 MPa.</i>	190

Lista de Tabelas

Tabela 2-1 <i>Limites estabelecidos, por algumas normas, para pozolanas.....</i>	33
Tabela 2-2 <i>Análises típicas de óxidos de algumas pozolanas.....</i>	34
Tabela 2-3 <i>Composições químicas de algumas pozolanas de argilas calcinadas brasileiras.....</i>	35
Tabela 2-4 <i>Resultados de resistência à compressão obtidos por CALDARONE et al em concretos com substituição de 5% e 10% do cimento por metacaulim e por sílica ativa.</i>	68
Tabela 2-5 <i>Resultados de resistência à flexão, CALDARONE et al</i>	69
Tabela 2-6 <i>Resultados de módulo de elasticidade estático, CALDARONE et al ..</i>	70
Tabela 2-7 <i>Resultados de módulo de elasticidade dos ensaios de BROOKS; MEGAT JOHARI.....</i>	71
Tabela 2-8 <i>Resultados de retração por secagem,.....</i>	73
Tabela 2-9 <i>Resultados de permeabilidade a cloretos (ASTM C 1202)</i>	80
Tabela 2-10 <i>Carga passante, em coulombs, para concretos com argila calcinada, aos 56 e 390 dias (DETWILER).</i>	81
Tabela 2-11 <i>Resultados de BODDY et al para resistividade e resistência a íons cloreto, aos 28 dias.....</i>	81
Tabela 3-1 <i>Resultados em % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100%.....</i>	93
Tabela 3-2 <i>Análise de tamanho de partículas.</i>	94
Tabela 3-3 <i>Resultado da análise por difratometria de raios-x.....</i>	95
Tabela 3-4 <i>Resultado de atividade pozolânica</i>	95
Tabela 3-5 <i>Variáveis dependentes escolhidas.....</i>	98

Tabela 3-6 Síntese dos traços estudados.....	100
Tabela 3-7 Corpos-de-prova, confeccionados e ensaiados, e volume total de concreto.....	101
Tabela 4-1 Teor de ar incorporado nos concretos estudados.....	114
Tabela 4-2 Valores obtidos de massa específica dos concretos.....	114
Tabela 4-3 Consumo de aglomerantes dos concretos estudados, em kg/m ³ ...	115
Tabela 4-4 Resumo dos resultados de compressão axial, "slump" 80±1 mm.	116
Tabela 4-5 Resistência à tração por compressão diametral para os concretos com 7 e 28 dias de idade e slump 80±10 mm, e, limites propostos pelo CEB-FIP Model Code 90.....	117
Tabela 4-6 Resistência à tração por compressão diametral para os concretos com 63 e 91 dias de idade e slump 80±10 mm, e, limites propostos pelo CEB-FIP Model Code 90.	117
Tabela 4-7 Resistência à tração por compressão diametral para os concretos com 182 dias de idade e slump 80±10 mm, e, limites propostos pelo CEB-FIP Model Code 90.	118
Tabela 4-8 Módulo de elasticidade para 7 dias, slump 80±10 mm, e modelos de previsão (itens "a" a "d" de 4.2.3).....	120
Tabela 4-9 Módulo de elasticidade para 28 dias, slump 80±10 mm, e modelos de previsão (itens "a" a "d" de 4.2.3).....	121
Tabela 4-10 Módulo de elasticidade para 91 dias, slump 80±10 mm, e modelos de previsão (itens "a" a "d" de 4.2.3).	121
Tabela 4-11 Módulo de elasticidade para 182 dias, slump 80±10 mm, e modelos de previsão (itens "a" a "d" de 4.2.3).	122
Tabela 4-12 Resistência à penetração de íons cloreto, para 28, 63 e 91 dias.Carga passante expressa em Coulombs. Classificação pela ASTM C 1202.....	123

Tabela 4-13	<i>Classificação dos concretos quanto à durabilidade relativamente à absorção de água e índice de vazios, aos 28 dias.....</i>	124
Tabela 4-14	<i>Resistividade elétrica aos 28, 63 e 91 dias.</i>	124
Tabela 5-1	<i>Equações de resistência à compressão, de acordo com a Lei de Abrams, para o concreto de referência, nas idades ensaiadas.</i>	136
Tabela 5-2	<i>Equações para as Leis de Lyse e Molinari para o concreto de referência, sem adição.....</i>	136
Tabela 5-3	<i>Equações de resistência à compressão, de acordo com a Lei de Abrams, para o concreto com substituição de 8% do cimento, em massa, por metacaulim, nas idades ensaiadas.</i>	138
Tabela 5-4	<i>Equações para as Leis de Lyse e Molinari para o concreto com 8% de substituição de cimento por metacaulim.....</i>	138
Tabela 5-5	<i>Equações de resistência à compressão, de acordo com a Lei de Abrams, para o concreto com substituição de 8% do cimento, em massa, por sílica ativa, nas idades ensaiadas.</i>	139
Tabela 5-6	<i>Equações para as Leis de Lyse e Molinari para o concreto com 8% de substituição de cimento por sílica ativa.</i>	139
Tabela 5-7	<i>Resistência relativa à compressão para as idades de 1, 7, 28, 63, 91 e 182 dias dos concretos com metacaulim e com sílica ativa.</i>	140
Tabela 5-8	<i>Consumo de aglomerantes (kg/m^3) para determinadas resistências do concreto à compressão, aos 28 dias de idade para os concretos com metacaulim comparativamente aos concretos de referência... </i>	164
Tabela 5-9	<i>Consumo de aglomerantes (kg/m^3) para determinadas resistências do concreto à compressão, aos 28 dias de idade, para concretos com sílica ativa comparativamente aos concretos de referência.....</i>	165
Tabela 5-10	<i>Resistência à compressão (MPa) para uma mesma relação a/ag, a 28 dias de idade.</i>	165

Tabela 6-1 <i>Resumo das composições químicas, em % de óxidos, e das frações, em peso, dos constituintes do cimento CPV ARI Plus RS, do metacaulim e da sílica usados no estudo.</i>	168
Tabela 6-2 <i>Composição química final dos traços estudados, em kg/m³.</i>	169
Tabela 7-1 <i>Custos e massas específicas das matérias primas dos concretos estudados.</i>	181
Tabela 7-2 <i>Custos dos concretos estudados para diversas relações água/materiais cimentícios.</i>	185
Tabela 7-3 <i>Custos totais e comparativos dos concretos estudados para diversas resistências à compressão, aos 28 dias.</i>	187
Tabela 7-4 <i>Influência dos aglomerantes no custo do concreto para as resistências à compressão de 30 e 40 MPa, aos 28 dias.</i>	189

Introdução

Considerações iniciais

O concreto, produzido com cimento Portland, areia, pedra e água, é um dos materiais mais consumidos no mundo. Isto porque apresenta uma versatilidade de aplicações que nenhum outro material supera. Como já foi mencionado em muitos outros trabalhos, o concreto é o segundo material mais consumido pelo homem, só perdendo para a água¹.

A sua característica hidráulica é um dos principais responsáveis por tamanha utilização. À medida que o concreto entra em contato com a água ele se torna mais resistente, então, excelente para estruturas que pretendem controlar, estocar e transportar água. O aço ou a madeira, outros materiais também muito utilizados na construção civil, não suportariam tal utilização.

Assim, o concreto, ao longo dos tempos foi sendo utilizado nas mais diversas obras, desde as pontes e aquedutos romanos, com concreto simples, até os mais modernos prédios de edifícios, do século XX, com concreto armado.

Justificativa e importância do tema

A sociedade vem com o tempo se deparando com dois problemas relativos às estruturas de concreto. O primeiro, de caráter ambiental, e um segundo de caráter prático.

Com o crescente uso do concreto para as mais diversas aplicações, aumentou também a necessidade de se produzir mais cimento. Esse aumento de produção tem causado sérios problemas ambientais em todo o mundo. Por um lado, a poluição do ar causada pelo CO₂, resultante da queima da matéria prima, e, por outro lado, a degradação ambiental pela obtenção dessa matéria prima

¹ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora Pini Ltda., 1ª edição, São Paulo, 2000.

em larga escala. Além disso, existe também a questão ambiental relativa à fonte energética de alimentação do forno, dependendo do tipo utilizado.

Do ponto de vista prático o que vem ocorrendo é a utilização do concreto a cada dia em ambientes mais agressivos tais como obras litorâneas e marítimas, plantas industriais, obras de saneamento e outras. Além disso, a utilização do concreto em estruturas cada vez maiores e mais esbeltas.

Assim, tornou-se imperioso o desenvolvimento de concretos especiais que pudessem atender a essas necessidades.

Então, nos últimos anos, tem-se observado um aumento considerável no interesse, uso e estudo dos concretos de alto desempenho não só pela sua maior resistência à compressão, mas também pela maior durabilidade, fruto de sua estrutura interna e natureza de seus materiais constituintes.

A obtenção desses concretos tem sido feita através dos avanços na tecnologia do concreto, e, principalmente, utilizando-se materiais cimentícios adicionais tais como escória de alto-forno, cinza volante, pozolanas naturais e, sílica ativa quando maiores resistências são necessárias. Dentro desse contexto, o metacaulim surge, no Brasil, como uma nova opção, pois se trata de um material pozolânico de alta reatividade.

Outra vantagem na utilização do metacaulim é que ele é obtido com menor consumo de energia e sua utilização como substituto ao cimento torna-se uma vantagem não só do ponto de vista econômico como também ambiental.

Embora no exterior ele já esteja sendo utilizado há 10 anos, trata-se de um material inovador cuja produção e utilização comercial se iniciou no Brasil no ano de 2002. Assim, o estudo do seu comportamento torna-se uma necessidade no sentido de passar, à comunidade científica e aos organismos ligados à construção civil, uma fonte de informações que contribuirá para a adequada utilização do metacaulim além da previsão dos resultados a se esperar.

Pesquisadores e centros de pesquisa sobre o tema

No Exterior

Um artigo de Caldarone et al² publicado em 1994, na revista "International Concrete", de autoria de Michael A., sobre a utilização de metacaulim de alta reatividade em concreto, resultante de estudos realizados em Illinois, Chicago, tem sido referenciado como o precursor nessa área.

No entanto, M. Murat, J. Ambroise e J.Pêra, do Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lion, na França, desde 1996 se destacam no estudo e na utilização e reação do metacaulim no concreto.

Os principais pesquisadores e centros de pesquisas da atualidade encontram-se relatados a seguir:

Pesquisador	Centro de Pesquisa	País	Assunto
Andrea Boddy	Universidade de Toronto	Canadá	Durabilidade
C.S.Poon, L.Lam, S.C.Kou, Y.L.Wong,	Univ.e Politécnica de Hong Kong	China	Reação pozolânica
M.S.Morsy, A.F.Galal	Centro de Pesquisa de Edificação	Egito	Microestrutura
A.Palomo, F.Puertas, T.Vasquez, M.Frias, M.I.Sanchez de Rojas	Instituto Eduardo Torroja (CSIC)	Espanha	Química das reações Calor de hidratação
W.Aquino, D. ^a Lange	Universidade de Ilinóis	EUA	Reação álcali-sílica
J.Olek	Universidade Purdue		
E.Moulin, P.Blanc, D.Sorrentino	Laboratório Central de Pesquisa da Lafarge	França	Química do cimento e adições
Vagelis G. Papadakis	Universidade de Patras	Grécia	Reações químicas e modelagem teórica
S.Pagliolico	Politécnico de Torino	Itália	Resistência mecânica
Joaquim Sampaio	Universidade do Porto	Portugal	Resistência mecânica e durabilidade
S. Wild, J.M. Khatib e A.Jones	Universidade de Glamorgan	Reino Unido	Reatividade pozolânica e resistência mecânica
J.J.Brooks, M. ^a Megat Johari	Universidade de Leeds		Retração e fluência

² CALDARONE, M.A; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, 1994. pp.37-40.

No Brasil

Embora já se soubesse, desde o Império Romano, que os materiais pozolânicos eram capazes de melhorar as qualidades dos concretos e argamassas, foi somente a partir de 1965, quando da construção da barragem de Jupuíá, no Brasil, que o metacaulim, ou metacaulinita, passou a ser utilizado em grande escala. Naquela obra o metacaulim foi utilizado para conter as reações álcali-sílica observadas nos concretos com agregados obtidos na região da barragem. No entanto, estudos realizados pelas Centrais Elétricas de São Paulo e pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, para subsidiar o emprego dessa adição mineral naquela obra, mostraram que outras propriedades do concreto eram melhoradas tais como a resistência mecânica e durabilidade frente à penetração de agentes agressivos³, corroborando estudos realizados em vários outros países.

Em 1982, Miguel SAAD, Walton Pacelli de ANDRADE e Vladimir PAULON⁴ publicaram na revista *Concrete International*, artigo sobre as propriedades do concreto com pozolana reativa feita de argila, onde estudaram a substituição de cimento por essa argila calcinada, nos teores de 30% e 50% de substituição.

O pesquisador ZAMPIERI, V.A., em 1989, sob orientação do Prof. Dr. Yushiro Kihara, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, desenvolveu sua dissertação de mestrado⁵ abordando a mineralogia e os mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas, onde mostra os diferentes tipos de argilas, e os resultados de suas calcinações, bem como a formação da metacaulinita ou metacaulim. Em 1995, o mesmo pesquisador, no mesmo Instituto, concluiu os estudos sobre cimento com adições pozolânicas de argila calcinada⁶.

Atualmente, no Brasil, vários centros de pesquisa e pesquisadores têm demonstrado interesse no estudo do metacaulim e os resultados dessas

³ GITAHY, H.S. **O Problema dos Agregados para os Concretos da Barragem de Jupuíá** IPT, São Paulo, 1963.

⁴ SAAD, M.N.A; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A **Properties of Mass Concrete containing an Active Pozzolan made from Clay** *Concrete International*, july, 1982.

⁵ ZAMPIERI, V.A. **Mineralogia e Mecanismos de Ativação e Reação das Pozolanas de Argilas Calcinadas** *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

⁶ ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** *Tese de Doutorado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

pesquisas têm sido divulgados principalmente através do Congresso Brasileiro do Concreto, promovido anualmente pelo IBRACON (Instituto Brasileiro do Concreto)⁷; por se tratar do maior evento nacional para divulgação de pesquisas associadas ao concreto, nas suas diversas aplicações, com trabalhos apresentados e publicados de elevada qualidade.

Na Universidade Estadual do Norte Fluminense desenvolveu-se, em 2001, estudos para a obtenção de metacaulim pela calcinação de argila encontrada naquela região. O metacaulim obtido foi incorporado em concretos e argamassas para avaliação do desempenho. As pesquisas foram orientadas pelo Professor Dr. J. M. DÉ SIR e levadas a cabo pelo pesquisador CORDEIRO, G.C.⁸.

No mesmo ano, no Estado de São Paulo, iniciou-se a produção, em escala industrial do metacaulim obtido da calcinação de argila caulínica. Isso motivou os pesquisadores LACERDA, C.S.^{9, 10} e MEDEIROS, M.H.F.¹¹, sob orientação do Professor Dr. Paulo HELENE, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, a estudarem o comportamento mecânico e a durabilidade frente a agente agressivos em concretos com 8% e 10% de substituição de cimento por esse metacaulim, comparativamente à sílica ativa.

Na Universidade Federal do Rio Grande do Sul a Professora Dra. Denise DAL MOLIN, nos últimos anos, também tem se dedicado ao estudo do metacaulim em concretos. Sob sua orientação o pesquisador SOUZA, P.S.L.¹², da Universidade Federal do Pará, desenvolveu trabalhos com metacaulim obtido pela calcinação do caulim descartado ao meio ambiente como rejeito do processo produtivo das indústrias de papel e celulose.

⁷ IBRACON – Instituto Brasileiro do Concreto. www.ibracon.org.br

⁸ CORDEIRO, G.C. **Concreto de Alto Desempenho com Metacaulinita** *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ, 2001. 123p.

⁹ LACERDA, C.S.; HELENE, P.R.L. **Estudo da Resistência Mecânica em Concretos de Alto Desempenho com Metacaulim** *In: 45º. Congresso Brasileiro do Concreto*, Instituto Brasileiro do Concreto, Vitória (ES), I-070, 2003.

¹⁰ LACERDA, C.S.; HELENE, P.R.L. **Estudo da Durabilidade, Frente à Penetração de Íons Cloreto, em Concretos de Alto Desempenho com Metacaulim** *In: 45º. Congresso Brasileiro do Concreto*, Vitória (ES), III-020, 2003.

¹¹ MEDEIROS, M.H.F.; HELENE, P.R.L.; GALLO, G. **Metacaulim x Sílica Ativa: Análise de Rendimento** *In: 46º. Congresso Brasileiro do Concreto*, Florianópolis (SC), CBC 0387, p. II-1261-75, 2004.

¹² SOUZA, P.S.L. **Verificação da Influência do Uso de Metacaulim de Alta Reatividade nas Propriedades Mecânicas dos Concretos de Alta Resistência** *Tese de doutoramento*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

Também sob orientação da professora DAL MOLIN, o pesquisador BARATA, M.S.¹³, da Universidade Federal do Pará, analisou a possibilidade de obtenção de concretos de alto desempenho com os agregados disponíveis em Belém (PA) e metacaulim. O metacaulim utilizado foi proveniente da calcinação do rejeito do processo de beneficiamento de uma indústria de mineração de caulim, no Pará.

Os pesquisadores CASTRO, A.¹⁴ e FERREIRA, R.¹⁵, ambos do Centro Tecnológico de Engenharia Civil, de FURNAS, sob orientação do Professor Dr. Oswaldo CASCUDO, da Universidade Federal de Goiás, têm realizado estudos com adições minerais em concretos, entre elas o metacaulim com 10% de substituição ao cimento.

Assim, o metacaulim tem estado presente nas Universidades, Congressos, Workshops, e demais eventos, de norte a sul do Brasil, onde os avanços da tecnologia do concreto se fazem presente.

Objetivo da pesquisa

O presente trabalho visa avaliar o comportamento de concretos de cimento Portland com metacaulim relativamente à resistência mecânica e à durabilidade frente à penetração de íons cloreto, agente agressivo responsável pela maioria dos casos de corrosão de armaduras em obras litorâneas.

Para isso, três famílias de concretos de cimento Portland foram estudadas sendo uma com substituição de 8% do cimento por metacaulim, em massa, objeto do estudo, e, outros dois como comparativos sendo um de referência, sem adição, e outro com substituição de 8% de cimento por sílica ativa.

¹³ BARATA, M.S. **Concreto de Alto Desempenho no Estado do Pará: Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica de Produção de Concreto de Alto Desempenho com os Materiais Disponíveis em Belém através do Emprego de Adições de Sílica Ativa e Metacaulim** *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

¹⁴ CASTRO, A.; FERREIRA, R.; LOPES, A.N.M.; CASCUDO, O.; CARASEK, H. **Durabilidade de Concretos com Adições Minerais Frente a Carbonatação e ao Ataque por Cloretos** *In: 46º. Congresso Brasileiro do Concreto*, Florianópolis (SC), CBC 0334, p. VI-662-80, 2004.

¹⁵ FERREIRA, R.; CASTRO, A.; COUTO, A.P.; BRAUN, V.; CASCUDO, O. **Avaliação da Resistência à Compressão, Módulo de Deformação e Absorção de Água de Concretos Contendo Adições Minerais** *In: 46º. Congresso Brasileiro do Concreto*, Florianópolis (SC), CBC 0318, p. VI-367-83, 2004.

Conteúdo desta dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida da seguinte forma:

- **Introdução**, onde são apresentadas a justificativa e importância do tema, os pesquisadores e centros de pesquisa sobre metacaulim no Brasil e no exterior, o objetivo da pesquisa e o conteúdo da dissertação com a descrição dos capítulos.
- **Capítulo 1.** Mostra a necessidade da redução do impacto ambiental, causado pela fabricação do cimento e pela indústria do concreto, para que se alcance um desenvolvimento sustentável. Entre as alternativas apresentadas está o uso de adições minerais onde se inclui o metacaulim.
- **Capítulo 2.** Apresentação do estado da arte do metacaulim. Inicia-se com um resumo do histórico de sua utilização, tanto no exterior como no Brasil, e segue com a sua produção, as características químicas e físicas, a atividade e reatividade pozolânicas, os mecanismos e os produtos dessas reações, os efeitos do metacaulim na pasta de cimento e, por final, os efeitos que resultam de sua utilização tanto no concreto no estado fresco e no estado endurecido como na durabilidade desse concreto.
- **Capítulo 3.** Busca apresentar o planejamento experimental com a programação dos experimentos, a caracterização dos materiais, as variáveis de estudo, as dosagens dos concretos, a moldagem e o preparo dos corpos de prova, e, os procedimentos de ensaio.
- **Capítulo 4.** Apresenta os resumos dos resultados tal qual obtidos dos ensaios, e encontram-se divididos em resultados do concreto no estado fresco e do concreto no estado endurecido onde, neste último, encontram-se os resultados de ensaios de resistência mecânica e ensaios de durabilidade.
- **Capítulo 5.** Insere-se neste capítulo a discussão dos resultados. Incluem-se, inicialmente, uma discussão sobre diagramas de dosagens e, posteriormente, uma análise sobre os resultados dos ensaios de compressão axial, de tração por compressão diametral,

de módulo de elasticidade, de resistência à penetração de íons cloreto, de absorção e índice de vazios e ainda de resistividade elétrica.

- **Capítulo 6.** Neste capítulo se desenvolve a modelagem teórica apresentada no Capítulo 2 e detalhada no Apêndice A. Encontra-se determinado o percentual provável de cada produto principal da reação pozolânica, após um longo período de hidratação, bem como um percentual máximo teórico de substituição de cimento por metacaulim.
- **Capítulo 7.** Encontra-se aqui uma avaliação econômica dos concretos estudados a partir da determinação de uma função custo para cada família de concreto.
- **Capítulo 8.** São apresentadas as considerações finais, com as conclusões sobre os estudos, o que se pode transferir ao meio, e, ainda, sugestões para futuras pesquisas com metacaulim.
- **Capítulo 9.** Nas referências bibliográficas relacionam-se as origens dos artigos, normas e outros documentos que embasaram toda a pesquisa.
- **Anexo I.** Referente à caracterização dos materiais utilizados, exceto o metacaulim.
- **Anexo II.** Contém a caracterização tecnológica do metacaulim e inclui os relatórios de ensaios realizados fora da Escola.
- **Anexo III.** Apresenta resultado e desvio-padrão de todos os ensaios realizados.
- **Referências bibliográficas.** Relaciona todos as referências de trabalhos consultados e mencionados na dissertação.
- **Apêndice A.** Contém a teoria da modelagem desenvolvida no Capítulo 6.

Capítulo 1

1. Sustentabilidade

O homem tem feito uso de vários materiais para as mais diversas obras, desde a antiguidade. No mundo atual, o concreto de cimento Portland, em face de sua facilidade de obtenção, versatilidade de aplicação, baixa manutenção e relativo baixo custo se tornou material preferido para um enorme e variado número de estruturas ficando diretamente responsável pelo desenvolvimento da infra-estrutura, da economia e da qualidade de vida de um povo.

Impulsionados pela velocidade nas construções e na busca de maior durabilidade, muitos avanços têm sido alcançados em tecnologia do concreto entre os quais podemos citar¹⁶: aditivos superplastificantes, concretos e argamassas de alta resistência, concreto de alto desempenho, concreto auto-adensável, concretos com alto volume de cinza volante, concretos com agregados reciclados, e ainda, tecnologias para prolongar a vida útil das estruturas tais como aditivos inibidores de corrosão, aço revestido de epóxi, proteção catódica, proteções superficiais das estruturas entre outras.

Dessa forma o consumo de cimento Portland, no mundo, aumentou de menos de 2 milhões de toneladas, em 1880¹⁷ para 1,6 bilhões de toneladas em 2001¹⁸, com previsão de consumo de 1,95 bilhões de toneladas em 2010¹⁹.

Portanto, se considerarmos que um concreto normal é composto tipicamente por 12% de cimento, 8% de água e 80% de agregado, em massa, significa dizer que, em 2001, baseado no consumo de cimento, a indústria do concreto consumiu 10 bilhões de toneladas de areia e rocha britada, e, um

¹⁶ MEHTA, P.K. **Advancements in Concrete Technology** *Concrete International* V.21, No.6, Jun/99, pp.69-76.

¹⁷ MEHTA, P.K. **Concrete Technology for Sustainable Development** *Concrete International* V.21, No.11, Nov/99, pp.47-53

¹⁸ MEHTA, P.K. **Greening of the Concrete Industry for Sustainable Development** *Concrete International* V.24, No.7, Jul/02, pp.23-28.

¹⁹ WORLD CEMENT **Annual Review 1997** *World Cement* V.28, No.7, Jul/1997

bilhão de toneladas de água de amassamento (um trilhão de litros), colocando o concreto na posição de o maior consumidor de reservas naturais do mundo¹⁸.

Ainda, o cimento Portland, que é o aglomerante mais comum utilizado na maioria dos concretos fabricados no mundo todo, resulta da calcinação de pedra calcária (carbonato de cálcio) e material sílico-aluminoso, como a argila, de acordo com a seguinte reação²⁰:



A produção de 1 tonelada de cimento gera diretamente 0,55 toneladas de dióxido de carbono (CO₂) e para isso é necessária a queima de combustíveis fósseis, geralmente compostos de carbono, que resulta um adicional de 0,40 toneladas de CO₂. Resumindo, **a produção de uma tonelada de cimento gera uma tonelada de CO₂**²⁰.

A mineração, o processamento e o transporte da grande quantidade de agregados empregados nos concretos, e, ainda, de matéria prima para a fabricação de cimento, também consomem considerável quantidade de energia e diretamente afetam a ecologia de florestas e leitos de rios em todo o planeta²¹. Sem considerar que a indústria do concreto usa uma grande quantidade de água, não mensurada, na cura dos concretos e nas usinas de concreto pré-fabricado como água de lavagem.

Ainda, a mistura, o transporte, a colocação, o adensamento e o acabamento final das estruturas de concreto são atividades que demandam energia, na sua maioria de origem fóssil, e contribuem para ampliar o impacto ambiental provocado pelas indústrias de cimento e de concreto em todo o mundo.

A situação atual leva a concluir que não se pode continuar negligenciando o problema ambiental causado pela poluição e pelo irrestrito esgotamento das reservas naturais causados pela indústria do cimento e do concreto. A preocupação com o problema é tal que motivou a realização do "International Workshop on Concrete Technology for a Sustainable Development in the 21st.

²⁰ DAVIDOVITS, J. **CO₂-Greenhouse Warming! What Future for Portland Cement?** In: *Emerging Technologies Symposium on Cement and Concrete in the Global Environment*, Mar/93

²¹ MEHTA, P.K. **Reducing the Environmental Impact of Concrete** *Concrete International* V.23, No.10, Oct.2001, pp.61-66

Century”, que aconteceu em Lofoten, Noruega, no período entre 24 e 26 de junho de 1998, e, em 2001, a criação, entre outras, do Environmental Council of Concrete Organizations²², que busca o desenvolvimento sustentável na indústria do concreto.

No Brasil, a iniciativa de promover a conscientização da comunidade na busca de um desenvolvimento sustentável junto às indústrias do cimento e do concreto está a cargo do Comitê Técnico CT 206, do Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON²³.

1.1. O controle ambiental

Com a industrialização e o processo de urbanização das cidades, maior quantidade de energia tem sido necessária, a cada dia, para atender a demanda e propiciar o desenvolvimento e a qualidade de vida esperada. Na maior parte das vezes a energia utilizada é proveniente de combustíveis fósseis, compostos de carbono, que quando queimados liberam grandes quantidades de gases que, de uma forma ou outra, são prejudiciais à atmosfera e conseqüentemente ao ser humano.

A indústria do cimento é considerada uma das maiores consumidoras de energia. Apesar dos esforços, por parte dos fabricantes, em reduzir as emissões de CO₂ com o uso de combustíveis alternativos como pneumáticos²⁴, óleo lubrificante usado, e, até farinha de animais²⁵, considerada pelas autoridades francesas como a melhor técnica disponível, não se tem alcançado resultados satisfatórios.

O problema do esgotamento da camada de ozônio provocado por agentes agressivos, produto da atividade humana, foi discutido pela primeira vez, em nível mundial, em 1976, pelo Conselho Governamental do Programa Ambiental

²² Environmental Council of Concrete Organizations (ECCO) www.ecco.org

²³ Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON www.ibracon.org.br

²⁴ LEIKEN, R. **Environmental Benefits from the Use of Scrap Tires as a Supplement to Coal in a Cement Kiln in California** in: *Emerging Technologies Symposium on Cement and Concrete in the Global Environment*, Chicago, Illinois, mar/93.

²⁵ CAPMAS, A. **Experiencia de la Industria del Cemento Francesa en el Uso de Combustibles Alternativos** *Cemento Hormigón*, V.75, No. 861, abr/2004.

das Nações Unidas (UNEP). Em 1977, a Organização Meteorológica Mundial (WMO) e a UNEP firmaram acordo para controlar a camada de ozônio²⁶.

Em 1985, a Convenção de Viena²⁷, promovida pela UNEP e WMO, estabeleceu os gases considerados possíveis causadores da destruição da camada de ozônio que protege a saúde humana e o meio ambiente dos raios ultravioletas emitidos pelo Sol. Dentre eles estão: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrogênio (H₂), água (H₂O), compostos de cloro e de bromo.

Da mesma forma, os encontros realizados no Rio de Janeiro (The World Earth Summit), em 1992, e posteriormente em Kyoto, Japão, em 1997, trataram do efeito estufa ("greenhouse effect") e deixaram bastante claro que não são mais aceitáveis, social e ambientalmente, a falta de controle sobre a emissão dos gases causadores do aquecimento global do planeta²⁸. Os principais gases aqui considerados são: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O).

Se a concentração de CO₂ na atmosfera for duplicada ocorrerá um aumento de 2° a 3°C na temperatura média do planeta, o que seria suficiente para modificar o padrão das intempéries climáticas e promover o degelo de parte da capota polar o que aumentaria o nível dos mares e o alagamento de inúmeras regiões costeiras em todo o mundo. Com base na concentração de CO₂ em 1980, se não houver uma redução sensível nas emissões, essa duplicação da concentração de CO₂ na atmosfera poderá ocorrer no ano 2050²⁹.

A produção mundial de cimento, em 1996, foi de 1,3 bilhões de toneladas que corresponde a 1,3 bilhões de toneladas de CO₂ lançados na atmosfera só naquele ano. A indústria do cimento e do concreto, juntas, respondem por 8% do CO₂ lançados na atmosfera, por ano, no mundo. Embora essa emissão seja

²⁶ World Meteorological Organization (WMO) The Vienna Convention (www.wmo.org)

²⁷ UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME(UNEP)-**Ozone Secretariat Handbook for the International Treaties for the Protection of the Ozone Layer**-*The Vienna Convention 1985 and The Montreal Protocol 1987*, 6th edition, 2003.

²⁸ MALHOTA, V.M. **Making Concrete "Greener" with Fly Ash** *Concrete International*, V.21, No.5, May/99,pp.61-66.

²⁹ KRAUSHAAR, J.J.; RISTINEN, R.A. **Energy and Problems of a Technical Society** *John Wiley & Sons*, Revised Edition, 516p.,USA, 1998.

apenas um terço da produzida pela indústria dos transportes existe a necessidade imperiosa de se minimizar o impacto ambiental³⁰.

1.2. Reduzindo o impacto ambiental na busca do desenvolvimento sustentável.

No Encontro Mundial ocorrido no Rio de Janeiro (Earth Summit), em 1992, definiu-se desenvolvimento sustentável como sendo a atividade econômica que está em harmonia com os ecossistemas da terra¹⁷.

Para tornar sustentável a atividade econômica do cimento e do concreto torna-se necessário reduzir o impacto ambiental promovido por essas indústrias e reduzir a emissão de gases poluentes e prejudiciais lançados na atmosfera terrestre. De um modo geral, a solução desse problema pode ser alcançado através da observância de alguns elementos essenciais sugeridos^{17,30}:

1.2.1. Aumento da durabilidade dos concretos de cimento Portland;

Tem sido observada^{30, 31, 32}, nos últimos anos, uma crescente preocupação com a necessidade de se aumentar a durabilidade dos concretos não só por motivos econômicos, uma vez que os reparos, reabilitações e demolições de estruturas têm consumido bilhões de dólares em todo mundo, mas também com o intuito de se reduzir o impacto ambiental, com o prolongamento do ciclo de vida das estruturas, e conseqüentemente uma redução no consumo do concreto e das reservas naturais associadas.

Algumas técnicas de previsão da evolução da deterioração das estruturas de concreto armado tem sido apresentadas através de modelos de

³⁰ AİTCIN, P.C **Cement and Concrete Development from an Environmental Perspective** in: *Concrete Technology for a Sustainable Development in the 21st Century*, Odd E.GjØrv & Koji Sakai (Editors) E&FN Spon, London, 2000.

³¹ MEHTA, P.K. **Durability-Critical Issues for the Future** *Concrete International*, V.19, No.7, Jul/1997, pp.27-33

³² NEVILLE, A. **Maintenance and Durability of Structures** *Concrete International*, V.19, No.11, Nov/1997, pp.52-56

comportamento viabilizando não só projetar para a durabilidade, como ainda, avaliar a vida útil residual das estruturas³³.

Muitos materiais e técnicas têm sido desenvolvidos com o intuito de aumentar a durabilidade dos concretos, no entanto, muitos têm sido abandonados pelo elevado custo e a tecnologia complexa envolvida que vão contra o princípio básico de utilização do concreto comum, ou seja, baixo custo, tecnologia simples e pouca manutenção.

O desafio então recai sobre a necessidade de se obter um concreto comum altamente durável e ambientalmente "amigável".

Para isso torna-se necessário analisar os principais fatores de degradação das estruturas de concreto. Podemos citar a corrosão das armaduras, ação gelo e degelo, a expansão álcali-agregado e o ataque por sulfatos. Em todos esses casos, a água é o principal agente deteriorante por estar diretamente ligado ao mecanismo de expansão e fissuração e ainda por ser o principal meio de penetração de agentes agressivos no concreto.

Então, quando se reduz a quantidade de água no concreto, que pode ser feito através do uso de superplastificantes, se obtém vantagens a favor da durabilidade e do meio ambiente quais sejam:

A redução dos fatores de degradação do concreto que conduzem a uma menor durabilidade das estruturas com o abreviamento do ciclo de vida;

A diminuição do consumo de água preservando as reservas naturais;

A redução nos valores de relação água/cimento. Com isso obtém-se, conseqüentemente, um aumento da resistência do concreto permitindo que se use menos concreto para uma mesma estrutura reduzindo assim o consumo de agregados. Por outro lado, pode-se reduzir a quantidade de cimento, mantendo a mesma resistência inicial, conseguindo assim uma diminuição das emissões de CO₂ e a redução nas fissurações causadas por retrações, principalmente quando se usa cimento de alta resistência inicial.

³³ HELENE, P. **Durabilidade das Estruturas de Concreto Armado** in: *Seminário Internacional de Patología de La Construcción*, Quito, 1996.

É claro que somente a redução de água no concreto não resolve o problema de durabilidade. O aumento da resistência provocado com a redução da água tende a aumentar os valores de módulo de elasticidade e reduzir o coeficiente de fluência que poderia causar efeitos adversos sobre o concreto.

Outros fatores que contribuem para melhorar a durabilidade das estruturas de concreto são: melhoria das qualidades dos projetos estruturais e detalhamentos³⁴, diversificação nos materiais componentes do concreto, maximização das proporções de mistura (dosagens), maior rigor na aplicação do concreto e no adensamento, e, a observância de cura satisfatória³⁵.

1.2.2. Uso de materiais cimentícios adicionais;

Praticamente a melhor maneira de reduzir o impacto ambiental provocado pelas indústrias do cimento e do concreto é através da redução no consumo de cimento. No entanto com o desenvolvimento das sociedades e sendo o concreto um material com muitas qualidades, essa redução no consumo torna-se praticamente impossível uma vez que as previsões têm sido por um aumento na demanda.

No entanto, pode-se reduzir o uso do cimento Portland através do uso de adições minerais em substituição ao cimento. Esses minerais podem ser tanto de origem natural, como as pozolanas naturais, ou artificial, como o metacaulim, ou ainda subprodutos industriais, às vezes denominado refugo, tais como escória de alto forno, sílica ativa, cinza volante, cinza de casca de arroz e outros.

O uso de adições minerais não só contribui para a redução de emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente como também promove melhoras nas qualidades do concreto como, por exemplo, a melhoria das características da zona de transição obtida com adições minerais³⁶, o aumento das resistências com elevado teor de substituição de cimento por cinza volante²⁸, e, também, os

³⁴ BRANDÃO, A.M.S. **Qualidade e Durabilidade das Estruturas de Concreto Armado: Aspectos Relativos ao Projeto** *Dissertação de Mestrado*, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), São Carlos, 1998.

³⁵ AÏTCIN, P.C **Cement and Concrete Development from an Environmental Perspective** *in: Concrete Technology for a Sustainable Development in the 21st Century*, Odd E.GjØrv & Koji Sakai (Editors) E&FN Spon, London, 2000.

³⁶ MONTEIRO, P.J.M **Caracterização da Microestrutura do Concreto: Fases e Interfaces, Aspectos de Durabilidade e de Microfissuração** *Tese de Livre Docência*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

benefícios alcançados com a substituição de cimento por metacaulim apresentados neste trabalho.

As propriedades dos concretos obtidos com substituição de parte do cimento por adições minerais têm sido intensivamente estudadas nos últimos 30 anos em vários laboratórios no mundo todo. Os resultados desses estudos têm sido apresentados e publicados na International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and other Mineral By-Products; Conferência que acontece a cada três anos desde 1983 com a iniciativa e coordenação do CANMET (Canadá Centre for Mineral and Energy Technology) e do ACI (American Concrete Institute).

1.2.3. Reciclando o concreto.

Uma terceira maneira de se tornar o concreto menos agressivo ao meio ambiente e reduzir as emissões de CO₂ é, sem dúvida, através da reciclagem dos concretos. Dessa forma todo o material resultado de demolições de obras civis podem ser transformadas em agregados para novos concretos.

Na²¹ América do Norte, Europa e Japão, aproximadamente dois terços do entulho gerado pela indústria da construção e demolição é formada de concreto velho e alvenaria. Usando esse entulho como agregado, seja gráudo ou miúdo, consegue-se uma economia muito grande de reservas naturais de brita e areia sem contar uma redução no consumo de energia para o transporte dos agregados para os centros urbanos.

O ato de reciclar o entulho da construção civil tem tomado volume principalmente em grandes cidades de países industrializados em virtude de³⁰:

1-Dificuldade em se operar novas jazidas minerais na busca de agregados gráudos ou miúdos em virtude de forte controle ambiental;

2-as sociedades modernas encontram-se mais conscientes do impacto ambiental promovido pela exploração; e,

3-a necessidade de um desenvolvimento sustentável;

Até o presente bem pouco entulho tem sido reciclado principalmente devido às dificuldades apresentadas no seu processamento tais como a

separação do bom concreto do ruim e a eliminação dos “contaminantes” do entulho, isto é, o aço, o gesso, plásticos, matéria orgânica, madeira, etc³⁰.

Outro fato é que não se consegue produzir um material reciclado com as mesmas características do original. Dessa forma os agregados reciclados têm sido usados apenas para concretos de baixa resistência ou como sub-base na construção de estradas³⁰. Principalmente porque os agregados apresentam elevada porosidade e, dada uma certa consistência, a quantidade de água necessária se torna elevada prejudicando as propriedades mecânicas do concreto endurecido. No entanto tal fragilidade do sistema pode ser superada com o uso de redutores de água e ou de adições minerais, ou pelo uso de agregados naturais e reciclados concomitantemente²¹.

No entanto, a idéia do material reciclado para construção civil tem atraído muitos adeptos e novas propostas de modo que outros materiais, que não os resíduos da construção civil, tem sido investigados^{37, 38, 39} como agregados tais como areia usada em fundição, vidros usados, carvão vegetal, resíduos da indústria de papel⁴⁰, etc.

A partir de um conceito de desenvolvimento sustentável, já se criou metodologia para a transformação do resíduo em material de construção, bem como, se analisou o panorama da reciclagem no Brasil e as principais barreiras encontradas⁴¹.

Qualquer ação no sentido de reduzir o uso de reservas naturais e do transporte contribui para um desenvolvimento sustentável.

³⁷ NAIK, T.R. **Greener Concrete Using Recycled Materials** *Concrete International*, v.24, n.7, July-2002. pp.45-49.

³⁸ NAIK, T.R.; SINGH, S.S.; THARANIYIL, M.P.; WENDORF, R.B. **Application of Foundry By-Product Materials in Manufacture of Concrete and Masonry Products** *ACI Materials Journal*, v.93, n.1, Jan-Feb,1996. pp.41-50.

³⁹ BARATA, M.S. **Concreto de Alto Desempenho no Estado do Pará:Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica de Produção de concreto de Alto Desempenho com os Materiais Disponíveis em Belém através do Emprego de Sílica Ativa e Metacaulim** *Dissertação de Mestrado*, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

⁴⁰ SOUZA, P.S.L. **Verificação da Influência do Uso de Metacaulim de Alta Reatividade nas Propriedades Mecânicas do Concreto de Alta Resistência** *Tese de Doutorado*, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

⁴¹ JOHN, V.M. **Reciclagem de Resíduos na Construção Civil-Contribuição à Metodologia de Pesquisa e Desenvolvimento** *Tese de Livre Docência*, EPUSP, São Paulo, 2000.

1.3. De olho no futuro

O grande desafio da atualidade é alcançar um desenvolvimento sustentável através da redução na emissão de CO₂ seja nas indústrias do cimento, ou, no transporte e processamento de materiais. Prolongar o ciclo de vida das estruturas através de técnicas que melhorem a durabilidade é um dos meios. A reciclagem dos entulhos gerados pelas indústrias da construção civil e da demolição contribui para a economia de reservas naturais. No entanto, um procedimento já bastante estudado e que em curto prazo pode reduzir o consumo de energia, diminuir os níveis de emissão principalmente de CO₂ e ainda melhorar as qualidades do concreto é, sem dúvida, a substituição de parte do cimento por adições minerais, sejam elas pozolanas, como o metacaulim, ou subprodutos industriais, como sílica ativa, cinza volante, cinza de casca de arroz ou outra. Dessa forma pode-se confiar num desenvolvimento sustentável que garantirá reservas e energia para as gerações futuras.

Capítulo 2

2. Metacaulim

2.1. Definições

Apresenta-se inicialmente algumas definições úteis.

Adições minerais

Todo material pozolânico ou cimentício que é incorporado ao cimento seja na forma de *adição*, onde é acrescentado ao cimento, ou *substituição*, substituindo parte do cimento. O percentual de utilização das adições minerais, como adição ou substituição, pode ser calculado em volume ou em massa de cimento, e, depende muito da finalidade da argamassa ou concreto e do tipo de adição mineral.

*Material pozolânico*⁴²

Material pozolânico, ou simplesmente *pozolana*, é um material silicoso ou sílicoaluminoso⁴³, com estrutura molecular pouco cristalina ou mesmo não cristalina (amorfa), que por si só possui pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, estando finamente dividido e na presença de água, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ou soluções alcalinas compostas por Ca^{2+} , em temperaturas ambientes, para formar compostos com propriedades aglomerantes, geralmente silicatos de cálcio.

Alguns materiais pozolânicos são: sílica ativa, cinzas vulcânicas, cinza volante com baixo teor de cálcio (geralmente na forma de óxido de cálcio $[\text{CaO}]$), e, argilas calcinadas onde se enquadra o *metacaulim*.

⁴² ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Materiais Pozolânicos – NBR 12653** Rio de Janeiro, 1992.

⁴³ **Silicoso**: constituído basicamente por sílica (SiO_2); **sílico-aluminoso**: composto por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3).

*Material cimentício*⁴⁴

Materiais finamente divididos, com estrutura molecular semelhante a das pozolanas, mas que contêm cálcio (CaO) suficiente para formar compostos com propriedades ligantes quando entram em contato apenas com a água. Estes materiais são denominados *cimentícios* e como exemplos tem-se a escória granulada de alto-forno e a cinza volante com alto teor de cálcio.

*Pozolanas naturais*⁴⁵

Materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido ($\text{SiO}_2 \geq 65\%$) ou de origem sedimentar com atividade pozolânica.

*Pozolanas artificiais*⁴⁵

Materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico com atividade pozolânica.

*Argilas calcinadas*⁴⁵

Material proveniente de calcinação de certas argilas submetidas a temperaturas, em geral, entre 500°C e 900°C, de modo a garantir a sua reatividade com o hidróxido de cálcio.

Metacaulim

O *metacaulim*, ou metacaulinita⁴⁶, a rigor, é o material amorfo (de estrutura cristalina desordenada) e reativo derivado do argilomineral caulinita quando submetido a tratamento térmico entre 600°C e 900°C⁴⁷. No entanto, para fins desta dissertação, e como já é costume na literatura mundial, denominar-se-á **metacaulim** ao *material pozolânico* obtido a partir da calcinação de argilas caulínicas⁴⁸ (ver 2.3.2).

⁴⁴ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

⁴⁵ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Materiais Pozolânicos – NBR 12653** Rio de Janeiro, 1992.

⁴⁶ SOUZA SANTOS, P. **Argilas para Pozolanas** *Cerâmica*, v.12, n. 47/48, set-dez/1966. pp.294-311.

⁴⁷ LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete** Chemical Publishing Company Inc., 1st.American Edition, New York, 1971.

⁴⁸ A argila caulínica calcinada, desde que atingido a fase metacaulinita, deveria, a rigor, ser denominada **argila metacaulínica** e não metacaulim como vem sendo usado na prática.

2.2. Resumo histórico

De acordo com LEA⁴⁹, a pozolana associada à cal foi usada como material cimentício na construção de estruturas desde os tempos antigos.

As civilizações Indiana e Egípcia já conheciam os benefícios e a resistência à água das argamassas constituídas por cal e pozolana cuja obtenção se dava, na forma de argila calcinada, pela trituração de tijolos, telhas, ladrilhos, potes e outros objetos cerâmicos.

Estruturas construídas na Ilha de Creta, datadas de 1500 a 2000 a.C contém cerâmica moída e em pedaços em argamassa de cal.

Tanto os gregos como os romanos sabiam que a adição de certas terras de origem vulcânica às argamassas de cal e areia melhorava sua resistência, mesmo quando submetida à ação da água⁵⁰.

Segundo LEA⁴⁹, os gregos utilizavam as terras vulcânicas da ilha de Santorim, por volta de 1500 a.C. Já os romanos utilizavam as cinzas produzidas pela erupção do monte Vesúvio, que em 79 d.C destruiu Pompéia, Herculano e outras cidades da Baía de Nápoles.

Foi na Itália, entretanto, que surgiu o termo “pozolana” em virtude da utilização da cinza vulcânica encontrada nas proximidades da vila de Pozzuoli, próximo a Nápoles.

O Império Romano foi o maior responsável pela disseminação da argamassa de pozolana e cal através das diversas construções realizadas nas áreas conquistadas.

Quando na Alemanha, os romanos fizeram uso intensivo do tufo vulcânico (Rheinisch trass) encontrado naquela região. Porém, em outras regiões, na falta de terras vulcânicas os romanos usavam, com resultados análogos, tijolos e outros produtos de barro cozido.

⁴⁹ LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete** *Chemical Publishing Company Inc.*, 1st. American Edition, New York, 1971.

⁵⁰ PETRUCCI, E.G.R. **Materiais de construção** *Editores Globo S.A.*, 11^a. edição, São Paulo, 1998.

Segundo PETRUCCI⁵¹, depois dos romanos, constata-se um declínio acentuado na qualidade das argamassas. O exame das construções dos séculos IX a XI revela que a arte de fabricar o aglomerante achava-se quase completamente perdida, sendo a cal utilizada em fragmentos mal queimados e sem adição de pozolanas.

Em meados do século XVIII o engenheiro inglês John Smeaton observou que uma determinada cal produzida a partir de um calcário contendo uma certa quantidade de argila revelava-se superior aos calcários puros para a fabricação de aglomerantes hidráulicos, isto é, resistentes à água depois de endurecidos. Este foi o passo inicial até a invenção do cimento Portland em 1824.

Devido à rápida pega e endurecimento, o cimento Portland tornou-se preferido nas construções por todo o mundo em substituição à mistura cal-pozolana que vinha sendo utilizado.

No entanto, em face de razões tecnológicas, econômicas e ecológicas, grandes quantidades de material pozolânico continuam sendo utilizadas em todo o mundo na forma de adição mineral para cimento e para concreto.

“Na Itália, a abundância de pozolanas naturais, de baixo custo, e a tradição fizeram com que se mantivesse o emprego de argamassas e concretos de cal e pozolana, com ou sem adição de cimento Portland, e, de cimento Portland com pozolana. Também na Alemanha e Bélgica têm sido usadas misturas de cal, pozolana (trass) e Portland^{51”}.

Cabe mencionar, ainda, segundo MALHOTRA; MEHTA⁵², que os subprodutos industriais com características pozolânicas tais como: cinza volante, sílica ativa e escória, usados em cimentos e concretos, estão sendo gradativamente substituídos por pozolanas naturais e argilas calcinadas.

Um material pozolânico que vem sendo pesquisado e adotado em vários países é o metacaulim obtido pela calcinação, a baixas temperaturas, de argila com elevado teor de caulim. O produto calcinado contém sílica e alumina em estado amorfo e é moído até a obtenção de partículas bem finas.

⁵¹ PETRUCCI, E.G.R. **Materiais de Construção** Editora Globo S.A., 11ª. edição, São Paulo, 1998.

⁵² MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

2.2.1. Uso de pozolana de argila calcinada no Brasil

A utilização de argila calcinada, no Brasil, data da construção da Barragem de Jupuí (MS), em 1962, quando a constatação de agregados potencialmente reativos com os álcalis do cimento, devido à presença de opala e calcedônia, tornou imperativo o uso da pozolana⁵³.

A simples redução dos teores de álcalis do cimento empregado naquela obra, para cerca de 0,6% de equivalente alcalino em Na₂O, não se mostrou uma prática eficiente principalmente pela dificuldade de suprimento de cimento com essas especificações⁵³.

Cabe mencionar que tal obra tornou-se marco histórico reconhecido mundialmente pela utilização, em concreto, de pozolana obtida de argila calcinada⁵⁴.

O fornecimento de pozolana de argila calcinada se deu através da construção de uma fábrica nas proximidades da represa fazendo uso da argila caulínica encontrada na região. No entanto, até que a fábrica entrasse em operação, utilizou-se como pozolana a cinza volante proveniente das termelétricas de Charqueadas e Candiota, no Rio Grande do Sul.

Segundo ANDRIOLO⁵⁵, a fábrica de metacaulim de Jupuí permaneceu em atividade até 1979 e sua produção foi utilizada na construção das barragens de Ilha solteira e Capivara, em São Paulo, e, Água Vermelha, em Minas Gerais.

Pozolanas de argilas calcinadas também foram utilizadas na construção da Barragem de Tucuruí, no Pará, comprovando os benefícios de sua utilização.

Mas o uso de pozolanas de argila calcinada, no Brasil, não se limitou ao uso em barragens. Segundo ZAMPIERI⁵⁶, em 1975 tem-se o início do uso de pozolana de argilas calcinadas na produção de cimentos pozolânicos que passou

⁵³ GITAHY, H. S. **O Problema dos Agregados para os Concretos da Barragem de Jupuí** *Centrais Elétricas de Urubupungá (Usina Jupuí)/IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo*, março, 1963.

⁵⁴ PERA, J. **Metakaolin and Calcined Clays** *Cement and Concrete Composites*, 23, iii, 2001.

⁵⁵ ANDRIOLO, F.R. **A Utilização de Pozolana na Construção do Conjunto Hidroelétrico de Urubupungá** *Centrais Elétricas*, São Paulo, 1975.

⁵⁶ ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** *Tese de Doutorado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

por uma série de interrupções, ou por adversidades de mercado ou por custos de fabricação.

A Cimento Itaú de Corumbá adquiriu a fábrica de Jupiá e produziu 233.567 toneladas de cimento de 1975 a 1979, quando foi desativada. No nordeste a Cia. Paraíba de Cimento Portland produziu 6.527 toneladas, em 1975.

Em 1976, em Volta Redonda, a Cimento Tupi S.A. deu início à produção de cimentos pozolânicos com a adição de argilas calcinadas (RJ). Apesar das boas qualidades demonstradas pelo cimento pozolânico da Tupi, a sua coloração ligeiramente rosada não foi bem aceita pelos consumidores menos esclarecidos que, erroneamente, interpretavam a mudança de coloração causada pela adição pozolânica como uma indicação de cimento de qualidade inferior. A Produção foi, então, interrompida depois de dois anos.

As tentativas e interrupções na fabricação de cimento pozolânico foram várias, no Brasil. Em 1978, iniciou no Paraná, pela Cia. de Cimento Itambé, a fabricação de cimento pozolânico, no entanto, a partir de 1985 a empresa optou por cinza volante a argila calcinada dado o elevado custo de produção da pozolana.

Em 1982, a Cia. de Cimento Portland Poty começou, em Pernambuco, a fabricação de cimento pozolânico com argila calcinada.

Em 1991 a produção de cimento pozolânicos com argilas calcinadas se restringiu a quatro unidades das regiões Norte e Nordeste, sendo, a CIMEPAR, da Paraíba; a CIBRASA, do Pará; e, a cimento Tupi e a Itapessoca Agro-Industrial, de Pernambuco.

Em 2002, iniciou atividade, no Brasil, a primeira fábrica de pozolana de argila caulínica calcinada, a Metacaulim do Brasil Ltda., em São Paulo, produzindo metacaulim como adição mineral para concreto.

Atualmente, várias alternativas para obtenção de metacaulim têm sido estudadas em todo o Brasil. No Estado do Pará, BARATA⁵⁷ tem pesquisado a

⁵⁷ BARATA, M.S. **Concreto de Alto Desempenho no Estado do Pará: Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica de Produção de Concreto de Alto Desempenho com os Materiais Disponíveis em Belém através do Emprego de Adições de Sílica Ativa e Metacaulim**

obtenção de metacaulim pela calcinação de rejeitos da indústria de caulim, no norte do Estado do Rio de Janeiro, CORDEIRO⁵⁸ tem buscado a obtenção de metacaulim pela ativação térmica de argila caulínica da região do município de Campos dos Goytacazes; e, SOUZA⁵⁹ tem aplicado, em concreto de alta resistência, o metacaulim obtido a partir da calcinação de rejeitos da indústria de papel e celulose.

2.3. Produção

Argilas calcinadas têm sido utilizadas como pozolana desde os tempos antigos e têm sido mais acessíveis que as pozolanas de origem vulcânica ou de rochas sedimentares ricas em sílica principalmente porque a argila encontra-se extensamente distribuída sob a superfície terrestre.

O metacaulim é obtido pela calcinação de argilas ricas em caulinita.

No entanto, nem toda argila calcinada torna-se metacaulim porque o comportamento dos argilominerais, sob temperatura, depende muito da sua estrutura, composição, tamanho dos cristais e grau de cristalinidade⁶⁰.

2.3.1. Aspectos geológicos da matéria-prima

As argilas empregadas na fabricação de pozolanas procedem de depósitos de superfície, mais freqüentemente de idade Quaternária ou Recente. Derivam de alterações intempéricas de rochas de origens diversas, geralmente portadoras de significativas quantidades de minerais silicoaluminosos, notadamente feldspatos. Além dos depósitos gerados "in situ" são também importantes aqueles formados através do transporte e acúmulo de sedimentos argilosos nas regiões topograficamente mais baixas ou nas planícies aluvionares dos rios⁶¹.

Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

⁵⁸ CORDEIRO, G.C.; DÉsir, J.M. **Estudo da Potencialidade de Metacaulim para Utilização em Concreto de Alto Desempenho** in: *43° CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO*, Foz do Iguaçu, 2001.

⁵⁹ SOUZA, P.S.L. **Verificação da Influência do Uso de Metacaulim de Alta Reatividade nas Propriedades Mecânicas do Concreto de Alta Resistência** *Tese de doutoramento*, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

⁶⁰ TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry** *Thomas Telford Publishing*, 2nd edition, London, 1997.

⁶¹ ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** *Tese de Doutorado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

2.3.2. Aspectos mineralógicos da matéria-prima

Do ponto de vista mineralógico, as argilas se caracterizam por constituírem-se em grande parte de minerais específicos, denominados *minerais de argila* ou *argilominerais* ocorrendo normalmente associados a outros minerais e materiais tais como quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos, matéria orgânica, etc⁶².

Os argilominerais são produtos de alterações de rochas seja por ação das intempéries ou em decorrência de processos hidrotérmicos de baixa temperatura. Apresentam-se fisicamente caracterizados por dimensões bastante reduzidas e um estado preferencial cristalino. Quimicamente são aluminossilicatos hidratados contendo outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, potássio, sódio, etc.

A estrutura cristalina dos argilominerais exibe um padrão lamelar estratificado, conforme Figura 2-1, ou, menos freqüentemente, fibroso. A sua classificação está fundamentada principalmente no seu arranjo cristalino⁶³.

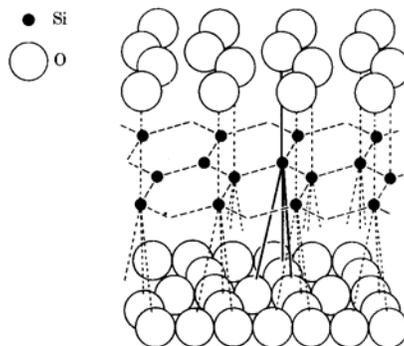


Figura 2-1 Estrutura molecular bidimensional da argila mais simples, a caulinita, que exibe padrão lamelar estratificado, segundo VAN VLACK⁶³.

Os principais grupos de argilominerais, classificados segundo o arranjo cristalino, são: caulinitas, ilitas, esmectitas/vermiculitas, cloritas, e, menos freqüentes, paligorsquita, atapulgita e sepilita⁶².

⁶² ZAMPIERI, V.A. **Mineralogia e Mecanismos de Ativação e Reação das Pozolanas de Argilas Calcinadas**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

⁶³ VAN VLACK, L.H. **Princípio de Ciência dos Materiais** Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1970.

A obtenção do metacaulim, ou metacaulinita, é feita somente a partir do argilomineral caulinita ou, mais comumente, a partir da argila caulínítica, ou seja, argila onde a caulinita se encontra em maiores proporções. É da desestruturação molecular da caulinita que resulta o metacaulim, conforme 2.3.7.

2.3.3. Adequação da matéria-prima

Os estudos experimentais realizados por ZAMPIERI⁶⁴ possibilitaram confirmar que as argilas caulíníticas são as mais propícias à obtenção de pozolanas. A reatividade dos argilominerais caulíníticos está intimamente relacionada à geração de metacaulinita, fase de elevado grau de desordem cristalina.

AMBROISE et al⁶⁵ observaram que as argilas, mesmo com baixos teores de caulinita, apresentavam comportamento pozolânico após tratamento térmico.

Distintamente das argilas caulíníticas, as argilas esmectíticas evidenciam um ganho pouco acentuado de reatividade quando ativadas termicamente. Essa baixa reatividade decorre aparentemente da manutenção parcial de suas estruturas mesmo quando calcinados a temperaturas elevadas. A pozolana obtida de argila esmectítica apresenta tonalidade avermelhada e comportamento expansivo na hidratação o que constituem aspectos indesejáveis do ponto de vista tecnológico.

As argilas aluminosas, constituídas de caulinita e gipsita, também podem ser utilizadas na obtenção de pozolana. No entanto, o maior conteúdo de Al_2O_3 confere maior refratariedade exigindo temperaturas mais altas de calcinação⁶⁶.

As argilas usadas na produção de pozolanas geralmente contêm 50 a 65% de SiO_2 , e, de 17 a 38% de Al_2O_3 ⁶⁷.

⁶⁴ ZAMPIERI, V.A. **Mineralogia e Mecanismos de Ativação e Reação das Pozolanas de Argilas Calcinadas**. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

⁶⁵ AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PÉRA, J. **Pozzolanic Behavior of Thermally Activated Kaolin** in: *4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE*. ACI SP-132, Istanbul, Turkey, 1992. pp. 731-745.

⁶⁶ ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** *Tese de Doutorado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

2.3.4. Processo produtivo

Segundo CALDARONE et al⁶⁸, nos Estados Unidos, a argila caulínica é lavada para retirada das impurezas não reativas, e, então, o caulim puro resultante é calcinado a uma temperatura específica para a produção do metacaulim altamente reativo. O produto é então moído até obtenção de partículas muito pequenas, com diâmetro médio de 1,5µm. O produto final é um pó branco.

Segundo ANDRIOLO⁶⁹, a pozolana produzida na Barragem de Jupuíá era obtida de argila caulínica obtida na região e que, inicialmente, era seca ao sol e depositada em área coberta. Posteriormente o material era homogeneizado, cominuído, e, com o auxílio dos gases de exaustão do forno, sofria uma pré-calcinação à temperatura de 200°C. O material era, então, encaminhado ao forno rotativo com temperatura de queima de 750°C e rotação de 4,0 a 4,5 rotações por minuto. Após a calcinação o produto era resfriado bruscamente para evitar a recristalização do material e manter a máxima reatividade da pozolona. Finalmente, o produto era moído até a finura de 8500 cm²/g.

A produção da fábrica de Jupuíá era de 240 ton/dia, com consumo térmico da ordem de 650 kcal/kg de pozolona e finura de 8500 cm²/g. Deve-se notar que, por ser argila caulínica a matéria prima empregada e que era calcinada até se tornar reativa, então a pozolona produzida era *metacaulim*, conforme apresentado em 2.3.7.

O metacaulim produzido atualmente no Brasil, em escala industrial, segue processo similar ao adotado na Barragem de Jupuíá, com calcinação em fornos rotativos, conforme Figura 2-2, e moagem após resfriamento do material. O produto final apresenta coloração avermelhada como resultado da contaminação do caulim por óxido de ferro.

⁶⁷ SOUZA SANTOS, P. **Argilas para Pozolanas** *Cerâmica*, v.12, n. 47/48, set-dez/1966. pp.294-311.

⁶⁸ CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, 1994. pp.37-40.

⁶⁹ ANDRIOLO, F.R. **A Utilização de Pozolana na Construção do Conjunto Hidroelétrico de Urubupungá** *Centrais Elétricas de São Paulo*, 1975.



Figura 2-2 *Vista geral e detalhe do forno rotativo da fábrica brasileira de metacaulim.*

2.3.5. Ativação térmica

Embora os gregos e os romanos usassem as terras vulcânicas como pozolana para suas argamassas não levavam em conta que a terra havia sido ativada termicamente, mesmo que de maneira natural, na forma de lava.

Foi somente na corrida para a descoberta do cimento, a partir de estudos empíricos, é que se observou que diferentes temperaturas de calcinação, tanto da argila como do calcário, resultavam produtos com diferentes reatividades.

VICAT, em 1818, chegou a uma cal hidráulica através da calcinação de uma mistura de calcário e argila⁷⁰. Esse foi, não só o início do cimento, como também, a descoberta da importância da calcinação na obtenção de produtos reativos.

O Simpósio realizado pela American Society for Testing and Materials - ASTM, em 1950, já atribuiu, acertadamente, a reatividade das argilas calcinadas à desordem no retículo cristalino dos minerais argilosos, em função do aquecimento. Também, que o tipo mineralógico e a temperatura de queima eram fatores de grande importância para a qualidade final da pozolana.

⁷⁰ LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete** *Chemical Publishing Company Inc.*, 1st.American Edition, New York, 1971.

Segundo ZAMPIERI⁷¹, a Norma Indiana “IS: 1344 – Specification for Burnt Clay Pozzolan”, de 1968, foi uma das mais importantes contribuições com relação à ativação térmica dos argilominerais. Tinha por objetivo regulamentar a obtenção de pozolanas pela queima de argilas. Na verdade essa norma sintetiza os conhecimentos acumulados de longa data pelo povo indiano notadamente em função da importância desempenhada pelo surkhi⁷² em suas construções.

2.3.6. Temperatura de calcinação

Essa norma indiana recomendava como temperatura ótima de queima aquela necessária apenas para promover a desestruturação e colapso do argilomineral onde os óxidos de silício, alumínio e ferro se tornam muito reativos e distribuídos em um material de elevada área específica. Aquela norma propõe que tal temperatura deva ser obtida através de experimentos específicos, analisando-se a resistência e demais propriedades dos corpos-de-prova de pozolana com cal e cimento⁷³.

Ainda segundo ZAMPIERI⁷³, a norma indiana apresenta, com base nos conhecimentos disponíveis à época, intervalos de temperatura de calcinação para os principais grupos de argilominerais, sendo:

- Esmectitas – 600 a 800°C
- Caulinitas – 700 a 800°C
- Ilitas – 900 a 1000°C

Estudos experimentais realizados por ZAMPIERI⁷³ demonstraram que o intervalo mais adequado para a ativação das argilas caulínicas está entre 750°C e 850°C, bem próximo do intervalo apontado pela norma indiana. As argilas esmectíticas têm como temperatura de ativação o intervalo entre 700°C e 800°C também comprovados no mesmo estudo. Já as argilas aluminosas são ativadas a temperaturas mais altas, entre 800°C e 900°C.

⁷¹ ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 1993.

⁷² Surkhi: pozolana natural encontrada na Índia.

⁷³ ZAMPIERI, V.A. **Mineralogia e Mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

MURAT; COMEL⁷⁴ ao avaliarem a influência do processo de calcinação na resistência mecânica do metacaulim após reação pozolânica, concluíram que as máximas resistências à compressão foram atingidas quando a caulinita (argila caulínica) havia sido calcinada na faixa de temperatura entre 700–850°C, independente do forno utilizado. Valores esses compatíveis com os apresentados anteriormente pela Norma Indiana e por ZAMPIERI.

Além da temperatura de calcinação, outro fator importante na obtenção das pozolanas é a taxa com que se aplica ou se eleva a temperatura. Segundo CASTELEIN⁷⁵ a desidroxilação da caulinita, a mudança de estrutura da metacaulinita, entre outros, são muito sensíveis à taxa de aquecimento.

Devido à influência crítica da temperatura de calcinação nas propriedades das argilas, a produção deve ser cuidadosamente controlada para se obter uma pozolana uniforme⁷⁶.

2.3.7. Processo de desidroxilação

Na ativação térmica por que passam as argilas, quando da sua calcinação, ocorre o processo químico de desidroxilação.

Segundo TAYLOR⁷⁷, no caso de minerais argilosos, observa-se que em temperaturas entre 100–250°C ocorre perda de água interlamelar ou de água adsorvida. Continuando o aquecimento, quando se alcançam temperaturas entre 300–400°C, inicia-se o processo de desidratação que se acelera em temperaturas entre 500–600°C.

Ocorre que, nos minerais argilosos onde Al^{3+} é o cátion octaédrico predominante, do processo de desidratação não resultam estruturas radicalmente diferentes, de imediato, mas sucedem vários graus de modificação

⁷⁴ MURAT, M.; COMEL, C. **Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals III – Influence of Calcination Process of Kaolinite on Mechanical Strengths of Hardened Metakaolinite** *Cement and Concrete Research*, v.13, n.5, May/1983. pp.631-637.

⁷⁵ CASTELEIN, P.; SOULESTIN, B.; BONNET, J.P.; BLANCHART, P. **The Influence of Heating Rate on the Thermal Behaviour and Mullite Formation from a Kaolin Raw Material** *Ceramics International*, v.27, 2001. pp.517-522.

⁷⁶ SOUZA SANTOS, P. **Argilas para Pozolanas** *Cerâmica*, v.12, n. 47/48, set-dez/1966. pp.294-311.

⁷⁷ TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry** *Thomas Telford Publishing*, 2nd edition, London, 1997.

e desorganização estrutural à medida que acontece a substituição de 2OH^- por O^{2-} .

Assim, acima de 600°C , a caulinita se transforma num produto, não cristalino, denominado *metacaulim* ou *metacaulinita* de elevado grau de desordem cristalina e, portanto, de elevada área específica e grande atividade química.

GRIM⁷⁸ sugere a estequiometria apresentada na Figura 2-3 para representar a reação de formação do metacaulim.

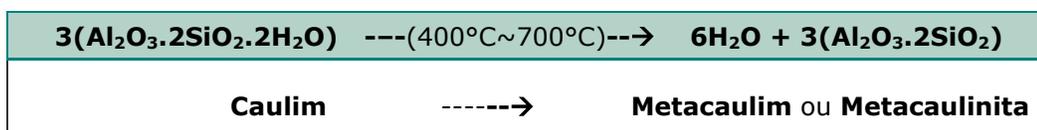


Figura 2-3 Representação química da formação do metacaulim, segundo GRIM⁷⁸.

Embora a faixa de temperatura exata em que ocorrem as transformações varie entre as argilas, mesmo entre as caulínicas, existe um consenso de que o componente com atividade pozolânica, no caso de argilas caulínicas calcinadas, é a metacaulinita, contendo alumina e sílica de elevado grau de desordem cristalina.

Após aproximadamente 900°C os produtos formados sofrem outras mudanças alcançando uma nova fase, agora cristalina, geralmente a cristobalita, e, resultando, depois de 1100°C , a mulita.

2.4. Características químicas e físicas

Cabe mencionar, inicialmente, que as diferenças observadas nas composições químicas não possuem efeitos significativos sobre as propriedades das adições minerais (pozolanas) exceto se acompanhadas de mudanças mineralógicas que dependem das condições de processamento ou formação⁷⁹.

⁷⁸ GRIM, R.E. **Propriedades de Argilas** *Cerâmica*, v.9, n. 35, 1963.

⁷⁹ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** *Gordon and Breach Publishers*, Canada, 1996.

Como serão mostradas mais à frente, as propriedades do concreto, tais como trabalhabilidade, resistência mecânica e permeabilidade, são muito mais influenciadas pelas características mineralógicas e granulométricas das adições minerais que propriamente das suas composições químicas.

Assim, as propriedades mineralógicas e granulométricas do metacaulim e algumas pozolanas serão apresentadas, em resumo, além da composição química.

2.4.1. Composição química

Na Tabela 2-1 encontram-se resumidos os valores adotados por algumas Normas.

Tabela 2-1 Limites estabelecidos, por algumas normas, para pozolanas.

<i>Parâmetro</i>	Limite (%)	IS 1344 (Índia-1968)	ASTM C 618 (EUA-2003)	NBR 12653 (Brasil-1992) Classe N
SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃	mín., %	70,0	70,0	70,0
SiO₂	mín., %	40,0	—	—
CaO	máx., %	10,0	—	—
MgO	máx., %	3,0	—	—
SO₃	máx., %	3,0	4,0	4,0
Na₂O + K₂O	máx., %	3,0	—	—
Álcalis solúveis em H₂O	máx., %	0,1	—	—
Álcalis disponíveis	máx., %	—	—	1,5
Matéria solúvel em H₂O	máx., %	1,0	—	—
Umidade (H₂O livre)	máx., %	—	3,0	3,0
Perda ao fogo	máx., %	5,0	10,0	10,0

A norma indiana IS 1344, de 1968, segundo ZAMPIERI⁸⁰, já apresentava uma composição química provável para as argilas de melhor desempenho, após calcinação.

⁸⁰ ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

A norma americana “ASTM C 618 – Coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete”, aprovada originalmente em 1968, também estabelece valores limites para as argilas calcinadas, classificadas no grupo **N**.

A norma brasileira, NBR 12653:1992 – Materiais pozolânicos, adota valores e classificação similares aos da norma americana enquadrando as argilas calcinadas na Classe **N**.

Observa-se na Tabela 2-1 que, independente do país, os valores limites mínimos e máximos estabelecidos são bem próximos. O valor de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ é o mesmo para as três normas e igual a um mínimo de 70%.

Nota-se também que a norma indiana, embora bem antiga, apresenta um rigor maior ao fixar valores máximos para CaO, MgO, e, para os álcalis, Na_2O e K_2O , provavelmente com o intuito de evitar efeitos posteriores deletérios ao concreto.

Apresenta-se na Tabela 2-2 as análises químicas típicas de óxidos de alguns materiais pozolânicos tais como pozolanas naturais, cinza volante, sílica ativa, cinza de casca de arroz e metacaulim.

Tabela 2-2 Análises típicas de óxidos de algumas pozolanas⁸¹.

Pozolana	Percentual em massa							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Álcalis	SO ₃	PF
Tufo Romano, Itália	44,7	18,9	10,1	10,3	4,4	6,7	—	4,4
Rheinisch trass, Alemanha	53,0	16,0	6,0	7,0	3,0	6,0	—	9,0
Terra de Santorin, Grécia	65,1	14,5	5,5	3,0	1,1	6,5	—	3,5
Terra diatomácea, EUA	86,0	2,3	1,8	—	0,6	0,4	—	5,2
Cinza volante, USA(baixo CaO)	50,9	25,3	8,4	2,4	1,0	3,1	0,3	2,1
Sílica ativa	94,0	0,06	0,03	0,5	1,1	0,1	—	2,5
Cinza de casca de arroz	92,15	0,41	0,21	0,41	0,45	2,39	—	2,77
Metacaulim	51,52	40,18	1,23	2,00	0,12	0,53	—	2,01

PF: Perda ao fogo

⁸¹ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

Como podem ser observados os constituintes ácidos, sílica e alumina, variam muito entre as diversas pozolanas apresentadas. Entre as pozolanas naturais as terras diatomáceas apresentam maiores teores de sílica. Entretanto, de um modo geral, embora a Tabela 2-2 seja apenas uma amostra, porém fidedigna, a sílica ativa e a cinza de casca de arroz são as que apresentam maiores teores de sílica.

O metacaulim por sua vez apresenta valores médios de sílica e elevados valores de alumina, formadores da metacaulinita, e responsáveis pelas reações químicas pozolânicas.

Segundo TAYLOR⁸², as pozolanas naturais reagem mais rapidamente que as cinzas volantes nas primeiras idades e mais lentamente mais tarde.

Talvez a diferença percentual dos constituintes ácidos, sílica e alumina, nas duas pozolanas seja a razão. O maior teor de alumina nas pozolanas pode sugerir um aumento das reações inicialmente. Ocorreria, então, um processo semelhante à hidratação do cimento, onde os aluminatos se hidratam muito mais rapidamente que os silicatos⁸³.

Na Tabela 2-3 apresenta-se as composições químicas de algumas pozolanas de argilas calcinadas já produzidas no Brasil.

Tabela 2-3 Composições químicas de algumas pozolanas de argilas calcinadas brasileiras⁸⁴.

Pozolana	U.F.	Óxidos analisados (%)								
		P.F.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Jupiá 1	MS	1,02	69,71	20,14	5,41	1,41	0,81	n.d.	n.d.	n.d.
T1	RJ	5,34	66,54	15,37	7,85	0,22	0,93	0,18	2,47	n.d.
C1	PB	1,71	75,95	15,49	3,74	2,62	0,28	0,26	0,48	n.d.
P2	PE	4,89	43,60	14,29	4,39	22,18	4,39	0,23	1,98	2,06
I2	PR	4,64	62,44	25,09	5,96	0,83	n.d.	0,10	1,04	0,15

n.d. – não determinado; U.F. – Unidade Federativa

⁸² TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry** Thomas Telford Publishing, 2nd edition, London, 1997..

⁸³ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora Pini Ltda., 1^a edição, São Paulo, 2000.

⁸⁴ ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

2.4.2. Composição mineralógica

Do ponto de vista mineralógico, as pozolanas apresentam estrutura essencialmente não cristalina. A fase não cristalina na sílica ativa consiste principalmente de uma desordem no sistema Si-O produzida pela solidificação ou condensação de um material fundido.

As pozolanas de argilas calcinadas, no Brasil, constituem-se de argilas caulínicas ou, em menor proporção, de misturas de caulinitas e esmectitas. Dentre as fases associadas destaca-se a presença de quartzo que, pelo caráter inerte e pela elevada dureza, pode comprometer a qualidade do produto final. De forma bastante secundária ocorrem ainda feldspatos, micas, gipsita, óxidos e hidróxidos de ferro, matéria orgânica e, excepcionalmente, pequenas quantidades de sílica amorfa (diatomito) e carbonatos de cálcio e magnésio (calcita e dolomita)⁸⁵.

O metacaulim, por sua vez, além das características acima, apresenta ainda uma fase não cristalina de aluminossilicatos (Si-Al-O) obtida pela calcinação, a baixas temperaturas, de caulim puro, podendo ocorrer fases cristalinas.

2.4.3. Características das partículas

Em geral, o mecanismo através do qual as adições minerais influenciam as propriedades dos concretos frescos e endurecidos depende mais do tamanho, forma e textura da partícula que da sua composição química. As propriedades cimentícias e pozolânicas, que governam o desenvolvimento da resistência e permeabilidade do sistema cimento-adição, são controladas pelas características mineralógicas assim como pelo tamanho das partículas e da área de superfície específica da adição mineral⁸⁶.

Independente se a adição mineral é um subproduto industrial ou derivado de fontes naturais, geralmente nada pode ser feito para alterar suas características mineralógicas. Assim, o controle da distribuição granulométrica é

⁸⁵ ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** *Tese de Doutorado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

⁸⁶ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** *Gordon and Breach Publishers*, Canada, 1996.

o único meio através do qual a atividade pozolânica pode ser acentuada. A norma americana, ASTM C 618⁸⁷, limita o tamanho máximo de partícula de adições pozolânicas restringindo a 34% de retidos na peneira N.325, ou, maior que 45 μm . Isto porque é sabido que partículas com tamanhos maiores que 45 μm apresentam pouca ou nenhuma reatividade em condições normais de hidratação. A norma brasileira, ABNT NBR 12653⁸⁸, de 1992, também limita o tamanho de partícula de material pozolânico aos mesmos valores da ASTM C 618.

A indústria do cimento tem usado o Método Blaine, que usa a permeabilidade ao ar, para determinação da superfície específica como um substituto à distribuição do tamanho de partículas em razão da facilidade e rapidez na obtenção dos resultados. No entanto este método não é aplicável aos materiais que apresentam partículas muito finas ou micro-porosas ou de hábito placóide⁸⁹ como é o caso do metacaulim. Para esses materiais o Método BET⁹⁰, que usa a técnica de adsorção de nitrogênio, é a mais indicada. Não existe correlação entre os resultados de área de superfície específica obtidos através do Método Blaine e do Método BET.

O metacaulim utilizado na Barragem de Jupuíá possuía, conforme 2.3.4, uma área específica de 8500 cm^2/g . Já a pozolana estudada por AMBROISE et al⁹¹ tinha um valor de área de superfície específica medida por BET igual a 20.000 m^2/kg . CALDARONE et al⁹² apenas publicaram o tamanho médio das partículas como sendo igual a 1,5 μm .

Cabe anotar que adições minerais com elevadas áreas de superfície específicas além de apresentarem excelente reatividade concedem estabilidade e

⁸⁷ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete; C 618**. 2003 Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, v. 04.02.

⁸⁸ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Materiais Pozolânicos NBR 12653**, jun/1992.

⁸⁹ ZAMPIERI, V.A. **Mineralogia e Mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

⁹⁰ Método Brunauer-Emmet-Teller, mais conhecido como método **BET**, considera que as moléculas do soluto são adsorvidas nas superfícies do solvente inclusive nas paredes dos poros. Um gráfico obtido de isotermas e o diâmetro da molécula do soluto permitem calcular a superfície específica do solvente. Geralmente usa-se nitrogênio como soluto.

⁹¹ AMBROISE, J.; MAXIMILIEN, S.; PERA, J. **Properties of Metakaolin Blended Cements** *Advanced Cement Based Materials*, v.1, n.4, 1994. pp.162-168.

⁹² CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, 1994. pp.37-40.

coesão ao concreto especialmente aqueles propensos à exsudação e segregação⁹³. No entanto, por outro lado, quando a distribuição granulométrica é muito fina, como é o caso da sílica ativa, ocorrem problemas de manuseio e aumentam consideravelmente o consumo de água do concreto, a menos que se use aditivo redutor de água⁹⁴.

2.5. Atividade e reatividade pozolânica

Embora não haja um consenso mundial a respeito nem uma padronização oficial⁹⁵ procurou-se definir atividade e reatividade pozolânica como segue.

A **atividade pozolânica** é o fenômeno através do qual se tem a formação de novas fases que provavelmente apresentarão resistência mecânica após o endurecimento. Ela se processa através da **reatividade pozolânica** definida como o índice de reação da pozolana com componentes de soluções alcalinas, principalmente de hidróxido de cálcio ou outras contendo Ca^{2+} , em temperaturas ambientes, resultando silicatos hidratados com características similares aos produzidos na hidratação do cimento^{95, 96}.

Assim, a atividade pozolânica é o que caracteriza o material como pozolânico, ao passo que, a reatividade pozolânica representa o potencial de reação dessa pozolana com o hidróxido de cálcio.

As variações nas reatividades pozolânicas das argilas, em função da temperatura de calcinação, estão diretamente associadas às variações estruturais que ocorrem nos diferentes argilominerais principalmente face à retirada de água de sua estrutura cristalina resultando um produto amorfo ou semi-amorfo de elevada área superficial e alta reatividade química^{97, 98}.

⁹³ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

⁹⁴ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto – Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora PINI, jun/2000.

⁹⁵ TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. **Hydration of Pozzolanic Cement**. In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, pp. IV-2 /1-29. 1980.

⁹⁶ SERSALE, R. **Structure and Characterization of Pozzolana and Fly Ash** In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. pp.IV-1/7.

⁹⁷ SOUZA SANTOS, P. **Argilas para Pozolanas** *Cerâmica*, v.12, n. 47/48, set-dez/1966. pp.294-311.

⁹⁸ LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete** Chemical Publishing Company Inc., 1st.American Edition, New York, 1971.

Segundo ZAMPIERI⁹⁹, a aptidão de reagir com a cal, em condições normais de temperatura e pressão, e formar compostos de propriedades aglomerantes é característica dos materiais onde o silício e o alumínio são encontrados em estruturas amorfas ou desordenadas atômicamente, ou ainda em minerais instáveis frente ao sistema CaO-água (zeolíticas).

Segundo SOUZA SANTOS¹⁰⁰, a reatividade pozolânica aumenta com o aumento do teor de Al₂O₃, o que sugere que um composto de alumínio contribui para a atividade pozolânica provavelmente formando um aluminato de cálcio.

2.5.1. Índice de reatividade pozolânica

O uso de materiais pozolânicos em concreto tem sido muito incrementado nos últimos anos em função das melhoras proporcionadas em termos de durabilidade e resistência. Esse aumento na demanda por esses materiais requer um método rápido e preciso de avaliação de sua reatividade pozolânica, que, embora seja objeto de muitos estudos, não se trata de um assunto simples. Ainda não existe um método geral para sua avaliação. Alguns métodos de ensaio produzem resultados satisfatórios para algumas pozolanas, mas falham para outras¹⁰¹.

RAVERDY et al¹⁰² conseguiram boas correlações entre a quantidade de hidróxido de cálcio fixada pela pozolana e a quantidade de fase vítrea (amorfa) determinada por raios-x ao analisarem diferentes cimentos contendo pozolanas de diversas origens. O método utilizado para determinação da reatividade pozolânica foi o teste de Chapelle que consiste em verificar a quantidade de óxido de cálcio consumido, por grama de material pozolânico, após 16 horas de fervura de uma mistura composta por um grama de óxido de cálcio, um grama de material pozolânico e água. O resultado é dado em mg CaO/g pozolana. Este

⁹⁹ ZAMPIERI, V.A. **Mineralogia e Mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas.** *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

¹⁰⁰ SOUZA SANTOS, P. **Argilas para Pozolanas** *Cerâmica*, v.12, n. 47/48, set-dez/1966. pp.294-311.

¹⁰¹ MASSAZZA, F. **Structure of Pozzolana and Fly Ash and The Hydration of Pozzolanic and Fly-Ash Cements.** In: 7th *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings.** v. IV, Theme IV, pp.85-96.

¹⁰² RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLERE, A.M.; DRON, R. **Appreciation of Pozzolanic Reactivity of Minor Components** In: 7th *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings.** v. III, pp.36-41.

é o método que vem sendo utilizado pelo IPT, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, nas análises de reatividade pozolânica.

No entanto MORTUREUX et al¹⁰³ adotaram outro método que consistiu em avaliar, através de difração por raios-x, a quantidade de óxido de cálcio fixado, com o tempo, em pastas constituídas de um grama de CaO e 4 g de pozolana, com uma relação água/sólidos de 0,60. A pasta é mantida em ambiente com 100% de umidade por 48 horas e ao abrigo do CO₂, antes de se efetuar a verificação. Este processo permitiu diferenciar a reatividade pozolânica em seis diferentes pozolanas, naturais e artificiais. Ainda, os resultados se relacionaram diretamente com a superfície específica, determinada por BET¹⁰⁴, o que confirma a importância desse parâmetro na reatividade pozolânica.

De modo a se alcançar um método efetivo para determinação da reatividade pozolânica, uma vez que o químico e o mecânico não se apresentam completamente satisfatórios, um novo método foi proposto por VERHASSELT¹⁰⁵. Através da medida da resistência à compressão e o consumo de hidróxido de cálcio em argamassas compostas por pozolanas e Ca(OH)₂. Pode-se determinar, segundo o método, quatro valores definidos como: atividade, reatividade e eficiência pozolânicas, e, eficiência pozolânica relativa. O *índice de qualidade pozolânica* é obtido, então, pela multiplicação dos valores de reatividade pozolânica e de eficiência pozolânica relativa.

Outros métodos têm sido propostos e utilizados principalmente nos estudos de cinza volante, como o apresentado por RAASK¹⁰⁶; no entanto, uns se mostram lentos e sujeitos a muitos erros enquanto outros muito complexos.

A ausência de um único método efetivo para determinação da reatividade pozolânica dos materiais que apresentem atividade pozolânica¹⁰⁷ dificulta a

¹⁰³ MORTUREUX, B.; HORNAIN, H.; GAUTIER, E.; REGOURD, M. **Comparison of the Reactivity of Different Pozzolanas** In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, Theme IV, pp.110-115.

¹⁰⁴ Ver nota de rodapé n.90.

¹⁰⁵ VERHASSELT, A. **Caractérisation de la Pouzzolanicité de Cendres Volantes** In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, Theme IV, pp.116-120.

¹⁰⁶ RAASK, E. **Utilization of Pozzolanic and Cenospheric Ashes** In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, theme IV, pp.1-6.

¹⁰⁷ SERSALE, R. **Structure and Characterization of Pozzolana and Fly Ash** In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, pp. IV-1/3-1/18.

obtenção de uma classificação geral das pozolanas, sob esse ponto de vista. Algumas classificações têm sido apresentadas¹⁰⁸ e aceitas¹⁰⁹ considerando-se apenas as composições químicas, mineralógicas e as características das partículas, não incluindo a reatividade pozolânica.

Da dificuldade de se manter uma metodologia para averiguação da reatividade química das pozolanas, tem-se adotado a verificação da atividade pozolânica com o cimento que se baseia no desenvolvimento da resistência mecânica de pastas e ou argamassas com diferentes percentuais de substituição, de acordo com cada norma, entre as quais pode-se citar a NBR 5752:92¹¹⁰ e a ASTM C 311:94¹¹¹. No entanto esses resultados são influenciados pelo tipo de cimento utilizado, principalmente com relação à finura e ao teor de álcalis.

Pode-se concluir que um teste simples e rápido para estimar a reatividade pozolânica com exatidão é ainda hoje um problema complexo não resolvido.

2.5.2. Fatores que influenciam a reatividade pozolânica

A princípio, quanto maiores forem o desarranjo estrutural e a sua instabilidade em meio básico, mais intensamente se manifestará a reação pozolânica. (Cabe lembrar que a solução intersticial da pasta de cimento exhibe valores de pH próximos de 12).

A capacidade de fixação da cal e a subsequente formação de compostos de propriedades cimentícias devem ser encaradas como uma busca por um equilíbrio físico-químico nas novas condições impostas ao material ao submetê-lo a tratamento térmico. Obviamente, a cinética da reação pozolânica dependerá das características químicas e mineralógicas do material, da quantidade de fases

¹⁰⁸ MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious By-Products in Concrete – Another Look** In: 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE USE OF FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, ACI SP-114, Trondheim, 1989. **Proceedings**. pp. 241-273.

¹⁰⁹ RILEM 73-SBC Committee **Siliceous By-Products for Use in Concrete** *Materials and Structures*, Jan., 1988. pp. 69-80.

¹¹⁰ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Materiais Pozolânicos – Determinação da Atividade Pozolânica com Cimento Portland – Índice de Atividade Pozolânica com Cimento: NBR 5752** Rio de Janeiro, 1992.

¹¹¹ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in Portland-Cement Concrete – C 311:2004**. in: *Annual book of ASTM Standards*. Philadelphia. V.04.02.

ativas, da finura, da temperatura de calcinação e da solução, e, da concentração dos reagentes^{112, 113, 114}.

2.5.2.1. Mineralogia da pozolana

Segundo SOUZA SANTOS¹¹⁵, as matérias primas para obtenção de pozolanas devem ser ricas em argilas uma vez que a atividade pozolânica aumenta com o teor de argilominerais. As argilas podem ser caulínicas ou montmoriloníticas embora argilominerais menos comuns como paligorsquita ou atapulgita possam ser utilizados.

MURAT¹¹⁶ em seus estudos sobre a influência das propriedades mineralógicas da argila caulínica natural na reatividade do metacaulim concluiu que a dimensão dos grãos, a natureza das impurezas, e principalmente o estado cristalino da matéria-prima podem influenciar a reatividade pozolânica do metacaulim obtido com a calcinação dessa argila. Concluiu, portanto, que quanto mais cristalina a estrutura da caulinita natural maior será a quantidade de CSH₁ formado com a hidratação do metacaulim e, conseqüentemente, maior será a resistência à compressão.

A conclusões e resultados exatamente opostos chegou ZAMPIERI¹¹² onde mostrou que a diferença de reatividade pozolânica entre duas argilas caulínicas estudadas se encontrava justamente nos distintos graus de cristalinidade onde a caulinita mal cristalizada apresentava maior reatividade e conseqüentemente maior resistência à compressão.

Resultados similares ao de ZAMPIERI chegaram KAKALI et al¹¹⁷ ao investigarem, detalhadamente, o efeito da mineralogia na reatividade

¹¹² ZAMPIERI, V.A. **Mineralogia e Mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas.** *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

¹¹³ TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. **Hydration of Pozzolanic Cement.** In: 7th *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings.** v.I, pp. IV-2 /1-29. 1980.

¹¹⁴ SERSALE, R. **Structure and Characterization of Pozzolana and Fly Ash** In: 7th *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings.** pp.IV-1/7.

¹¹⁵ SOUZA SANTOS, P. **Argilas para Pozolanas** *Cerâmica*, v.12, n. 47/48, set-dez/1966. pp. 294-311.

¹¹⁶ MURAT, M. **Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals II – Influence of Mineralogical Properties of the Raw-Kaolinite on the Reactivity of Metakaolinite** *Cement and Concrete Research*, v.13, n.4, April/1983. pp.511-518.

¹¹⁷ KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E. **Thermal Treatment of Kaolin: the Effect of Mineralogy on the Pozzolanic Activity** *Applied Clay Science*, v.20, 2001. pp.73-80.

pozolânica. As amostras de caulim calcinado foram analisadas por difração de raios-x, análise térmica diferencial e por espectroscopia de infravermelho. A reatividade pozolânica foi determinada por Chappelle (conforme 2.5.1), para metacaulim (argila calcinada) e metacaulinita (argilomineral). Dos resultados os autores concluíram que a reatividade pozolânica está fortemente relacionada ao grau de cristalinidade da caulinita original. A caulinita com estrutura bem cristalina resultou em metacaulinita menos reativa, ao contrário do que concluiu MURAT.

2.5.2.2. Finura

A finura é um dos principais parâmetros para se definir a aptidão de uma pozolana como adição mineral.

O mecanismo da reação pozolânica através do qual a pozolana reage com a solução alcalina, conforme explicado em 2.6, se processa, como no cimento, na superfície das partículas sólidas. Assim, quanto mais fino o material pozolânico maior será a área potencial de reação e, conseqüentemente, mais rápida é a hidratação, e, maior a proporção de pozolana que reage resultando uma maior taxa de desenvolvimento de resistência mecânica e valores finais.

Existe, no entanto, uma finura ótima acima da qual ela passa a influenciar negativamente a resistência mecânica por aumentar sobremaneira o consumo de água no concreto, conforme será observado em 2.9.1.

AMBROISE et al¹¹⁸ ao avaliarem o comportamento pozolânico de quatro tipos diferentes de argila, ativadas termicamente, notaram que a moagem também influenciou a reatividade dessas pozolanas. Um ganho de resistência mecânica foi obtido e uma redução na quantidade de Ca(OH)_2 foi observada. Notaram também a influência da finura na reatividade ao separarem por faixas granulométricas, uma amostra de argila calcinada e moída, e computando o total de Ca(OH)_2 após 28 dias. Para a faixa de 0-15 μm nenhum hidróxido de cálcio foi detectado.

¹¹⁸ AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PÉRA, J. **Pozzolanic Behavior of Thermally Activated Kaolin** in: *4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE*. ACI SP-132, Istanbul, Turkey, 1992. pp. 731-745.

CURCIO et al¹¹⁹ ao compararem o comportamento de quatro argamassas com 15% de substituição de cimento por metacaulim com argamassa com sílica ativa observaram que três delas obtiveram, nos primeiros dias, valores de resistência maiores que o da sílica, e, que a argamassa que não conseguiu resistência suficiente para sequer igualar à sílica foi justamente aquela com o metacaulim que apresentava uma finura menor, isto é, uma granulometria maior, portanto menos reativo.

A moagem das pozolanas, em sua maioria, e inclusive do metacaulim, segue os processos de moagem do cimento e tem seu custo aumentado à medida que se aumenta a finura desejada. Este, por si só, já seria um fator limitante. Outros limites de finura são estabelecidos pelo tipo de máquina utilizada na moagem e pela finalidade do produto final.

2.5.2.3. Temperatura de calcinação

AMBROISE et al¹²⁰ após diversos ensaios com variações planejadas de temperatura e tempo de calcinação, concluíram que esses fatores influenciam a reatividade do material. As argilas com elevado teor de caulinita, 92% em média, apresentaram maiores reatividades medidas através da resistência mecânica e do consumo de hidróxido de cálcio em 3, 7 e 28 dias de cura. Interessante notar que as argilas com menores percentuais de caulinita, 19 e 30%, também resultaram materiais pozolânicos após o tratamento térmico.

2.5.2.4. Temperatura da solução

Com relação à influência da temperatura na reatividade do metacaulim com o hidróxido de cálcio, ALONSO; PALOMO¹²¹ observaram, em várias reações, que a temperatura da solução acelera a ativação alcalina da mistura sólida de metacaulim e hidróxido de cálcio. Assim, à medida que a temperatura era elevada, aumentava, concomitantemente, a velocidade de formação de produtos finais de hidratação. Tal fenômeno variou também a resistência mecânica, com

¹¹⁹ CURCIO, F.; DEANGELIS, B.A.; PAGLIOLICO, S. **Metakaolin as a Pozzolanic Microfiller for High-Performance Mortars** *Cement and Concrete Research*, v.28, n.6, June/1998. pp.803-809.

¹²⁰ AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PÉRA, J. **Pozzolanic Behavior of Thermally Activated Kaolin** in: *4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE*. ACI SP-132, Istanbul, Turkey, 1992. pp. 731-745.

¹²¹ ALONSO, S.; POLOMO, A. **Alkaline Activation of Metakaolin and Calcium Hydroxide Mixtures: Influence of Temperature, Activator Concentration and Solids Ratio** *Materials Letters*, v.47, January/2001. pp.55-62.

aumentos significativos. Assim, a temperatura seria um catalisador para a reação pozolânica.

2.5.2.5. Temperatura de cura

FRÍAS; CABRERA¹²² desenvolveram estudos para avaliar os efeitos da temperatura de cura nos produtos da reação do hidróxido de cálcio com o metacaulim e concluíram pela sua importância não só na velocidade de formação dos compostos como na quantidade de produtos de hidratação gerados.

Assim, para um período de cura de 9 dias, as amostras submetidas à temperatura de 60°C apresentavam 82% de hidróxido de cálcio reagido e aos 123 dias apenas 6% restavam reagir, ao passo que, a 20°C, aos 9 dias havia apenas 18% reagido e o Ca(OH)_2 foi totalmente consumido somente após 180 dias.

A constante de reação obtida pelo Modelo de Jander (ver 2.6.1, equação [2-1]) para a cura a 60°C, em 5 dias, resultou valor 68 vezes maior que para a cura a 20°C.

2.5.2.6. Razão metacaulim/hidróxido de sódio

Muitos pesquisadores procuraram variar a razão metacaulim/hidróxido de cálcio (MK/CH) no sentido de entender melhor a sua influência na reação de hidratação do metacaulim e conseqüentemente no desenvolvimento de resistência mecânica.

MURAT¹²³, nos seus estudos preliminares sobre metacaulinita, fez variar a relação MK/CH desde 0,5 até valores acima de 4. Observou que com sete dias de cura, conforme Figura 2-4, a maior resistência foi obtida com uma relação MK/CH próximo a quatro.

¹²² FRÍAS, M.R.; CABRERA, J. **The Effect of Temperature on the Hydration Rate and Stability of the Hydration Phases of Metakaolin-Lime-Water Systems** *Cement and Concrete Research*, v.32, 2002. pp.133-138.

¹²³ MURAT, M. **Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals. I – Preliminary Investigation on Metakaolinite.** *Cement and Concrete Research*, v. 13, 1983. pp.259-266.

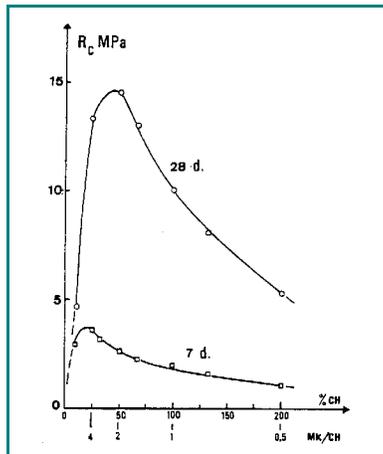


Figura 2-4 Variação da resistência à compressão, aos 7 e 28 dias, para diferentes relações MK/CH (MURAT¹²³).

No entanto, à medida que se aumentou o tempo de cura esse valor da relação MK/CH foi diminuindo de tal forma que com 28 dias a maior resistência mecânica, aproximadamente 15 MPa, foi obtida com valores de MK/CH próximo de dois. Valor esse que MURAT considerou ideal para os trabalhos.

Ao fazer uma previsão teórica, para 100% de hidratação, chegou à relação MK/CH ideal próximo à unidade. Entretanto essa previsão pode ser prejudicada por outras reações que podem acontecer ao longo do tempo como a carbonatação lenta do hidróxido de cálcio.

AMBROISE et al¹²⁴ também fazendo variar a relação MK/CH desde 0,6 até 10, para uma mesma relação água/sólidos, conforme Figura 2-5, obtiveram o melhor resultado de resistência mecânica, igual a 33 MPa, para uma relação MK/CH igual a três, onde conseqüentemente observaram a maior quantidade de CSH_I¹²⁵. Também notaram que, aos 28 dias, não se observava a presença de hidróxido de cálcio para relações MK/CH maiores que 1,5.

¹²⁴ AMBROISE, J.; MURAT, M.; PERA, J. **Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals. IV-Experimental Conditions for Strength Improvement on Metakaolinite Minicylinders.** *Cement and Concrete Research*, v.15, 1985. pp.83-88.

¹²⁵ CSH(I): produto da reação entre sílica e hidróxido de cálcio em suspensão aquosa à temperatura ambiente, descrita por Taylor. [Taylor, H.F.W. *Cement Chemistry* Thomas Telford, London, 1997. 2nd.edition. pp.132].

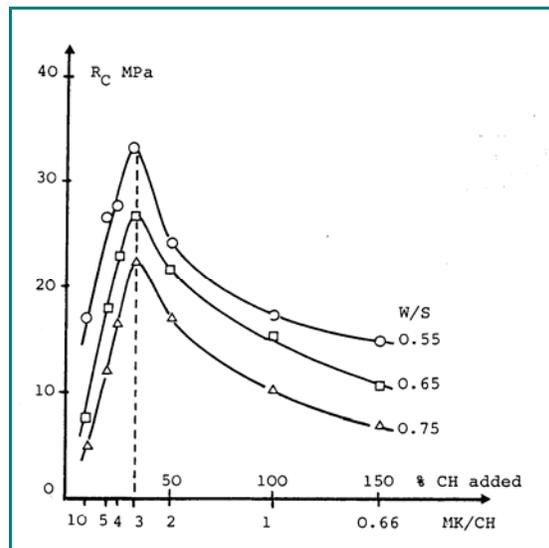


Figura 2-5 Variação da resistência à compressão, aos 28 dias, relativamente à variação da relação MK/CH, para diversas relações água/sólidos (AMBROISE¹²⁴).

Cabe observar que os diferentes valores de resistências máximas obtidas por MURAT (15 MPa) e AMBROISE (33 MPa) não se referem somente às diferentes relações MK/CH, mas também às diferentes relações água/sólidos, sendo de 0,75 para o primeiro e 0,55 para o segundo.

No entanto ao se observar a Figura 2-5 nota-se que AMBROISE et al conseguiram, para a mesma relação água/sólidos adotada por MURAT, uma resistência à compressão maior com a relação MK/CH igual a três.

ALONSO; PALOMO¹²⁶ investigaram relações MK/CH de 7:3 e 1:1 e sua consequência na resistência mecânica final. Concluíram que quanto maior a proporção de metacaulim sobre o hidróxido de cálcio maior é a formação de aluminossilicatos alcalinos devido ao aumento nas espécies reativas dissolvidas e, portanto, maior a resistência mecânica. Esses resultados puderam ser confirmados através das curvas de calor de hidratação onde, na proporção 7:3, ocorreu a maior quantidade de calor liberada.

¹²⁶ ALONSO, S.; POLOMO, A. **Alkaline Activation of Metakaolin and Calcium Hydroxide Mixtures: Influence of Temperature, Activator Concentration and Solids Ratio** *Materials Letters*, v.47, January/2001. pp.55-62.

Donde se pode concluir que a resistência à compressão, normalmente utilizada como indicador de reação pozolânica, não é influenciada apenas pela relação MK/CH.

ZAMPIERI¹²⁷ observou que a proporção e a seqüência de formação dos produtos da reação pozolânica dependem não só da proporção pozolana/cal, mas também da reatividade e do quimismo da pozolana e do tempo de reação considerado.

2.6. Mecanismos e produtos da reação pozolânica

Nos sólidos se pode observar uma estreita relação entre a microestrutura de um material e suas propriedades. A microestrutura dos materiais a base de cimento hidráulico é influenciado pelas reações de hidratação de várias fases constituintes, tanto cristalinas como amorfas, numa dada condição de cura.

O cimento Portland, por sua vez, consiste essencialmente de minerais cristalinos altamente reativos que se hidratam para formar um sólido relativamente poroso com estrutura heterogênea composta principalmente de silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e sulfoaluminatos de cálcio hidratados¹²⁸.

No entanto, quando se substitui parte do cimento por pozolana uma série de reações químicas adicionais acontece, denominadas reações pozolânicas, devido à ativação da pozolana por soluções alcalinas presentes no cimento, principalmente à base do hidróxido de cálcio resultante da hidratação do cimento. Os produtos dessas reações são compostos resistentes que se formam nos poros da pasta de cimento que, segundo estudos, melhoram as características de resistência e durabilidade o concreto.

O grande número de materiais pozolânicos existentes, como pozolanas naturais, sílica ativa, cinza volante, cinza de casca de arroz, argilas calcinadas, metacaulim, etc, têm sido alvo de estudos em todo o mundo e compreendem um universo de informações.

¹²⁷ ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** *Tese de Doutorado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

¹²⁸ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto – Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora PINI, jun/2000.

Será dada ênfase aos estudos com metacaulim sem, no entanto, deixar de considerar alguns importantes resultados obtidos para outras pozolanas em razão do comportamento bastante similar e da escassez de artigos publicados e disponíveis especificamente sobre metacaulim. Essa semelhança entre algumas pozolanas é tal que TAYLOR¹²⁹ considera como pozolanas artificiais os materiais tratados termicamente, como a argila calcinada, e amplia em muitos casos o significado para incluir as cinzas volantes.

Os mecanismos e produtos da reação do metacaulim e algumas pozolanas em diversos sistemas, com hidróxido de cálcio (CH), com C₃S, C₃A e, finalmente, com cimento Portland, são apresentados a seguir.

2.6.1. Sistema Pozolana — Hidróxido de Cálcio

TAKEMOTO; UCHIKAWA¹³⁰ conseguiram compendiar os resultados dos seus ensaios, realizados com pozolanas japonesas, e vários outros trabalhos relativos ao mecanismo de hidratação das pastas de pozolana e cal.

Após adicionar água, a mistura torna-se saturada com Ca(OH)₂, em curto espaço de tempo, e o pH se mantém acima de 12,7. Os grãos de pozolana são então atacados por essa solução altamente corrosiva que dissocia o grupo SiOH, na superfície do grão, em SiO₄⁴⁻ e H⁺, deixando os grãos carregados negativamente. O Ca²⁺ que está adsorvido na superfície dos grãos, por forças eletrostáticas, e os álcalis presentes na pozolana se dissolvem na fase líquida.

O processo de dissolução dos álcalis, de dentro dos grãos para o líquido, leva à formação de uma fina camada rica em alumínio e sílica amorfa na superfície do grão. SiO₄⁴⁻ e AlO₂⁻ presentes na fina camada gradualmente começam a se dissolver e combinar com Ca²⁺ aumentando a espessura da camada. A pressão osmótica causada pela diferença de concentração entre a parte interna e a externa da camada fina leva à sua expansão e destruição e o mecanismo é, então, reiniciado.

¹²⁹ TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry** Thomas Telford Ed., 2nd.ed, 1997.

¹³⁰ TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. **Hydration of Pozzolanic Cement**. In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, pp. IV-2 /1-29. 1980.

Considera-se que SiO_4^{4-} se difunde mais devagar que AlO_2^- , por ter mais carga elétrica e mais oxigênio, e que a concentração de Ca^{2+} permite uma precipitação maior de Ca-Al hidratado que de C-S-H. Por essas razões, Ca-Al hidratado precipita fora dos grãos de pozolana.

Então, uma elevada taxa de reação pozolânica é alcançada quando a pozolana possui grande área superficial para dissolução, ampla região para precipitação dos compostos hidratados e uma situação de elevada energia livre.

ZAMPIERI¹³¹ em seus estudos sobre cimentos pozolânicos com argila calcinada observou, como TAKEMOTO; UCHIKAWA¹³², a formação de aluminatos, silicatos e aluminossilicatos de cálcio hidratados que se cristalizam na solução saturada de Ca^{2+} e se precipitam, inicialmente, na superfície da pozolana e, posteriormente, nos espaços vazios do material, unindo as várias partículas e possibilitando uma gradual densificação da estrutura e um ganho crescente de resistência mecânica.

CABRERA et al¹³³, ao estudarem recentemente as reações de hidratação do sistema MK-CH-H, mostraram que o hidróxido de cálcio é consumido rapidamente no período inicial da reação pozolânica, até 50 horas.

No entanto, é importante notar que, segundo TAKEMOTO & UCHIKAWA¹³², a redução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nos primeiros estágios não é devida à reação pozolânica mas sim a outros processos elementares tais como a adsorção.

Considerando-se, através da cinética das reações pozolânicas, a quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e de pozolana que reagiram, CABRERA et al¹³³ concluíram que as reações pozolânicas são reações de dissolução controladas por difusão, nas primeiras 120 horas, e que podem ser representadas satisfatoriamente através da equação de difusão de Jander, baseada na lei de difusão de Fick, apresentada a seguir

¹³¹ ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

¹³² TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. **Hydration of Pozzolanic Cement**. In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, pp. IV-2 /1-29. 1980.

¹³³ CABRERA, J.; ROJAS, M.F. **Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system** *Cement and Concrete Research*, v. 31, 2001. pp.177-182.

$$F(x) = \left[1 - (1-x)^{1/3} \right]^2 = \frac{2kt}{r^2} = Kt \quad [2-1]$$

onde x = fração da esfera que reagiu; r =raio inicial da esfera; k =constante parabólica de variação, e, K =constante proporcional a k .

Da representação gráfica dos valores de hidróxido de cálcio consumido ($F(x)$) contra o tempo (t) resulta uma linha reta cujo coeficiente angular é o valor da constante K , de taxa de reação, que indica a reatividade do metacaulim.

Os produtos da reação observados no período de 2 horas até 9 dias indicaram que, no período e nas condições estudadas, as fases CSH, C_2ASH_8 e C_4AH_{13} são metaestáveis. Hidrogranada também foi detectado no período de 30 horas até 9 dias.

Outros pesquisadores também observaram a formação das mesmas fases na hidratação das pozolanas no sistema MK-CH-H^{134, 135, 136}.

FTIKOS et al¹³⁷ analisaram o mecanismo de reação do metacaulim, obtido a partir de terra de Santorin, durante sua hidratação com cimento Portland e concluíram que a atividade pozolânica depende principalmente dos defeitos na estrutura cristalina da pozolana¹³⁸ resultado dos tratamentos a que é submetida.

Em virtude disso a interação entre OH^- e os constituintes pozolânicos é facilitada resultando daí a dissolução de Al_2O_3 e SiO_2 , na solução alcalina, e a sua transição na solução sob a forma de íons hidroxila complexos, talvez $Al(OH)_6^{3-}$ e SiO_2OH^- , e sua reação com Ca^{2+} para formar os compostos CAH e CSH. De uma forma resumida os resultados obtidos por FTIKOS et al são similares aos obtidos por outros pesquisadores cujos resultados já foram apresentados.

¹³⁴ MURAT, M. Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Materials. I – Preliminary Investigation on Metakaolinite Cement and Concrete Research, v. 13, 1983. pp.259-266.

¹³⁵ TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. **Hydration of Pozzolanic Cement**. In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, pp. IV-2 /1-29. 1980.

¹³⁶ DE SILVA, P.S.; GLASSER, F.P. **Pozzolanic Activation of Metakaolin** *Advances in Cement Research*, v.4, n.16, Oct/1992. pp.167-178.

¹³⁷ FTIKOS, C.; PARISSAKIS, G. **A Study on the Mechanism of the Reaction of Santorin Earth During Its Hydration with Portland Cements**. In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v. IV, Theme IV, pp.250-255.

¹³⁸ VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo. 1973.

Não obstante as semelhanças observadas notaram que em todas as reações estudadas, com ativação do metacaulim por $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sulfatos ou soluções alcalinas, o CSH resultou como maior produto de hidratação. Resultado também observado por outros pesquisadores.

2.6.1.1. Efeito da temperatura de cura nos produtos da reação

FRÍAS; CABRERA¹³⁹ observaram, nos estudos realizados sobre efeitos da temperatura de cura nos produtos de hidratação, que a seqüência de fases hidratadas identificada a 20°C compreendeu C-S-H, C_2ASH_8 e C_4AH_{13} ; enquanto que a 60°C foi C-S-H, C_2ASH_8 , C_4AH_{13} e hidrogranada (C_3ASH_6). Não houve evidência, até 123 dias, da transformação de C_2ASH_8 e C_4AH_{13} em hidrogranada o que leva a crer que ele se forma a partir da reação pozolânica entre o metacaulim e o hidróxido de cálcio e não de uma reação de transformação.

2.6.2. Sistema Pozolana – C_3S

Segundo TAKEMOTO & UCHIKAWA¹⁴⁰ a hidratação inicial do C_3S é acelerada pela pozolana, após o período de indução, através do estímulo à dissolução do C_3S pela adsorção de Ca^{2+} existente na solução com pozolana, e, também, devido ao aumento na superfície promovida pela adição de pozolana, o que é preferível para a precipitação de CSH.

O CSH precipitado após o período de indução apresentou relação Ca/Si maior que 1,5, quando suficiente quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ existia.

CSH e CAH são formados através de reações pozolânicas entre pozolana e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ após um dia, mas as propriedades físicas, tais como resistência mecânica, desenvolvem-se num período mais tardio.

Aluminatos hidratados são produzidos também em períodos posteriores e dependem das características da pozolana, isto é, da quantidade de alumínio e sua solubilidade.

¹³⁹ FRÍAS, M.R.; CABRERA, J. **The Effect of Temperature on the Hydration Rate and Stability of the Hydration Phases of Metakaolin-Lime-Water Systems** *Cement and Concrete Research*, v.32, 2002. pp.133-138.

¹⁴⁰ TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. **Hydration of Pozzolanic Cement**. In: 7th *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, pp. IV-2 /1-29. 1980.

TAKEMOTO & UCHIKAWA¹⁴¹ apresentaram o mecanismo de hidratação do sistema pozolana-C₃S através do qual se pode acompanhar as reações químicas que ocorrem durante a hidratação até a formação dos compostos hidratados. Embora interessante do ponto de vista microscópico para compreensão da influência da pozolana e outros ativadores no processo de hidratação, esse mecanismo não será aqui discriminado por não corresponder aos objetivos desta dissertação.

2.6.3. Sistema Pozolana – C₃A

UCHIKAWA¹⁴² conseguiu bons resultados na análise da hidratação dos sistemas pozolanas-C₃A utilizando difração por raios-x, análise térmica diferencial e microscópio eletrônico de alta resolução em três amostras contendo três tipos diferentes de pozolanas naturais japonesas e uma amostra contendo cinza volante.

UCHIKAWA¹⁴² observou que nos sistemas compostos por pozolana-C₃A-CaSO₄.2H₂O, independente da presença ou não de Ca(OH)₂, a hidratação do C₃A, a formação de etringita e de monossulfato hidratado foram acelerados pela adição de pozolanas, ou seja, pozolana e gipsita aceleram a hidratação do C₃A. A justificativa encontrada é a estimulação da dissolução do C₃A pela adsorção de Ca²⁺ presente no líquido com pozolana e a precipitação de etringita na superfície dos grãos de pozolana. A aceleração das reações é maior em pozolanas com maiores superfícies específicas e maiores valores de capacidade de permutar cátions¹⁴³.

Já no sistema pozolana-C₃A a hidratação inicial, que corresponde à formação de CAH, foi retardada pela adição de pozolana e Ca(OH)₂. A estrutura da pasta endurecida se mostrou mais porosa comparativamente à do cimento pozolânico e à do sistema pozolana-C₃S.

¹⁴¹ TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. **Hydration of Pozzolanic Cement**. In: 7th *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, pp. IV-2 /1-29. 1980.

¹⁴² UCHIKAWA, H. **Influence of Pozzolana on the Hydration of C₃A** In: 7th *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v. III, Theme IV, pp.24-29.

¹⁴³ Um dos ensaios de caracterização física das pozolanas estudadas, realizado por TAKEMOTO & UCHIKAWA, foi o de Capacidade de Permutar Cátions (Cations Exchange Capacity-CEC).

Não houve diferenças significativas nos produtos e processos de hidratação nas amostras com e sem pozolanas. Além da produção de CAH, etringita, monossulfato hidratado, e, solução sólida hexagonal; foram produzidos CSH_{II} e C₃AH₆, de acordo com a composição da pozolana utilizada. Observou-se que a formação de CSH se deu quando a amostra era composta por pozolanas ricas em Si. Em idades mais tardias, notou-se a presença de C₃AH₆ nas amostras com pozolanas ricas em álcalis, talvez pela diminuição da estabilidade dos produtos hexagonais em função da existência de álcalis.

2.6.4. Sistema Pozolana – Cimento

Segundo TAKEMOTO & UCHIKAWA¹⁴⁴ não existe diferença relevante entre os processos de hidratação do sistema pozolana-cimento e do pozolana-Ca(OH)₂.

No sistema pozolana-cimento as reações de hidratação podem ser consideradas separadamente mesmo que, até certo ponto, elas ocorram simultaneamente. A reação pozolânica, que é mais lenta que a reação de hidratação do clínquer, só pode ocorrer após a hidratação da alita e da belita e a conseqüente formação de Ca(OH)₂. Uma vez que os principais componentes envolvidos na reação pozolânica são SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e CaO, os produtos obtidos da reação são os mesmos obtidos com a hidratação do clínquer¹⁴⁵.

TAKEMOTO & UCHIKAWA¹⁴⁴ não encontraram diferenças, até 180 dias, nos produtos de hidratação das diversas amostras com diferentes pozolanas estudadas. Num primeiro estágio da hidratação foram produzidos etringita, solução sólida de mono-sulfato hidratado e Ca(OH)₂. A etringita desapareceu após três dias. O CSH alcançou níveis detectáveis por raios-x aos 28 dias. Em pozolanas com grande quantidade de alumina notou-se a presença de C₃AH₆. A gelenita hidratada (C₂ASH₈), que foi observada quando do estudo do sistema pozolana-Ca(OH)₂, não foi detectada.

A hidratação do cimento pozolânico, especialmente a hidratação da alita, foi acelerada pela adição de pozolana nas maiorias das amostras estudadas.

¹⁴⁴TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. **Hydration of Pozzolanic Cement**. In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, pp. IV-2 /1-29. 1980.

¹⁴⁵ MASSAZZA, F. **Structure of Pozzolana and Fly-Ash and The Hydration of Pozzolanic and Fly-Ash Cements**. In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.IV, pp.85-96.

2.7. Influência da pozolana na pasta de cimento

2.7.1. Consumo de hidróxido de cálcio

A presença do hidróxido de cálcio, resultado da hidratação do cimento Portland, propicia um elevado pH na água dos poros permitindo suficiente passivação das armaduras e a conseqüente proteção contra a corrosão. Por outro lado, uma quantidade considerável de Ca(OH)_2 no cimento Portland hidratado tem um efeito desfavorável sobre a resistência química a soluções ácidas, por ser a sua solubilidade maior que a do C-S-H¹⁴⁶.

Como foi visto em 2.6, a pozolana reage com o hidróxido de cálcio e a água para formar um novo composto aglomerante dentro da pasta de cimento, e, por isso, geralmente, sua eficiência é medida pela capacidade de consumir o hidróxido de cálcio.

DE SILVA; GLASSER¹⁴⁷ utilizaram diversos ativadores alcalinos, como sulfato de cálcio, hidróxido de sódio, sulfato de sódio, para avaliar o consumo de hidróxido de cálcio pelo metacaulim. Tais ativadores incrementaram o consumo de hidróxido de cálcio, num determinado tempo, resultando em maiores valores de resistência mecânica. Maiores consumos de Ca(OH)_2 foram também observados nas misturas com maiores relações água/sólidos, independente da presença dos ativadores, donde se pode sugerir que a água também atua como um agente catalisador.

Um extensivo estudo sobre o consumo de hidróxido de cálcio foi realizado por WILD; KHATIB¹⁴⁸ com a substituição de cimento Portland por metacaulim, nos teores de 0, 5, 10 e 15%, em pastas e argamassas. Os resultados de consumo de hidróxido de cálcio mostraram que existe um mínimo por volta dos 14 dias que coincide com um máximo na resistência mecânica relativa. Esse fato, que ocorreu com todos os teores de substituição, levou à conclusão de que nesse período, por volta de 14 dias de cura, ocorre um máximo na atividade

¹⁴⁶ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora Pini Ltda., 1ª edição, São Paulo, 2000.

¹⁴⁷ DE SILVA, P.S.; GLASSER, F.P. **Pozzolanic Activation of Metakaolin** *Advances in Cement Research*, v.4, n.16, Oct/1992. pp.167-178.

¹⁴⁸ WILD, S.; KHATIB, J.M. **Portlandite Consumption in Metakaolin Cement Pastes and Mortars** *Cement and Concrete Research*, v.27, n.1, January/1997. pp.137-146.

pozolânica onde a quantidade de Ca(OH)_2 reagido com a pozolana é maior que a gerada pelo cimento.

A reação do metacaulim com o hidróxido de cálcio no período entre 14 e 28 dias sofre um retardo de modo que ocorre um aumento considerável na quantidade de Ca(OH)_2 . Esta diminuição na atividade do metacaulim pode ser justificado pela formação de uma camada de produtos da reação na superfície das partículas, como visto em 2.6.1.

WILD; KHATIB¹⁴⁹ observaram ainda que aos 28 dias uma reação secundária ocorre entre metacaulim e o hidróxido de cálcio, mas não foi observado ganho adicional relativo de resistência mecânica. Após um ano a quantidade de Ca(OH)_2 presente na pasta com 15% de substituição era de 50% o que sugeriu a necessidade de maiores teores de substituição.

2.7.2. Estrutura dos Poros em Pasta de Cimento com Pozolanas

Investigações realizadas por MEHTA; MANMOHAN¹⁵⁰, em pastas de cimento, levaram à conclusão que poros de diâmetros maiores que 50 nm tem maior influência sobre a permeabilidade e a resistência que os poros de diâmetros menores.

PAPADAKIS et al¹⁵¹ verificaram que a porosidade aumenta linearmente com o teor de substituição de pozolana por cimento como consequência do menor volume ocupado pelos produtos das reações pozolânicas. Também observaram que a presença da pozolana promove um aumento na fração volumétrica dos poros de diâmetros maiores ao mesmo tempo em que reduz a de diâmetros menores.

KHATIB; WILD¹⁵² relataram uma diminuição na proporção de poros maiores na pasta de cimento devido tanto ao aumento no percentual de metacaulim como no tempo de cura. Por outro lado, notaram um aumento na

¹⁴⁹ WILD, S.; KHATIB, J.M. **Portlandite Consumption in Metakaolin Cement Pastes and Mortars** *Cement and Concrete Research*, v.27, n.1, January/1997. pp.137-146.

¹⁵⁰ MEHTA, P.; MANMOHAN, D. **Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes** In: 7th. *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, pp.VII-1 a VII-5.

¹⁵¹ PAPADAKIS, V.G.; FARDIS, M.N.; VAYENAS, C.G. **Hydration and Carbonation of Pozzolanic Cements** *ACI Materials Journal*, v. 89, n.2, 1992. pp. 119-130.

¹⁵² KHATIB, J.M.; WILD, S. **Pore Size Distribution of Metakaolin Paste** *Cement and Concrete Research*, v.26, n.10, 1996. pp.1545-1553.

proporção de poros menores que 20 nm à medida que se aumentou o percentual de substituição de cimento por metacaulim. Assim, concluíram que a incorporação de metacaulim promove um refinamento na estrutura dos poros. Vários autores observaram o mesmo fenômeno.

2.7.3. Resistência Mecânica de Cimento com Pozolanas

YANEB et al¹⁵³ ao estudarem a estrutura dos produtos de hidratação de cimento com pozolana obtida de argila xistosa concluíram que a baixa resistência inicial dos cimentos contendo adições pozolânicas se deve ao fato de que os produtos da reação entre os grãos de pozolana e a solução supersaturada de Ca(OH)_2 aparecem como cristais em forma de agulha que não crescem, continuamente, em tamanho e têm poucos e fracos pontos de contato. Outra causa que contribui para a menor resistência inicial é que as adições pozolânicas aceleram a hidratação dos silicatos do clínquer o que provoca a formação de muitos filamentos curtos com poucos pontos de contato entre eles. Mais tarde esses elementos se embaraçam formando uma estrutura densa e a pasta de cimento, então, aumenta em resistência.

AMBROISE et al¹⁵⁴, ao estudarem metacaulim ativado por hidróxido de cálcio, observaram que a cura submersa leva a um considerável aumento na resistência mecânica final, como era de se esperar.

Diferentes ativadores secundários, como NaOH , Na_2SO_4 e CaSO_4 , foram utilizados por DE SILVA; GLASSER¹⁵⁵ para os estudos de desenvolvimento de resistência à compressão em misturas de metacaulim e hidróxido de cálcio. Os resultados concluíram que hidróxido de sódio aumenta a resistência nas primeiras idades (3 dias), porém, aos 90 dias, os valores de resistência são similares para todos os ativadores, em ambas relações água/sólidos estudadas, 0,35 e 0,80. Isso porque nas idades mais tardias a resistência é controlada pela cristalinidade e pela mudança de fases dos produtos de hidratação. DE SILVA;

¹⁵³ YANEB, I.; RADENKOVA-YANEVA, M.; LAZAROV, I.; TCHULEVA, E. **Structure of the Products of Hydration of Cement with Shale Ash** In: 7th. *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, pp.42-47.

¹⁵⁴ AMBROISE, J.; MURAT, M.; PERA, J. **Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals. IV – Experimental Conditions for Strength Improvement on Metakaolinite Minicylinders** *Cement and Concrete Research*, v. 15, 1985. pp.83-88.

¹⁵⁵ DE SILVA, P.S.; GLASSER, F.P. **Pozzolanic Activation of Metakaolin** *Advances in Cement Research*, v.4, n.16, Oct/1992. pp.167-178.

GLASSER¹⁵⁶ também concluíram que o desenvolvimento da resistência está ligado principalmente ao preenchimento dos espaços vazios pelos produtos da hidratação da pozolana.

Ensaio utilizando ativadores secundários, como gipso, hemidrato e portlandita, foram executados por MOULIN et al¹⁵⁷ e, relativamente ao desenvolvimento de resistência à compressão, os resultados são similares aos apresentados por DE SILVA; GLASSER.

2.7.4. Influência da relação água/sólidos sobre a resistência mecânica

Da mesma forma que o observado de um modo geral para cimentos hidráulicos, o aumento da relação água/sólidos (metacaulim+hidróxido de cálcio) leva a uma redução na resistência mecânica principalmente pelo aumento da porosidade do material. MURAT¹⁵⁸ observou os seguintes valores de resistência à compressão, 10,0, 7,5, 6,3 e 4,3 MPa para relações água/sólidos iguais a 0,75, 0,875, 1,0 e 1,125, respectivamente. AMBROISE et al¹⁵⁹ também chegaram a resultados semelhantes no que tange a relação água/sólidos e resistência mecânica, como pode ser observado na Figura 2-5. As maiores resistências foram obtidas, sempre, com menores relações água/sólidos independentemente da relação MK/CH discutida anteriormente.

2.8. Modelagem teórica da reatividade pozolânica em concreto

PAPADAKIS¹⁶⁰, baseado em resultados experimentais e na análise estequiométrica das reações envolvidas, pozolânica e de hidratação do cimento, propôs um excelente modelo teórico quantitativo da reatividade pozolânica em

¹⁵⁶ DE SILVA, P.S.; GLASSER, F.P. **Pozzolanic Activation of Metakaolin** *Advances in Cement Research*, v.4, n.16, Oct/1992. pp.167-178.

¹⁵⁷ MOULIN, E.; BLANC, P.; SORRENTINO, D. **Influence of Key Cement Chemical Parameters on the Properties of Metakaolin Blended Cements** *Cement and Concrete Composites*, v.23, 2001. pp.463-469.

¹⁵⁸ MURAT, M. **Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals. I – Preliminary Investigation on Metakaolinite.** *Cement and Concrete Research*, v. 13, 1983. pp.259-266.

¹⁵⁹ AMBROISE, J.; MURAT, M.; PERA, J. **Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals. IV – Experimental Conditions for Strength Improvement on Metakaolinite Minicylinders** *Cement and Concrete Research*, v. 15, 1985. pp.83-88.

¹⁶⁰ PAPADAKIS, V.G. **Experimental Investigation and Theoretical Modeling of Sílica Fume Activity in Concrete.** *Cement and Concrete Research*, v.29, n.01, 1999. pp.79-86.

sistemas com cimento Portland. Esse modelo se mostrou bastante eficaz ao resultar valores compatíveis com os obtidos na prática em concretos com sílica ativa.

O mesmo modelo com os devidos ajustes foi utilizado novamente por PAPADAKIS¹⁶¹ para estimar a composição química e volumétrica de concreto de cimento Portland com cinza volante. Os resultados práticos obtidos, após um ano, mostraram uma tendência em direção aos valores teóricos que são estimados para um tempo muito longo onde a hidratação é considerada total.

A grande semelhança existente entre as composições químicas e de fases de muitas pozolanas naturais e cinzas volantes sugere que dessas adições resultem produtos similares, embora não à mesma taxa de reação¹⁶². Tal similitude sugere que o modelo de PAPADAKIS seja também aplicado aos concretos com metacaulim.

Assim, SHA; PEREIRA¹⁶³ fizeram uso do modelo para calcular o teor de Ca(OH)_2 e a reação pozolânica em sistemas compostos por *metacaulim* em substituição ao cimento Portland nas proporções de 20% e 30%. Os valores teóricos calculados se mostraram compatíveis com os resultados obtidos de termogramas, por calorimetria.

2.9. Efeitos do metacaulim nas propriedades do concreto fresco

O metacaulim, como material pozolânico, reage com o hidróxido de cálcio liberado pelo cimento em sua hidratação, para formar compostos com características aglomerantes.

No entanto, no estado fresco do concreto ainda não existe hidratação do cimento suficiente para ativar as reações pozolânicas. Dessa forma o metacaulim, ou outro material pozolânico, altera as propriedades do concreto

¹⁶¹ PAPADAKIS, V.G. **Effect of Fly-Ash on Portland Cement Systems. Part I – Low-Calcium Fly-Ash.** *Cement and Concrete Research*, v.29, n.11, 1999. pp.1727-36.

¹⁶² TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry** Thomas Telford Ed., 1997, 2nd.ed. p.281.

¹⁶³ SHA, W.; PEREIRA, G.B. **Differential Scanning Calorimetry Study of Ordinary Portland Cement Paste Containing Metakaolin and Theoretical Approach of Metakaolin Activity.** *Cement and Concrete Composites*, 23, 2001. pp.455-461.

fresco devido apenas às características físicas de suas partículas não ocorrendo alterações devido a reações químicas.

2.9.1. Consumo de água

Em concreto com adição mineral, o consumo de água depende principalmente das características físicas dessa adição. Por exemplo, a elevada finura e a forma esférica da cinza volante têm sido mencionadas como responsáveis por alterações nas propriedades reológicas da pasta de cimento com a redução da quantidade de água necessária para uma determinada trabalhabilidade¹⁶⁴.

Já em 1937, DAVIS et al¹⁶⁵ notaram que concretos com pozolanas naturais, ao contrário daqueles com cinza volante, exigiam maior consumo de água, para uma determinada trabalhabilidade, devido à natureza microporosa e forma angular das partículas das pozolanas naturais.

A maior quantidade de água requerida pelo concreto com pozolana natural não implica em perda imediata de resistência porque parte da água de amassamento é absorvida pela pozolana, não causando correspondente aumento na porosidade. Provavelmente a água adicional é utilizada nas reações pozolânicas.

Nos estudos realizados com metacaulim por CALDARONE et al¹⁶⁶ e SAAD et al¹⁶⁷ não se observaram variações significativas nas quantidades de água de amassamento para os diversos percentuais de substituição de cimento por metacaulim.

2.9.2. Ar incorporado

Quando comparado ao concreto de referência, os concretos com adição minerais tendem a exigir uma dose maior de aditivos incorporadores de ar

¹⁶⁴ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

¹⁶⁵ DAVIS, R.E; CARLSON, R.W.; KELLY, J.W.; DAVIS, H.E. **Properties of Cement and Concretes Containing Fly Ash** *ACI Journal*, n.33, 1937. pp.577-612.

¹⁶⁶ CALDARONE, M.A; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, nov/1994. pp.37-40.

¹⁶⁷ SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A. **Properties of Mass Concrete Containing an Active Pozzolan Made from Clay** *Concrete International*, v.4, n.11, july/1982. pp.59-65.

quando ele se faz necessário. Isso tem sido explicado pela elevada área de superfície específica dessas adições, principalmente, sílica ativa, escória de alto-forno, pozolanas naturais e metacaulim. No caso de cinza volante a justificativa recai sobre a adsorção do aditivo incorporador de ar pelas partículas de carbono presente na adição¹⁶⁸.

Nos trabalhos realizados por CALDARONE et al¹⁶⁹ observa-se que, no concreto com 5% de substituição de cimento por metacaulim foi necessário um acréscimo de 20% do aditivo incorporador de ar comparativamente ao concreto de referência. No entanto, no concreto com 10% de substituição houve uma redução de 10% no emprego desse agente incorporador de ar relativamente ao concreto de referência. A redução no teor de aditivo incorporador de ar no concreto com 10% de substituição de cimento por metacaulim pode se justificar com a melhora na trabalhabilidade proporcionada pela pozolana.

Não obstante a utilização de aditivo incorporador de ar, tanto no concreto com metacaulim quanto no concreto com sílica, o teor de ar incorporado, medido no concreto fresco, não variou de um concreto para o outro, mantendo uma média de 6%, incluindo o concreto de referência.

SAAD et al¹⁷⁰, trabalhando com argila calcinada em concreto, apresentaram os resultados como percentuais de ar incorporado, e, pode-se observar que não houve variação nesses valores, independentemente se se tratava de concreto de referência ou com adição mineral.

2.9.3. Exsudação

Segundo MEHTA; MONTEIRO¹⁷¹, a exsudação é definida como um fenômeno cuja manifestação externa é o aparecimento de água na superfície após o concreto ter sido lançado e adensado, porém antes de ocorrer a sua pega.

¹⁶⁸ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

¹⁶⁹ CALDARONE, M.A; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, 1994. pp.37-40.

¹⁷⁰ SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A. **Properties of Mass Concrete Containing an Active Pozzolan Made from Clay** *Concrete International*, july/1982.

¹⁷¹ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora PINI, São Paulo, jun/2000.

É importante reduzir a tendência à segregação na mistura de concreto porque a compactação total essencial para atingir a resistência máxima não é alcançada quando o concreto encontra-se segregado.

Um aumento na quantidade de cimento, o uso de aditivos incorporadores de ar e o uso de adições minerais, isolada ou concomitantemente, têm sido medidas utilizadas para conter a segregação.

Muitos trabalhos publicados sobre concretos contendo pozolanas naturais mostram que a exsudação é consideravelmente reduzida.

A redução na exsudação, nos concretos em estado fresco, com o uso de adições minerais se dá, em parte, pelo impedimento ao fluxo da água promovido pelas partículas de pozolana e, em parte, pela adsorção da água pelo material pozolânico microporoso¹⁷².

SAAD et al¹⁷³ concluíram que as pozolanas, obtidas de argila calcinada (metacaulim), empregadas em substituição parcial ao cimento promoveram uma redução considerável na exsudação, à medida que se aumentou o percentual de substituição. De modo que, para 50% de substituição do cimento pelo metacaulim, a exsudação foi equivalente à metade da apresentada pelo concreto de referência.

2.9.4. Tempo de pega

As reações entre cimento e água são as causas básicas da pega do concreto.

O tempo de início e fim de pega, tanto no cimento como no concreto, são arbitrariamente definidos por um método de ensaio e não registram uma mudança específica nas características físico-químicas da pasta de cimento; são apenas pontos de referência onde o primeiro define o limite de manuseio e o segundo o início do desenvolvimento da resistência mecânica¹⁷⁴.

¹⁷² MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** *Gordon and Breach Publishers*, Canada, 1996.

¹⁷³ SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A. **Properties of Mass Concrete Containing an Active Pozzolan Made from Clay** *Concrete International*, july/1982.

¹⁷⁴ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais** *Editora PINI*, São Paulo, jun/2000.

Uma vez que os fenômenos de pega e endurecimento em uma pasta de cimento em hidratação são influenciados pelo preenchimento dos espaços vazios com produtos de hidratação, a relação água/cimento irá influenciar os tempos de pega de modo que quanto maior essa relação maior será o tempo de pega.

A adição de pozolana natural ao cimento Portland resulta no retardamento do tempo de pega, em parte, pelo efeito diluição, ou seja, a diluição do ingrediente mais ativo que é o cimento Portland; e, em parte, pelo aumento da quantidade de água necessária à obtenção da pasta de consistência normal.

BROOKS et al¹⁷⁵ fizeram uma ampla investigação com relação ao tempo de pega, início e fim, em diversas argamassas obtidas de concretos, no estado fresco, com várias adições minerais em diversos percentuais de substituição. O que se observou, de um modo geral, foi um aumento nos tempos de pega proporcional ao teor de substituição. A justificativa foi o efeito dispersão provocada pela adição mineral no sentido de afastar as partículas de cimento, isso se se considerar a pega do cimento¹⁷⁶ como sendo um fenômeno de coagulação, estabelecendo contato entre as partículas, e formação de compostos hidratados, tornando rígida a estrutura de coagulação.

Especificamente para o metacaulim, esta relação entre teor de substituição e tempo de pega só foi observada até 10% de substituição. Quando foram substituídos 15% do cimento por metacaulim o que se observou foi uma redução no tempo inicial e final de pega comparado ao concreto com 10% de metacaulim, embora com relação ao concreto de referência tenha havido um acréscimo no tempo de pega. Os autores, BROOKS et al, tentaram justificar como sendo uma possível maior quantidade de água devido à finura do metacaulim, entretanto, essa hipótese estaria descartada porque o mesmo não aconteceu com a sílica ativa que possui elevada área específica e geralmente demanda muito mais água.

¹⁷⁵ BROOKS, J.J.; MEGAT JOHARI, M.A.; MAZLOOM, M. **Effect of Admixtures on the Setting Times of High-Strength Concrete** *Cement and Concrete Composites*, v.22, 2000. pp.293-301.

¹⁷⁶ NONAT, A.; MUTIM, J.C. **From Hydration to Setting** in: *Hydration and Setting of Cements*, E&FN SPON, 1992.

No entanto, quando DE SILVA; GLASSER¹⁷⁷ adicionaram ao metacaulim outros ativadores secundários, como hidróxido de sódio e sulfato de sódio, além do hidróxido de cálcio, observou-se uma redução no tempo de início e fim de pega, de 4 horas para 1:30 hs, e de, 8 horas para 2:30 horas, respectivamente, comparado à mistura ativada por somente hidróxido de cálcio.

Resultados semelhantes de redução no tempo de início de pega foram obtidos por MOULIN et al¹⁷⁸ quando da inclusão de outros ativadores como gesso, hemidrato e ou portlandita.

2.10. Efeitos do metacaulim nas propriedades do concreto endurecido

2.10.1. Zona de transição

A zona de transição, também conhecida como zona de interface, corresponde a uma região próxima à superfície dos agregados, de aproximadamente 52 μm , que pode ser dividida em três camadas distintas, e que apresenta uma microestrutura bem diferente do restante da pasta de cimento.

As três camadas podem ser descritas como segue: a superfície do agregado é coberta com uma camada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cristalino orientado, com cerca de 0,5 μm de espessura, depois da qual vem uma camada de C-S-H com espessura aproximadamente igual. Muitas vezes se refere a essas duas camadas como película duplex. Sobre elas encontra-se a zona de interface principal com cerca de 50 μm de espessura, contendo produtos de hidratação do cimento com cristais maiores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mas sem nenhum cimento não hidratado o que indica que a relação água/cimento na interface é maior do que o restante da pasta e, por outro lado, a presença do hidróxido de cálcio indica uma porosidade maior que em qualquer outro ponto¹⁷⁹.

¹⁷⁷ DE SILVA, P.S.; GLASSER, F.P. **Pozzolanic Activation of Metakaolin** *Advances in Cement Research*, v.4, n.16, Oct/1992. pp.167-178.

¹⁷⁸ MOULIN, E.; BLANC, P.; SORRENTINO, D. **Influence of Key Cement Chemical Parameters on the Properties of Metakaolin Blended Cements** *Cement and Concrete Composites*, v.23, 2001. pp.463-469.

¹⁷⁹ NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto** Editora PINI, 2ª edição, mar/1997.

PING et al¹⁸⁰ mostraram que a zona de transição é menos densa que a pasta, independente do tamanho do agregado, e, diminui à medida que se diminui o agregado.

A adesão dos produtos de hidratação às partículas de agregado, assim como no caso da pasta, se deve às Forças de Van der Waals, portanto a resistência na zona de transição depende do volume e do tamanho dos vazios presentes. Como visto acima, mesmo para concretos com baixa relação água/cimento, nas primeiras idades, o volume e tamanho dos vazios na zona de transição serão maiores que na matriz de argamassa; conseqüentemente a zona de transição é mais fraca em resistência¹⁸¹.

A resistência da zona de interface pode ser aumentada com o tempo em conseqüência de uma reação secundária do Ca(OH)_2 com pozolanas¹⁸².

LARBI; BIJEN¹⁸³ observaram que os efeitos positivos das pozolanas na permeabilidade de concretos estão particularmente relacionados à diminuição da espessura da camada rica em hidróxido de cálcio da zona de interface. Com o uso de metacaulim, em 20% de substituição ao cimento, observaram uma redução na quantidade de Ca(OH)_2 e no grau de orientação desses cristais nas vizinhanças do agregado. Também notaram que a espessura da zona de interface diminuiu de aproximadamente 40 μm em 7 dias para menos de 10 μm em 100 dias de hidratação.

2.10.2. Resistência à compressão

As reações pozolânicas, na pasta de cimento com pozolanas, se iniciam assim que se encontram disponíveis os álcalis e os íons Ca^{2+} liberados durante a hidratação do cimento, conforme visto em 2.5. No entanto, a maior parte das

¹⁸⁰ PING, X.; BEAUDOIN, J.J.; BROUSSEAU, R. **Effect of Aggregate Size on the Transition Zone Properties at the Portland Cement Paste Interface** *Cement and Concrete Research*, v.21, n.6, 1991. pp.999-1005.

¹⁸¹ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora PINI, São Paulo, jun/2000.

¹⁸² NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto** Editora PINI, 2ª edição, mar/1997.

¹⁸³ LARBI, J.A.; BIJEN, J.M. **Effect of Mineral Admixtures on the Cement Paste-Aggregate Interface** in: *4th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, ACI-SP 132*. Istanbul, Turkey, may/1992. Proceedings. v.2, pp.1471-1490.

reações, e conseqüentemente o desenvolvimento da resistência, parece ocorrer após os sete dias de hidratação¹⁸⁴.

Estudos realizados por MEHTA¹⁸⁵ em argamassas de cimento Portland com pozolana natural (Terra de Santorin), com 10, 20 e 30% de substituição, mostraram que até os 7 dias de idade o desenvolvimento das resistências à compressão foi proporcional ao percentual de cimento Portland presente nas misturas, ou seja, até esta data a reação pozolânica não progrediu suficientemente a ponto de influenciar a resistência.

Aos 28 dias, apenas a mistura com substituição de 10% do cimento por pozolana apresentou resistência maior que a da argamassa de referência. Já aos 90 dias, as misturas com 10% e 20% de pozolana apresentaram valores maiores que o de referência. E, somente aos 365 dias a mistura com 30% de pozolana conseguiu apresentar valores de resistência próximos aos de referência.

Resultados semelhantes foram apresentados por SAAD et al¹⁸⁶ onde, aos três dias de idade, os concretos com 50% de substituição de cimento por metacaulim foram menos resistentes que aqueles com 30% e que, por sua vez, foram menos resistentes que os de referência, com 0% de substituição. Entretanto, aos 365 dias a situação se inverteu e os concretos com substituição de 50% de cimento por metacaulim apresentaram a maior resistência.

Outros estudos com pozolana natural em substituição ao cimento Portland foram realizados e mostraram comportamento similar donde os autores concluíram por uma reação lenta entre a cal e a pozolana e que às primeiras idades os concretos com pozolana apresentam valores de resistência menores que os de referência. No entanto, ao final, as resistências podem ser maiores dependendo da qualidade e quantidade de pozolana utilizada.

Estudos realizados com vários percentuais de substituição de metacaulim por cimento (0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30%) foram realizados por WILD et al¹⁸⁷ que

¹⁸⁴ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

¹⁸⁵ MEHTA, P.K. **Studies on Blended Portland Cements Containing Santorin Earth** *Cement and Concrete Research*, v.11, 1981, pp.507-518.

¹⁸⁶ SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A. **Properties of Mass Concrete Containing an Active Pozzolan Made from Clay** *Concrete International*, july/1982.

¹⁸⁷ WILD, S.; KHATIB, J.M.; JONES, A. **Relative Strength, Pozzolanic Activity and Cement Hydration in Superplasticised Metakaolin Concrete** *Cement and Concrete Research*, v.26, n.10, October/1996, pp.1537-1544.

também observaram menores valores de resistência aos primeiros dias e concluíram existir um período entre 7 e 14 dias onde as reações pozolânicas atingem um efeito máximo, quando então os valores de resistência dos concretos com metacaulim superam os do concreto de referência.

WILD et al defenderam, então, três fatores que influenciam a contribuição do metacaulim para a resistência do concreto. O primeiro, de imediato, seria o efeito "filler"; o segundo, dentro das primeiras 24 horas, seria a aceleração da hidratação do cimento Portland provocado pelo metacaulim, e, o terceiro, o máximo efeito da reação pozolânica entre 7 e 14 dias.

Entretanto, as menores resistências que têm sido observadas nas primeiras idades, inversamente proporcionais ao percentual de substituição de cimento por pozolana, em concretos e argamassas, podem ser justificadas pelo fato de que, enquanto a reação pozolânica não se processa, a pozolana funciona como adição mineral inerte¹⁸⁸. Nesses casos, a resistência obtida deve-se somente ao percentual de cimento, então único material aglomerante. Assim, as misturas com menores percentuais de pozolana, em substituição, terão maiores quantidades de cimento e, portanto, desenvolverão maiores resistências já nas primeiras idades.

Quando não se pode permitir uma redução considerável na resistência nas primeiras idades, MALHOTRA; MEHTA¹⁸⁹ sugerem que um excesso de pozolana deve ser evitado, assim considerado os valores de substituição acima de 30%.

Cabe lembrar que, à medida que a hidratação do cimento vai liberando o hidróxido de cálcio, a reação pozolânica vai ocorrendo, justamente nos poros, tornando o material mais denso e conseqüentemente mais resistente. É claro, então, que o concreto com maiores percentuais de substituição, havendo Ca(OH)_2 para a reação, vai apresentar maiores resistências finais, conforme observado.

¹⁸⁸ AİTCIN, P.C.; NEVILLE, A. **How the Water-Cement Ratio Affects Concrete Strength** *Concrete International*, v.25, n.8, August/2003. pp.51-58.

¹⁸⁹ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** *Gordon and Breach Publishers*, Canada, 1996.

Uma segunda hipótese para justificar a menor resistência aos primeiros dias é apresentada por YANEB et al¹⁹⁰, conforme apresentado em 2.7.3, e consiste em alterações sofridas pelos produtos de hidratação dada a presença da pozolana.

Além das hipóteses apresentadas acima para fundamentar a menor resistência nas primeiras idades em argamassas e concretos com pozolanas, vale considerar fatores de reatividade intrínsecos à pozolana utilizada, como exposto em 2.5.2.

Tais fatores que influenciam a reatividade pozolânica podem muito bem justificar os resultados de resistência à compressão obtidos por CALDARONE et al¹⁹¹ onde, desde as primeiras idades, os concretos com 5% e 10% de substituição do cimento por metacaulim e por sílica ativa apresentaram resistências maiores que os de referência, como observado na Tabela 2-4.

Tabela 2-4 Resultados de resistência à compressão obtidos por CALDARONE et al¹⁹¹ em concretos com substituição de 5% e 10% do cimento por metacaulim e por sílica ativa.

Idade (dias)	RF (MPa)	5% MC (MPa)	10% MC (MPa)	5% SA (MPa)	10% SA (MPa)
3	23,9	34,8	41,3	37,1	38,3
7	33,2	47,6	52,5	43,8	44,1
28	41,1	58,5	63,1	55,5	57,7
90	51,5	69,0	64,3	61,5	63,8
365	59,2	78,3	72,2	63,5	68,4

Valores obtidos pela média de três cilindros de 15 x 30 cm, cura úmida.

RF = concreto de referência (0% de substituição)

MC = Metacaulim

SA = sílica ativa

2.10.3. Resistência à flexão

Em geral, os dados disponíveis indicam que o desenvolvimento da resistência à flexão em concretos contendo sílica ativa ou cinza volante, sob

¹⁹⁰ YANEB, I.; RADENKOVA-YANEVA, M.; LAZAROV, I.; TCHULEVA, E. **Structure of the Products of Hydration of Cement with Shale Ash** In: 7th. *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, pp.42-47.

¹⁹¹ CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, 1994. pp.37-40.

condições normais de cura, segue o mesmo comportamento dos concretos de cimento Portland.

Concreto contendo 10% de substituição de cimento Portland por cinza de casca de arroz apresentou um ganho de resistência de apenas 10%, aos 28 dias de idade¹⁹².

Ensaio de resistência à flexão, ou módulo de ruptura, em concretos com metacaulim realizados por CALDARONE et al¹⁹³, de acordo com a ASTM C 78¹⁹⁴, em corpos-de-prova prismáticos com 150x150x510 mm, resultaram os valores apresentados na Tabela 2-5, donde os autores concluíram que o desenvolvimento da resistência à flexão nos concretos com metacaulim foi significativamente maior que nos concretos de referência e um pouco maior que nos concretos com sílica ativa.

Tabela 2-5 Resultados de resistência à flexão, CALDARONE et al¹⁹³

Idade (dias)	RF (MPa)	10% MC (MPa)	10% SA (MPa)
7	4,4	5,9	5,3
28	5,3	7,1	7,3
90	5,8	7,4	7,2

Valores obtidos pela média de dois prismas, cura úmida.

RF = concreto de referência (0% de substituição)

MC = Metacaulim

SA = sílica ativa

2.10.4. Resistência de aderência

Pouca literatura existe acerca da resistência de aderência principalmente em concretos com metacaulim.

Em concretos com cinza volante o relatório do Comitê 232 do ACI (American Concrete Institute)¹⁹⁵ prescreve que a adesão do concreto ao aço depende da área de aço em contato com o concreto, da localização da armadura

¹⁹² MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

¹⁹³ CALDARONE, M.A; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, 1994. pp.37-40.

¹⁹⁴ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete (Using Simple Beam with Third-Point Loading) – C 78 : 2002**. In: *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohoecken, PA, v. 04.02.

¹⁹⁵ ACI Committee 226 Report **Use of Fly Ash in Concrete** ACI 226.3R-87, 1987.

e da densidade do concreto, e, que a cinza volante geralmente aumenta o volume da pasta e reduz exsudação. Assim, o contato nas superfícies mais próximas do aço, onde a água de exsudação costuma estar, deve aumentar resultando num aumento de aderência. Já o contato entre um concreto velho e um novo não deve se alterar pelo uso de cinza volante.

2.10.5. Módulo de elasticidade

Baseado em dados publicados por vários investigadores, para diversas pozolanas, parece não existir diferença significativa entre o módulo de elasticidade de um concreto com e outro sem adições minerais, aos 28 dias.

Entretanto, da mesma forma que se passa com resistência à compressão, concretos com cinza volante ou escória têm apresentado um módulo menor às primeiras idades e maior nas últimas idades quando comparado a um concreto de referência, sem adição¹⁹⁶.

Tabela 2-6 Resultados de módulo de elasticidade estático, CALDARONE et al¹⁹⁷

Idade (dias)	RF (MPa)	5% MC (MPa)	10% MC (MPa)	5% SA (MPa)	10% SA (MPa)
28	33,2	38,1	38,9	37,5	38,6
91	34,4	39,2	40,6	38,5	40,4

Valores obtidos pela média de dois cilindros de 15 x 30 cm, cura úmida.

RF = concreto de referência (0% de substituição)

MC = Metacaulim

SA = sílica ativa

No entanto, os resultados obtidos por CALDARONE et al¹⁹⁷, para os ensaios de módulo de elasticidade estático, apresentados na Tabela 2-6, mostram que já aos 28 dias os valores para os concretos com metacaulim e os com sílica ativa são maiores que o do concreto de referência. A diferença percentual é maior para os concretos com maiores teores de substituição. A situação volta a se repetir aos 90 dias.

¹⁹⁶ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

¹⁹⁷ CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, 1994. pp.37-40.

BROOKS; MEGAT JOHARI¹⁹⁸ também realizaram ensaios para verificação do módulo de elasticidade e obtiveram valores bem próximos entre o concreto de referência e os concretos com 5, 10 e 15% de metacaulim. Os valores obtidos também ficaram bem próximos aos previstos através do CEB-FIP Model Code 90¹⁹⁹. Os resultados para fins de elucidação encontram-se na Tabela 2-7.

Tabela 2-7 Resultados de módulo de elasticidade dos ensaios de BROOKS; MEGAT JOHARI¹⁹⁸.

Módulo de Elasticidade (GPa)		
	Medido	Previsto
RF (0% MC)	41,3	41,9
5% MC	42,5	42,6
10% MC	43,4	44,5
15% MC	42,9	44,4

Relação a/mc = 0,28

RF: concreto de referência

MC: concreto com metacaulim

2.10.6. Fluência

BILODEAU et al²⁰⁰ procederam a investigações sobre fluência em sete concretos de alta resistência com diversos percentuais de substituição e combinações entre adições pozolânicas. A maior fluência foi observada no concreto de referência com valor maior que o dobro do concreto com sílica ativa, que apresentou a menor fluência. Os resultados permitiram concluir que as adições minerais, em especial a sílica ativa, promovem redução na fluência.

BROOKS; MEGAT JOHARI¹⁹⁸ ao analisarem concretos com vários percentuais de substituição de cimento por metacaulim (0, 5, 10 e 15%) concluíram que ocorre uma redução considerável na fluência, principalmente nos teores mais altos de substituição. Por exemplo, para o concreto com 15% de

¹⁹⁸ BROOKS, J.J.; MEGAT JOHARI, M.A. **Effect of Metakaolin on Creep and Shrinkage of Concrete** *Cement and Concrete Composites*, v.23, 2001. pp.495-502.

¹⁹⁹ CEB-FIP (Comite Euro-International du Beton – Federation Internationale de La Precontrainte) **Model Code 90 Model Code for Concrete Structures**, Paris, 1990.

²⁰⁰ BILODEAU, A.; CARETTE, G.G.; MALHOTRA, V.M. **Mechanical Properties of Non Air-entrained, High Strength Concrete Incorporating Supplementary Cementing Materials** *Division Report MSL 89-129, CANMET, energy, Mines and Resources, Canada*, 1989.

substituição a fluência total foi reduzida em 52% comparado ao concreto de referência.

Segundo BROOS, MEGAT JOHARI essa redução na fluência pode ser atribuída a uma estrutura de poros mais densa, a uma matriz de pasta mais forte, e ainda, a uma melhora na interface pasta agregado nas misturas com metacaulim, como resultado da formação de fases hidratadas adicionais, produto de uma reação pozolânica secundária e do efeito “filler” promovido pela adição mineral.

2.10.7. Retração por secagem

A retração por secagem em concretos de cimento Portland com incorporação de adições minerais depende dos produtos de hidratação e do consumo de água.

MEHTA²⁰¹ ao estudar concretos com substituição de cimento Portland por pozolana natural (Terra de Santorin) nas proporções de 10%, 20% e 30% não encontrou diferenças significativas de retração por secagem comparativamente ao concreto de referência, 0% de substituição. Aos mesmos resultados chegaram SAAD et al²⁰² ao substituírem cimento por pozolana obtida de argila calcinada em teores de 30% e 50%.

No entanto, CALDARONE et al encontraram valores bastante interessantes de redução da retração por secagem tanto por parte dos concretos com 10% de metacaulim quanto naqueles com 10% de sílica ativa, em substituição ao cimento, conforme pode ser observado na Tabela 2-8.

BILODEAU et al²⁰³ também realizaram testes de retração por secagem após 7 dias de cura, nos concretos de alta resistência especificados em 2.10.6. As menores retrações por secagem foram observadas nos concretos com sílica ativa, mesmo quando presentes outras adições minerais. O menor índice de retração por secagem foi observado no concreto com 7% de sílica ativa.

²⁰¹ MEHTA, P.K. **Studies on Blended Portland Cements Containing Santorin Earth** *Cement and Concrete Research*, v.11, 1981. pp.507-518.

²⁰² SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A. **Properties of Mass Concrete Containing an Active Pozzolan Made from Clay** *Concrete International*, v.4, n.7, jul/1982. pp.59-65.

²⁰³ BILODEAU, A.; CARETTE, G.G.; MALHOTRA, V.M. **Mechanical Properties of Non Air-entrained, High Strength Concrete Incorporating Supplementary Cementing Materials** *Division Report MSL 89-129, CANMET, energy, Mines and Resources, Canada*, 1989.

Tabela 2-8 Resultados de retração por secagem,
CALDARONE et al²⁰⁴

	Dias de secagem					
	4	7	14	28	56	156
RF	190	290	370	430	510	580
10% MC	90	140	180	280	330	390
10% AS	70	110	160	260	320	390

RF = concreto de referência (0% de substituição)

MC = Metacaulim

SA = sílica ativa

BROOKS; MEGAT JOHARI²⁰⁵ investigaram a retração em concretos contendo 0, 5, 10 e 15 % de substituição de cimento por metacaulim e concluíram que a retração autógena foi maior nos concretos com 5% de substituição e menor naqueles com 10 e 15%. Já a retração por secagem, em todos os teores, foi reduzida significativamente se comparada ao concreto de referência. Também observaram que a retração autógena é a mais influente nos concretos com metacaulim.

DE LARRARD²⁰⁶ apud MALHOTRA; MEHTA²⁰⁷ atribui o fenômeno de baixa retração por secagem, em concretos de alta resistência com pozolanas, à menor quantidade de água livre no sistema devido às baixas relações água/materiais cimentícios. Também porque tais concretos perdem a maior parte da água, inicialmente, através da hidratação, resultando uma maior retração autógena e menor retração por secagem.

Ainda, como as pozolanas são incorporadas a concretos de alta resistência, os poros nos concretos endurecidos são reduzidos em tamanho aumentando assim a tensão superficial e provocando uma maior retração autógena. Também, como a pozolana refina a distribuição dos tamanhos de poros, a permeabilidade ao vapor de água através da pasta endurecida é

²⁰⁴ CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, 1994. pp.37-40.

²⁰⁵ BROOKS, J.J.; MEGAT JOHARI, M.A. **Effect of Metakaolin on Creep and Shrinkage of Concrete** *Cement and Concrete Composites*, v.23, 2001. pp.495-502.

²⁰⁶ DE LARRARD, F. **Creep and Shrinkage of High-Strength Field Concretes** *ACI Special Publication SP-121*, 1990. PP.309-330. Editor: W.T.Hester.

²⁰⁷ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** *Gordon and Breach Publishers*, Canada, 1996.

diminuída, produzindo, com a idade, uma redução na profundidade de secagem e conseqüentemente uma menor retração por secagem.

2.10.8. Calor de hidratação

A hidratação dos compostos do cimento é exotérmica, como muitas outras reações, e chega a liberar energia de até 500J/g de cimento. Como a condutividade térmica do concreto é relativamente pequena, ele pode se comportar como um isolante e, no interior de grandes massas de concreto, a hidratação pode resultar em grandes elevações de temperatura. Enquanto a parte interna está aquecida a externa perde calor para atmosfera estabelecendo daí um acentuado gradiente de temperatura, que se não controlado, quando do resfriamento subseqüente do interior pode ocorrer séria fissuração²⁰⁸.

Em geral, com exceção da sílica ativa e da cinza volante com elevado teor de cálcio, a substituição de parte do cimento Portland por adições minerais produz significativa redução do calor de hidratação tanto no concreto fresco como no endurecido.

Algumas cinzas volantes com elevado teor de cálcio, especialmente aquelas com expressiva quantidade de C_3A ou CaO livre, reagem muito rapidamente com a água e geram calor excessivo, tornado-se impróprias para reduzir calor de hidratação, como pode ser observado no trabalho apresentado por BARROW et al²⁰⁹. Da mesma forma, a elevação inicial de temperatura observada nos concretos com sílica ativa atribuída ao efeito acelerador que a sílica produz sobre a hidratação do cimento a torna imprópria para a função de reduzir o calor de hidratação²¹⁰.

Por outro lado, a pozolana obtida pela calcinação de argila, utilizada por SAAD et al²¹¹, promoveu grande redução no calor de hidratação, proporcional ao teor de substituição do cimento por pozolana.

²⁰⁸ NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto** Editora PINI, São Paulo, mar/1997.

²⁰⁹ BARROW, R.S.; HADCHITI, K.M.; CARRASQUILLO, P.M.; CARRASQUILLO, R.L. **Temperature Rise and Durability of Concrete Containing Fly Ash** in: *Proceedings of the 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI SP-114, Trondheim, 1989. pp. 1-43.

²¹⁰ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

²¹¹ SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A. **Properties of Mass Concrete Containing an Active Pozzolan Made from Clay** *Concrete International*, v.4, n.7, jul/1982. pp.59-65.

Entretanto, essas não foram as mesmas conclusões a que chegaram FRÍAS et al²¹². Estudos realizados em argamassas com 10 e 30% de substituição do cimento por metacaulim resultaram, em ambas, um ligeiro aumento no calor de hidratação, entre 18 e 30 horas comparado à argamassa de referência. Nos demais períodos, o calor de hidratação da argamassa com metacaulim é similar ao da argamassa de referência, sem adição. Os autores ainda observaram que o metacaulim é um típico exemplo de material pozolânico onde o efeito de diluição, para 30% de substituição, é compensado pelo efeito da reação pozolânica.

DE SILVA; GLASSER²¹³ analisaram o desenvolvimento das reações de hidratação do metacaulim, ativado por hidróxido de cálcio, sulfatos e hidróxidos alcalinos, sob o ponto de vista termoquímico. Observaram que, apesar das diferenças físicas, e até químicas, entre o cimento e o metacaulim, existem grandes semelhanças entre a hidratação do cimento e a reação do metacaulim com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ambos sistemas apresentaram grande evolução de calor durante as primeiras 24 horas, por volta de 180 kJ/kg. Além disso, foi observado que o cimento libera calor em pulsos e cada pulso coincide com mudanças mineralógicas particulares ocorrendo o mesmo com o metacaulim.

2.10.9. Coloração

A coloração dos concretos é afetada pelo tipo e quantidade de adição mineral incorporada.

Quando se usa sílica ativa ou cinza volante se obtém um concreto com cor escura que pode ser diferenciado melhor quando tem sua superfície molhada.

No entanto, quando se faz uso de metacaulim a situação é exatamente contrária. O metacaulim produzido no Brasil, devido à contaminação por óxido de ferro, tem coloração clara em tons avermelhados. Sua influência no concreto

²¹² FRÍAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I.; CABRERA, J. **The Effect that the Pozzolanic Reaction of Metakaolin has on the Heat Evolution in Metakaolin-Cement Mortars** *Cement and Concrete Research*, v.30, 2000. pp.209-216.

²¹³ DE SILVA, P.S.; GLASSER, F.P. **Hydration of Cements based on Metakaolin: Thermochemistry** *Advances in Cement Research*, v.3, n. 12, oct-1990. pp.167-177.

de cimento Portland, dependendo do percentual de substituição, é quase despercebida ou, quando muito, no sentido de clarear.

O metacaulim produzido nos EUA, segundo CALDARONE²¹⁴, é branco e não escurece o concreto como faz a sílica ativa. Ao contrário, é indicado para concretos arquitetônicos de alto desempenho onde a cor é fator primordial.

2.11. Aspectos de durabilidade

Embora a durabilidade tenha sido colocada por último nesta revisão bibliográfica não significa, de maneira alguma, que seja menos importante que todos os demais tópicos estudados até o momento.

É essencial que as estruturas de concreto desempenhem as funções para as quais foram projetadas, mantendo suas resistências e utilidade, durante um período de vida previsto ou, pelo menos, razoável. Em assim sendo, o concreto é considerado durável.

A durabilidade inadequada caracterizada pela deterioração do concreto na estrutura, num prazo menor que a vida útil prevista, pode ser originada por fatores externos, devido ao meio ambiente ao qual está exposto, ou por fatores internos, devido à escolha ou combinação imprópria dos materiais. As diferentes formas de deterioração podem ser físicas, químicas ou mecânicas²¹⁵.

Expansão e fissuração do concreto devido ao ataque por sulfatos, reação álcali-agregado, congelamento e degelo e corrosão das armaduras estão entre os problemas mais comuns de durabilidade²¹⁶.

Com exceção da deterioração mecânica, causada por abrasão, impacto, erosão ou cavitação; todas as demais influências desfavoráveis decorrem do transporte de fluidos através do concreto. Concretos permeáveis são vulneráveis ao ataque de quase todas as classes de agentes agressivos. Assim, a permeabilidade excessiva do concreto é considerada a causa mais importante na

²¹⁴ CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, 1994. pp.37-40.

²¹⁵ NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto** Editora PINI, São Paulo, mar/1997.

²¹⁶ MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious By-Products in Concrete – Another Look** in: *Proceedings of the 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI SP-114, Trondheim, 1989. pp. 1-43.

redução da durabilidade. Para ser durável o concreto de cimento Portland deve ser o menos permeável possível²¹⁷.

Considerando que as microfissuras no concreto são as principais fontes de permeabilidade, ao reduzir essas microfissuras através de processos físicos e químicos, as adições minerais podem ter um efeito benéfico na durabilidade do concreto²¹⁸.

Ainda, o concreto tem sido aplicado em ambientes agressivos ou potencialmente agressivos tais como águas sulfatadas ou ácidas. Também tem sido muito empregado em ambientes marítimos, principalmente pelos setores de produção e exploração de petróleo e gases. Outro ambiente agressivo onde o concreto está presente é nas estruturas para contenção de reatores nucleares onde o concreto pode estar sujeito a gases e vapores a elevadas temperaturas e ainda altas pressões em condições de emergência. Em todas essas situações as adições minerais podem promover uma maior durabilidade do concreto.

Por tudo isso, torna-se essencial o entendimento apropriado do comportamento das adições minerais nos concretos para uma aplicação correta e econômica²¹⁷.

2.11.1. Permeabilidade

A permeabilidade conforme visto acima é um dos parâmetros mais críticos na determinação da durabilidade do concreto. A sua resistência a ataques químicos aumenta à medida que a permeabilidade é reduzida. De um modo geral pode-se dizer que a permeabilidade é responsável pelo trânsito de líquidos e fases gasosas no interior do concreto. Ela pode ser medida através dos seguintes procedimentos: perda de peso do concreto saturado após um período de secagem, transporte de água sob um gradiente de pressão, ou, pela taxa de difusão de íons cloreto ou oxigênio.

Conforme apresentado em 2.7.2, da incorporação de pozolanas no concreto resultam produtos cristalinos e um refinamento dos poros das pastas

²¹⁷ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

²¹⁸ MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious By-Products in Concrete – Another Look** in: *Proceedings of the 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI SP-114, Trondheim, 1989. pp. 1-43.

de cimento, especialmente na zona de transição (ver 2.10.1), o que leva à uma redução na permeabilidade.

2.11.1.1. Permeabilidade à água

Estudos levados a cabo, por GJØRV²¹⁹ e MARKESTAD²²⁰ apud MALHOTRA; MEHTA²²¹, sobre permeabilidade à água em concretos com sílica ativa, mostraram que em concreto com 100 kg/m³ de cimento e adição de 10% de sílica ativa, a permeabilidade reduziu de 1,6x10⁻⁷ para 4x10⁻¹⁰ m/s. Outro dado interessante obtido desses estudos foi que o concreto com 100 kg/m³ de cimento, e 20% de sílica ativa, teve resultado de permeabilidade equivalente ao concreto com 250 kg/m³ de cimento, sem adição de sílica ativa. GJØRV também observou que a permeabilidade à água em concretos contendo 400 a 500 kg/m³ de cimento encontra-se entre 10⁻¹⁴ e 10⁻¹⁵ m/s independente da quantidade de sílica ativa adicionada. Assim, em concretos com elevada quantidade de cimento, o efeito da sílica ativa sobre a permeabilidade parece ser desprezível.

2.11.1.2. Permeabilidade a íons cloreto

O concreto armado tem demonstrado possuir uma durabilidade adequada para a maioria dos usos a que se destina. Isso porque o concreto promove, por um lado, uma barreira física que protege o aço e, por outro, a sua elevada alcalinidade desenvolve sobre o aço uma camada passiva que o mantém inalterado por um tempo indefinido.

No entanto, existem ambientes agressivos ou substâncias que se adicionam ao concreto durante o amassamento que podem provocar a corrosão das armaduras.

A situação mais agressiva efetivamente e a responsável pelo maior número de casos de corrosão de armaduras é a presença de cloretos. Os íons

²¹⁹ GJØRV, O.E. **Durability of Concrete Containing Condensed Silica Fume** *American Concrete Institute, Special Publication SP-79*, pp.695-708. Editor; V. M. Malhotra.

²²⁰ MARKESTAD, A. **An Investigation of Concrete in Regard to Permeability Problems and Factors Influencing the Results on Permeability Tests** *Report STF 65 A 77027, the Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Norway, 1977.*

²²¹ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** *Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.*

cloreto destroem a capa passivante do aço da armadura deixando-a vulnerável à corrosão²²².

O ingresso dos íons cloreto se faz por absorção capilar, difusão iônica, permeabilidade sob pressão e migração iônica. O transporte dos íons e outros líquidos e gases no interior do concreto é decisivamente influenciado pela estrutura porosa da pasta de cimento²²³.

Assim, uma medida de proteção contra a corrosão consiste em promover uma redução na mobilidade dos cloretos dentro do concreto. A incorporação de adições minerais em concreto, geralmente, gera um refinamento na estrutura dos poros da pasta e reduz, conseqüentemente, o ingresso de íons cloreto no concreto.

HELENE²²⁴ observa que adições ativas, como as pozolanas, tornam os concretos menos porosos resultando, portanto, uma menor penetração de cloretos. Ressalta ainda que quanto maior o percentual de adição menor será a capacidade de retenção química dos cloretos pela pasta do material cimentante, portanto, preponderando amplamente o fenômeno físico sobre o químico.

Certas pozolanas são mais efetivas que outras na redução da permeabilidade do concreto, às primeiras idades. Entretanto, sob condições normais de serviço, a permeabilidade de concretos contendo a maioria das pozolanas é reduzida em idades mais tardias²²⁵.

Um método, criticado por ANDRADE²²⁶, mas bastante utilizado no mundo todo para quantificar a penetração de íons cloreto no concreto é a norma ASTM C 1202 "Test Method for Electric Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride-Ion Penetration".

²²² ANDRADE, C. **Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras** Editora PINI, set/2002.

²²³ CASCUDO, O. **O Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto – Inspeção e Técnicas Eletroquímicas** Editora PINI, São Paulo, ago/1999.

²²⁴ HELENE, P.R.L. **Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado** Tese (Livre Docência) Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

²²⁵ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

²²⁶ ANDRADE, C. **Calculation of Chloride Diffusion Coefficients in Concrete from Ionic Migration Measurements** *Cement and Concrete Research*, v.23, 1993. pp. 724-742.

Nos resultados de permeabilidade a íons cloreto apresentados por PLANTE; BILODEAU²²⁷ pode-se notar que a incorporação de 8% de sílica ativa produz uma redução significativa na permeabilidade a cloretos.

Estudos realizados por CALDARONE et al²²⁸ para determinação da permeabilidade dos concretos com metacaulim e com sílica ativa frente à penetração de íons cloreto mostrou, após 56 dias de idade em cura úmida, que o concreto com substituição de 10% de cimento por metacaulim e por sílica ativa apresentaram muito baixa permeabilidade a íons cloreto como pode ser observado na Tabela 2-9.

Tabela 2-9 Resultados de permeabilidade a cloretos (ASTM C 1202)²²⁸

	Permeabilidade a íons cloreto (coulombs)	
RF	4832	Alta
10% MC	754	Muito baixa
10% SA	878	Muito baixa

Média de dois cilindros em cura úmida após 56 dias.

DETWILER et al²²⁹ também observaram melhoras no concreto ao substituir cimento por argila calcinada nos teores de 20% e 30%, conforme resultados apresentados na Tabela 2-10. Observa-se que o concreto de referência se mostrou bastante suscetível aos cloretos de modo que se pode concluir que a argila calcinada contribuiu para um concreto mais durável.

Um trabalho significativo sobre a resistência à penetração de cloretos em concretos com metacaulim foi desenvolvido por BODDY et al²³⁰ onde o cimento foi substituído por 8% e 12% de metacaulim. Os resultados de 28 dias para resistividade elétrica e resistência à penetração de íons cloreto constam da Tabela 2-11.

²²⁷ PLANTE, P.; BILODEAU, A. **Rapid Chloride Ion Permeability Test: Data on Concretes Incorporating Supplementary Cementing Materials** in: *Proceedings of the 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI SP-114, v.1, Trondheim, 1989. pp. 625-644.

²²⁸ CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, 1994. pp.37-40.

²²⁹ DETWILER, R.J.; BHATTY, J.I.; BARGER, G.; HANSEN, E.R. **Durability of Concrete Containing Calcined Clays** *Concrete International*, v.23, n.4, April/2001. pp.43-47.

²³⁰ BODDY, A.; HOOTON, R.D.; GRUBER, K.A. **Long-Term Testing of the Chloride-Penetration Resistance of Concrete Containing High-Reactivity Metakaolin** *Cement and Concrete Research*, v.31,2001. pp.759-765.

Tabela 2-10 Carga passante, em coulombs, para concretos com argila calcinada, aos 56 e 390 dias (DETWILER²²⁹).

	56 dias	390 dias	Permeabilidade a íons cloreto*
RF	2500	2300	Moderada
20% AC	500	300	Muito baixa
30% AC	600	300	Muito baixa

* De acordo com a ASTM C 1202:97.

RF: concreto de referência (0% de substituição)

AC: argila calcinada

Como pode ser observado na Tabela 2-11, os valores obtidos de permeabilidade à íons cloreto, tanto com 8 ou 12% de substituição, permitiu classificar os concretos, de acordo com a ASTM C 1202, como de muito baixa permeabilidade à cloretos, ou de outra forma, muito resistentes à penetração de íons cloreto.

Tabela 2-11 Resultados de BODDY et al para resistividade e resistência a íons cloreto, aos 28 dias.

Relação a/mc	MC (%)	Resistividade ($\Omega.cm$)	Resistência a íons cloreto* (Coulombs)
0,4	0	9960	2770
	8	34910	560
	12	72260	310
0,3	0	11370	2350
	8	51960	400
	12	99360	230

a/mc: relação água materiais cimentícios (cimento+metacaulim)

MC (%): percentual de metacaulim em substituição ao cimento

* ASTM C 1202:97.

Outros pesquisadores^{231, 232} apresentaram resultados semelhantes onde demonstram a vantagem da utilização do metacaulim, principalmente, com

²³¹ SAMPAIO, J.; COUTINHO, J.S.; SAMPAIO, M.N. **Melhoria do Desempenho de Betões pelo Metacaulino** in: 43° CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, Foz do Iguaçu, 2001.

²³² GRUBER, K.A.; RAMLOCHAN, T.; BODDY, A.; HOOTON, R.D.; THOMAS, M.D.A. **Increasing Concrete Durability with High-Reactivity Metakaolin** Cement and Concrete Composites, v.23, 2001. pp.479-484.

relação à redução da permeabilidade a íons cloreto visando à durabilidade do concreto armado.

2.11.2. Carbonatação

O dióxido de carbono (CO_2)²³³ presente na atmosfera, na presença de água, reage com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), presente nos poros dos concretos endurecidos, e com outros compostos de cálcio da pasta de cimento, para formar carbonato de cálcio (CaCO_3). Esse processo, denominado carbonatação, reduz a alcalinidade do concreto que pode vir a destruir a camada passivadora do aço das armaduras permitindo, assim, a ocorrência do processo de corrosão desde que haja, também, água e oxigênio nas proximidades da armadura^{234, 235}.

Quando se esgota o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por exemplo, através de uma reação secundária com a sílica das pozolanas, também é possível a carbonatação do C-S-H. Quando isso ocorre não é apenas o CaCO_3 que se forma, mas também, simultaneamente, o gel de sílica, com poros grandes, maiores do que 100 nm, que facilita a carbonatação subsequente²³⁶.

De acordo com HELENE a carbonatação depende da difusividade, do gradiente, da concentração e da quantidade retida de CO_2 , além da umidade relativa do ar, teor de hidróxido de cálcio nos poros, porosidade e tipo de cura do concreto. A adição de pozolana altera em maior ou menor grau alguns desses fatores resultando variações na velocidade de carbonatação.

Segundo MALHOTRA; MEHTA²³⁴, em geral, para uma mesma relação água/materiais cimentícios e mesmas condições de cura, os concretos com adição mineral apresentam mesmo grau de carbonatação do concreto de referência, independente do tipo de adição mineral. Ainda, os concretos com adição mineral levam mais tempo para atingir a mesma maturidade dos

²³³ Na realidade é o ácido carbônico que reage com os compostos do cimento e com o hidróxido de cálcio. Isso porque o CO_2 gasoso não é reativo. (NEVILLE, Propriedades do concreto. Obra citada).

²³⁴ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

²³⁵ ANDRADE, C. **Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras** Editora PINI, set/2002.

²³⁶ NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto** Editora PINI, São Paulo, mar/1997.

concretos de cimento Portland sem adição, de modo que a cura torna-se fator mais importante.

BIER²³⁷ apud NEVILLE²³⁸ mostrou que a profundidade de carbonatação é maior quando a quantidade de Ca(OH)_2 é menor. Conclui-se, portanto, que concretos com adições pozolânicas resultam em carbonatação mais rápida uma vez que a pozolana consome o hidróxido de cálcio presente na pasta, resultante da hidratação do cimento. No entanto, este efeito é compensado pela estrutura mais densa, resultado da reação pozolânica, que tende a impedir a entrada do CO_2 no concreto.

Assim, o efeito resultante dependerá da quantidade e tipo de adição mineral, da relação água/materiais cimentícios e das condições de cura. Fatores esses que influenciam significativamente a quantidade de Ca(OH)_2 e a permeabilidade do concreto.

CARETTE; MALHOTRA²³⁹ compararam a carbonatação de um concreto com sílica ativa e outro de referência, após 3,5 anos de cura ambiente. Os concretos com relação água/materiais cimentícios iguais a 0,25 não apresentaram sinais de carbonatação. No entanto, naqueles com relação a/mc igual a 0,40 apresentaram pequenos sinais de carbonatação, um pouco mais intensos nos concretos com sílica.

PAPADAKIS et al²⁴⁰ ao avaliarem a carbonatação em concretos, na busca de uma modelagem teórica para sua previsão, observaram que a profundidade de carbonatação, para a mesma idade e umidade relativa, é proporcional à porosidade da pasta e inversamente proporcional à raiz quadrada da concentração total de CaO no concreto. E, ainda, que a difusão efetiva de gases pelo concreto aumenta ao se substituir parte do cimento por pozolanas. Esses efeitos contribuíram para o aumento da profundidade de carbonatação. Por outro lado, notaram que substituindo parte do agregado pela pozolana, ao invés do

²³⁷ BIER, T.A. **Influence of Type of Cement and Curing on Carbonation Progress and Pore Structure of Hydrated Cement Paste** *Materials research Society Symposium*, 85, pp.123-34, 1987.

²³⁸ NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto** Editora PINI, São Paulo, mar/1997.

²³⁹ CARETTE, G.G.; MALHOTRA, V.M. **Long-term Strength Development of Silica Fume Concrete** in: *Proceedings, 4th International Conference on Fly Ash, Slag and Silica Fume*, ACI Special Publication SP-132, 1992.

²⁴⁰ PAPADAKIS, V.G.; FARDIS, M.N.; VAYENAS, C.G. **Hydration and Carbonation of Pozzolanic Cements** *ACI Materials Journal*, v.89, n.2, 1992. pp.119-130.

cimento, resulta um efeito favorável na porosidade, na quantidade de C-S-H e na carbonatação.

2.11.3. Resistência a sulfatos e ácidos

O concreto de cimento Portland por ser altamente alcalino não resiste ao ataque de ácidos fortes ou de compostos que podem dar origem a ácidos.

Em geral, o ataque químico do concreto ocorre pela decomposição de produtos de hidratação e formação de outros produtos que, se forem solúveis, podem ser lixiviados, e, se insolúveis podem se expandir no próprio local onde são formados. O produto da hidratação mais vulnerável é o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mas também o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) pode ser atacado²⁴¹.

Além do ataque por ácidos o concreto está sujeito ao ataque por sulfatos que tem sido relatado em muitas partes do mundo. São particularmente comuns os sulfatos de sódio, potássio, magnésio e cálcio, que se encontram em solos e águas freáticas, podendo ser naturais ou provenientes de fertilizantes ou efluentes industriais.

A degradação do concreto como um resultado de reações químicas entre cimento Portland hidratado e íons sulfato de uma fonte externa, toma duas formas que diferem distintamente uma da outra. Na forma de expansão, ocorre a fissuração do concreto e conseqüentemente a sua permeabilidade aumenta permitindo que a água agressiva penetre mais facilmente no interior do concreto, acelerando assim o processo de deterioração. Na forma de perda progressiva de resistência e de massa ocorre a deterioração da coesão dos produtos de hidratação do cimento²⁴².

A resistência a sulfatos e ácidos dos concretos com adições minerais é afetada pelo tipo e quantidade de cimento, tipo e quantidade de adição mineral, características físicas da adição, relação água/material cimentício e pelas condições de cura. Em geral a utilização de adição mineral aumenta a resistência química do concreto devido, principalmente, à formação de silicato de cálcio hidratado como resultado da reação da adição com o hidróxido de cálcio. O C-S-

²⁴¹ NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto** Editora PINI, São Paulo, mar/1997.

²⁴² MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora PINI, São Paulo, jun/2000.

H então preenche os poros capilares na pasta de cimento reduzindo assim a permeabilidade do sistema e o ingresso de íons agressivos.

O uso de pozolana com cimento Portland resistente a sulfatos pode não aumentar a resistência a sulfato, no entanto, se a pozolana contiver compostos de alumínio quimicamente ativos poderá ocorrer é uma redução na resistência do concreto a sulfatos²⁴³.

Corpos-de-prova de argamassa com metacaulim ativado por solução de hidróxido de sódio (NaOH), feitas por PALOMO et al²⁴⁴, foram mergulhadas em soluções agressivas tais como solução de sulfato de sódio, solução de ácido sulfúrico, água do mar e uma solução de referência com água deionizada. Após 7, 28, 56, 90, 180, e, 270 dias, amostras foram retiradas e foram analisadas as suas microestruturas. Nenhum efeito negativo tanto na evolução da microestrutura como na resistência desses materiais foram observados.

KHATIB; WILD²⁴⁵, analisando a resistência a sulfatos em argamassas com vários teores de substituição de cimento por metacaulim (0, 5, 10, 15, 20 e 25%), concluíram que a resistência aos ataques vai aumentando à medida que se aumenta o teor de substituição e que são necessários, no mínimo, 15% de substituição para conter completamente as reações deletérias.

Os autores observaram, ainda, que ocorre uma redução na quantidade de hidróxido de cálcio e um refinamento na estrutura dos poros à medida que se aumentava o teor de substituição de cimento por metacaulim. E concluíram, também, serem esses dois fatores os responsáveis pela resistência ao ataque por sulfatos.

Notaram que as argamassas com 0 a 10% de substituição, após longo período exposto a solução com sulfatos, tiveram resistências menores que as argamassas de mesmos percentuais de substituição, não submetidas aos sulfatos; ao passo que, as argamassas com maiores teores de substituição (15 a 25%) apresentaram um ganho de resistência.

²⁴³ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** *Gordon and Breach Publishers*, Canada, 1996.

²⁴⁴ PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M.T.; GRANIZO, M.L.; PUERTAS, F.; VAZQUEZ, T.; GRUTZEC, M.W. **Chemical Stability of Cementitious Materials based on Metakaolin** *Cement and Concrete Research*, v.29, 1999. pp.997-1004.

²⁴⁵ KHATIB, J.M.; WILD, S. **Sulphate Resistance of Metakaolin Mortar** *Cement and Concrete Research*, v.28, n.1, January/1998. pp.83-92.

2.11.4. Resistência ao fogo

O concreto, de um modo geral, apresenta boas características no que diz respeito à resistência ao fogo. Não é combustível, não emite gases tóxicos quando exposto a temperaturas elevadas, e, é capaz de manter resistência suficiente por períodos relativamente longos permitindo operações de resgate pela redução do risco de colapso estrutural.

A composição do concreto é importante porque tanto a pasta de cimento quanto os agregados são componentes que se decompõem quando aquecidos. A permeabilidade do concreto, o tamanho da peça e a taxa de aumento da temperatura são também importantes porque governam o desenvolvimento de pressões internas dos produtos gasosos de decomposição.

Se a taxa de aquecimento é alta e a permeabilidade da pasta de cimento é baixa podem ocorrer danos ao concreto sob a forma de lascamento. Isso é devido à pressão de vapor resultante do aquecimento da água evaporável, presente no concreto, a uma taxa maior do que o alívio de pressão promovido pela liberação de vapor para a atmosfera²⁴⁶.

NOUMOWE et al²⁴⁷ ao estudarem comportamento ao fogo em concretos de elevado desempenho não notaram mudanças nas características do concreto quando aquecido até 120°C, porém observaram alterações na porosidade quando o concreto foi aquecido até 300°C. Após essa temperatura, um terço dos corpos-de-prova rompeu abruptamente devido à tensão na microestrutura sólida produzida pela tensão térmica e pressão de vapor nos poros.

Tal comportamento pode ser comprovado em casos relatados de desintegração de concretos com sílica ativa a temperaturas entre 300 a 400°C que levou a crer que a sílica ativa tivesse contribuído para a redução da resistência do concreto ao fogo, no entanto, tratava-se de concretos com relação

²⁴⁶ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora PINI, São Paulo, jun/2000.

²⁴⁷ NOUMOWE, A.N.; CLASTRES, P.; DEBICKI, G.; BOLVIN, M. **High Temperature on High Performance Concrete (70-600°C) – Strength and Porosity** in: *3rd International Conference on Durability of Concrete – ACI-SP 145*, Nice, France, 1994. pp.157-172.

água/materiais cimentícios muito baixa, com elevadíssima resistência à compressão, e, muito baixa permeabilidade²⁴⁸.

Estudos realizados por SHIRLEY et al²⁴⁹ mostraram que a resistência ao fogo dos concretos estruturais normais com sílica ativa é equivalente a dos concretos normais de cimento Portland. A resultados similares chegou JAHREN²⁵⁰.

MORSY et al²⁵¹ analisaram a microestrutura de pasta com vários percentuais de substituição de cimento por metacaulim quando submetidos a altas temperaturas, entre 100°C e 600°C. Os resultados mostraram uma recristalização e carbonatação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e uma deformação na estrutura do C-S-H e do C_4AH_{13} .

Outra análise interessante resultado dos estudos de MORSY et al foi que, até 200°C, se observou uma redução na resistência à compressão em todas as pastas, tanto a de referência quanto com substituições por metacaulim. Essa redução foi explicada em termos da perda da água interlamelar provocando um enfraquecimento nas ligações. Por outro lado, após 200°C até 500°C, observou-se um aumento nas resistências que foi interpretada como resultado provável de uma hidratação adicional dos grãos de cimentos, até então anidros, promovida pelo efeito vapor, sob as condições de autoclave interna. Também poderia ter sido resultado de reações pozolânicas adicionais produzindo mais C-S-H que seriam depositados nos poros. De qualquer forma, mesmo após 600°C, a pasta contendo metacaulim apresentou uma resistência à compressão 27% maior que a da pasta de referência.

²⁴⁸ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

²⁴⁹ SHIRLEY, S.T.; BURG, R.G.; FIORATO, A.E. **Fire Endurance of High-Strength Concrete Slabs** *ACI Material Journal*, v.85, n.2, mar-apr/1988, pp.102-108.

²⁵⁰ JAHREN, P.A. Fire Resistance of High Strength/Dense Concrete with Particular Reference to the Use of Condensed Silica Ativa – A Review in: *Proceedings of the 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI SP-114, v.2, Trondheim, 1989. pp. 1013-1049.

²⁵¹ MORSY, M.S.; GALAL, A.F.; ABO-EL-ENEIN, S.A. **Effect of Temperature on Phase Composition and Microstructure of Artificial Pozzolana-Cement Pastes Containing Burnt Kaolinite Clay** *Cement and Concrete Research*, v.28, n.8, August/1998. pp.1157-1163.

2.11.5. Reatividade álcali-agregado

A primeira vez que a reação álcali-agregado foi noticiada aconteceu em 1940 quando T.E. Stanton relatou a deterioração de alguns concretos da Califórnia devido à reação entre o hidróxido de sódio e de potássio do cimento e uma forma reativa de sílica presente nos agregados que resultava em expansão anormal e fissuração no concreto^{252, 253}.

Para que ocorra a reação álcali-agregado é necessário que haja elevada quantidade de álcali no cimento e a presença de constituintes reativos no agregado. Ela não ocorre quando cimento com elevada quantidade de álcali é usado com outros agregados ou quando agregados reativos são usados com cimento com baixa quantidade de álcali. O conteúdo de álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) nos cimentos varia de 0,4% a 1% e boa parte passa rapidamente para solução em água²⁵².

Quando o problema de agregados reativos foi identificado na construção da Barragem de Jupuíá, uma das alternativas apresentadas foi pela utilização de cimentos com baixo teor de álcalis, por volta de 0,6%. Essa idéia foi abandonada porque um controle de produção muito mais rigoroso era necessário para obtenção de cimento com baixos teores de álcalis o que encarecia substancialmente o produto final. Além disso, a literatura mencionou casos em que ocorreram reações nocivas mesmo com o emprego de tais cimentos.

A solução adotada foi utilização de metacaulim em teores de substituição ao cimento de até 30% com resultados tão satisfatórios que o procedimento foi reproduzido pela CESP, Centrais Elétricas de São Paulo, quando da construção de outras barragens na região. Enquanto a fábrica de metacaulim não ficou pronta, próxima ao canteiro de obras da barragem, utilizou-se como material pozolânico as cinzas volantes provenientes das termelétricas do Rio Grande do Sul²⁵⁴.

²⁵² LEA, F.M. The Chemistry of cement and concrete Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1971. 3rd.edition.

²⁵³ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

²⁵⁴ GITAHY, H.S. **O Problema dos Agregados para os Concretos da Barragem de Jupuíá** Centrais Elétricas de Urubupungá S.A. (Usina Jupuíá)/IPT-SP, mar/1963.

WALTERS; JONES²⁵⁵ confirmaram em laboratório a supressão da reação álcali-agregado com utilização de quantidades apropriadas de metacaulim sendo que nos seus estudos substituíram até 25% do cimento. COLEMAN; PAGE²⁵⁶ também chegaram a resultados similares ao estudarem a química da solução dos poros das pastas de cimento com 10 e 20% de substituição por metacaulim.

GRUBER et al²⁵⁷ também conseguiram deter a expansão deletéria resultante da reação álcali-agregado com a substituição de 15% do cimento por metacaulim. Concluíram que o mecanismo de controle dessas expansões está provavelmente ligado à redução da alcalinidade das soluções dos poros, observado em concretos com 20% de substituição por metacaulim comparado ao de referência, sem metacaulim. Essa redução de pH, entretanto, não foi tão pronunciada a ponto de despassivar a armadura. Outros pesquisadores chegaram às mesmas conclusões²⁵⁸.

DETWILER et al²⁵⁹ observaram que a expansão em barras de argamassa, com areia reativa e cimento com 20% e 30% de argila calcinada, foi reduzida num fator de 10 quando comparada à argamassa de referência, sem adição. Enquanto a argamassa de referência apresentou 0,83% de expansão após 14 dias, as argamassas com 20% e 30% de argila calcinada apresentaram expansão de 0,03% e 0,01%, respectivamente, no mesmo período. Portanto, a argila calcinada agiu no sentido de reduzir a expansão devido à reatividade álcali-agregado.

Segundo MALHOTRA, MEHTA²⁶⁰ existem várias hipóteses que justificam o mecanismo através do qual as adições minerais contribuem para o controle da reação álcali-agregado. Elas podem ser resumidas como segue:

²⁵⁵ WALTERS, G.V.; JONES, T.R. **Effect of Metakaolin on Alkali-Silica Reaction in Concrete Manufactured with reactive Aggregate** in: 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF CONCRETE – ACI-SP 126, Montreal, Canada, 1991. pp.941-953.

²⁵⁶ COLEMAN, N.J.; PAGE, C.L. **Aspects of the Pore Solution Chemistry of Hydrated Cement Pastes Containing Metakaolin** *Cement and Concrete Research*, v.27, n.1, January/1997. pp.147-154.

²⁵⁷ GRUBER, K.A.; RAMLOCHAN, T.; BODDY, A.; HOOTON, R.D.; THOMAS, M.D.A. **Increasing Concrete Durability with High-Reactivity Metakaolin** *Cement and Concrete Composites*, v.23, 2001. pp.479-484.

²⁵⁸ RAMLOCHAN, T.; THOMAS, M.; GRUBER, K.A. **The Effect of Metakaolin on Alkali-Silica Reaction in Concrete** *Cement and Concrete Research*, v.30, 2000. pp.339-344.

²⁵⁹ DETWILER, R.J.; BHATTY, J.I.; BARGER, G.; HANSEN, E.R. **Durability of Concrete Containing Calcined Clays** *Concrete International*, v.23, n.4, April/2001. pp.43-47.

²⁶⁰ MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** *Gordon and Breach Publishers*, Canada, 1996.

- a) Diluição do álcali causado pela substituição de parte do cimento por adição mineral. (Note-se que os álcalis insolúveis presentes na maioria das adições minerais não aumentam a concentração de íons hidroxila na solução dos poros);
- b) Redução da concentração de íons hidroxila, pela reação pozolânica, resultando a formação de C-S-H com baixa relação CaO/SiO₂ e com maior capacidade de incorporação de Na₂O e K₂O em sua estrutura;
- c) Formação de microestrutura densa e permeabilidade reduzida o que resulta em menor absorção de água necessária para a expansão do gel de álcali-sílica.

AQUINO et al²⁶¹ também mostraram que sílica ativa e metacaulim, com 10% de substituição, controlam a expansão álcali-agregado, no entanto, mostraram que estando o concreto, mesmo com adição mineral, sujeito a contínuo ataque de substância que possa promover o abastecimento de álcalis indefinidamente, como a solução de NaOH usada nos experimentos, poderá ocorrer a continuidade das reações deletérias. Assim, algum efeito benéfico que pudesse ser proporcionado pela adição mineral torna-se superado.

Segundo MALHOTRA; MEHTA²⁶² a quantidade de adição mineral necessária para conter a reação álcali-agregado depende do tipo de agregado reativo, das condições de exposição, da quantidade de álcalis do cimento e de sílica reativa no agregado, tipo de adição mineral usada e da relação água/materiais cimentícios.

Assim, os percentuais de substituição de cimento por adição mineral podem variar de 10 a 15% para sílica ativa, metacaulim ou cinza de casca de arroz, 20 a 30% para pozolanas naturais, 25 a 35% para cinza volantes e 40 a 50% para escória de alto forno.

²⁶¹ AQUINO, W.; LANGE, D.A.; OLEK, J. **The Influence of Metakaolin and Sílica Fume on the Chemistry of Alkali-Silica Reaction Products** *Cement and Concrete Composites*, v.23, 2001. pp.485-493.

²⁶² MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** *Gordon and Breach Publishers*, Canada, 1996.

Capítulo 3

3. Planejamento experimental

Para que se pudesse avaliar o comportamento do metacaulim como substituição a cimentos em concretos de cimento Portland procedeu-se a elaboração de um programa de estudos descrito neste capítulo.

É oportuno esclarecer que os concretos aqui considerados são aqueles que apresentam resistência elevada, em média acima de 40 MPa a 28 dias de idade.

3.1. Programação dos experimentos

Foram escolhidos três diferentes traços de concreto, sendo a relação cimento/agregados em massa de materiais secos (1:m) de 1:3, 1:4 e 1:5, por abrangerem o campo dos concretos estruturais correntes.

Uma substituição de 8% em massa de cimento por adição mineral pozolânica, metacaulim ou sílica ativa, foi adotada uma vez que a literatura tem anunciado um intervalo de substituição de 5 a 15% como ótimo. A sílica ativa foi empregada como referência de adição composito, assim, dois concretos de referência; um sem adição e outro com adição de sílica ativa.

3.2. Caracterização dos materiais

Os materiais utilizados na obtenção dos concretos estudados neste plano experimental encontram-se caracterizados a seguir:

3.2.1. Cimento

O cimento utilizado foi o CP V ARI Plus RS, escolhido por ser o mais usado pelas Centrais de concreto da grande São Paulo.

As caracterizações físicas, químicas e mecânicas do cimento foram realizadas pelo laboratório da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) e encontra-se no Anexo I.

3.2.2. Agregado graúdo

O agregado graúdo utilizado na pesquisa, atendendo à ABNT NBR 7211²⁶³, foi a brita 1 granítica caracterizada de acordo com as Normas NM 248²⁶⁴, NM 45²⁶⁵, NBRNM 53²⁶⁶, conforme apresentado no Anexo I.

Toda brita foi previamente lavada com água corrente e seca em estufa por 24 horas sendo utilizada nos concretos somente após atingir temperatura ambiente.

3.2.3. Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado na pesquisa, atendendo à ABNT NBR 7211²⁶³, foi a areia quartzosa especial também conhecida como areia rosa, caracterizada segundo as Normas NM 248²⁶⁴, NM 45²⁶⁵ conforme Anexo I.

Toda areia foi seca em estufa por 24 horas e utilizada somente após atingir temperatura ambiente.

3.2.4. Metacaulim

O metacaulim utilizado na pesquisa, único produzido em escala industrial no Brasil, atualmente, foi caracterizado através de análise química, análise de

²⁶³ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Agregado para Concreto_NBR 7211**. Rio de Janeiro, 05/1983.

²⁶⁴ _____. **Agregados-Determinação da Composição Granulométrica_NM 248**. Rio de Janeiro, 04/2001.

²⁶⁵ _____. **Agregados-Determinação da Massa Unitária e dos Espaços Vazios_NM 45**. Rio de Janeiro, 09/2002.

²⁶⁶ _____. **Agregado Graúdo-Determinação da Massa Específica, Massa Específica Aparente e Absorção de Água_NBRNM 53**. Rio de Janeiro, 07/2003.

tamanho de partículas, análise por difratometria de raios-x e determinação de atividade pozolânica, conforme certificados constantes do Anexo I, e resumidos como segue:

Análise Química

A análise química do metacaulim foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

O tipo de análise empregada foi a semi-quantitativa por fluorescência de raios-x e os resultados constam da Tabela 3-1, transcrita do certificado EPUSP LCT 204/02 apresentado no Anexo II.

Tabela 3-1 Resultados em % de óxidos, base calcinada, normalizados a 100%

SiO ₂	51,2	SrO	0,02
Al ₂ O ₃	35,3	ZrO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	4,00	PbO	0,02
CaO	2,62	ZnO	0,01
K ₂ O	0,97	Rb ₂ O	0,01
TiO ₂	0,41	Y ₂ O ₃	0,01
MgO	0,40	Cr ₂ O ₃	<<
P ₂ O ₅	0,20	Nb ₂ O ₅	<<
MnO	0,16	ThO ₂	<<
SO ₃	0,09	PF	4,57

<< traços inferiores a 0,00%

Como se verifica pelos resultados da Tabela 3-1, o metacaulim utilizado compõe-se principalmente de sílica, alumina e componentes menores, caracterizando-se como um típico material reativo e de características pozolânicas.

Análise de Tamanho de Partículas

A análise de tamanho de partículas do metacaulim foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A distribuição granulométrica resultante está representada graficamente na Figura 3-1, transcrita do certificado EPUSP LCT 288/02 constante no Anexo II.

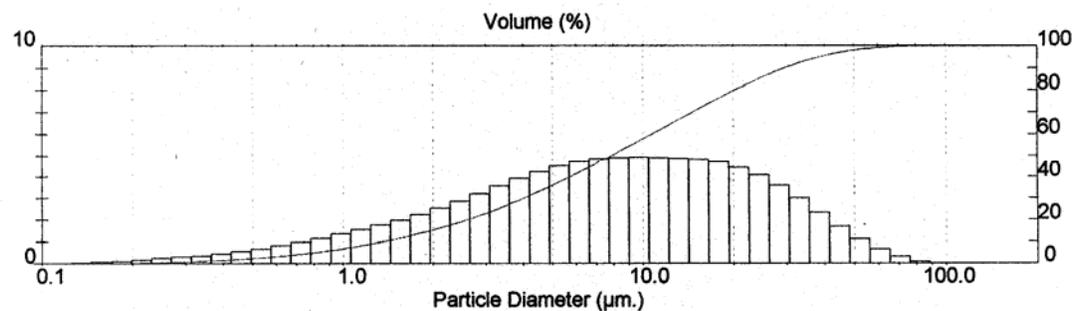


Figura 3-1 Distribuição granulométrica das partículas do metacaulim.

Na Tabela 3-2 observam-se os valores de diâmetro médio, densidade e área superficial específica obtidas dos estudos de análise de tamanho de partículas.

Tabela 3-2 Análise de tamanho de partículas.

Diâmetro médio	12,4 µm
Densidade	2650 kg/m ³
Área superficial específica ²⁶⁷	15210 m ² /kg (BET)

Como se verifica através dos resultados apresentados na Tabela 3-2, trata-se de material com finura muito superior à dos clínqueres moídos de cimentos Portland nacionais.

Análise por Difractometria de Raios-X

A análise por difratometria de raios-x do metacaulim foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de

²⁶⁷ Ensaio de BET realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, sob os cuidados do Prof. Douglas Gouvêa.

Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O método utilizado foi o do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios-x, marca Philips, modelo MPD 1880.

Através da análise do difratograma da amostra e a sua comparação com o banco de dados do *ICCD – International Centre for Diffraction Data* foram identificadas as fases cristalinas constantes da Tabela 3-3, transcrita do certificado EPUSP LCT 083/02 que consta do Anexo II.

Tabela 3-3 Resultado da análise por difratometria de raios-x.

Nome do composto	Fórmula Química	Nome do Mineral
Sílica	SiO ₂	Quartzo
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Caolinita
Flogopita	KMg ₃ Si ₃ AlO ₁₀ (F,OH) ₂	Flogopita
Hematita	Fe ₂ O ₃	Hematita
Ilmenita	FeTiO ₃	Ilmenita

Determinação de Atividade Pozolânica – método de Chapelle modificado

A determinação de atividade pozolânica foi realizada pelo IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo através do procedimento DEC-LQM-PE-041 "Determinação de atividade pozolânica - Método Chapelle modificado", baseado em diretrizes gerais da publicação "Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires"²⁶⁸

O resultado consta da Tabela 3-4, transcrita do relatório de ensaio IPT nº 890 816, conforme Anexo II.

Tabela 3-4 Resultado de atividade pozolânica

Identificação da amostra	Resultado de atividade pozolânica (mg Cão/g amostra)
metacaulim (argila caulinítica calcinada)	729,4

²⁶⁸ RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLIERE, A.M.; DRON, R. **Appréciation de L'activité Pouzzolanique Des Constituants Secondaires** 7^e. CONGRÈS INTERNATIONAL DE LA CHIMIE DES CIMENTS, Paris,1980. Vol. III, IV-36/41

Segundo RAVERDY et al²⁶⁹ a diferença entre as resistências à compressão de argamassas de cimento com e sem material pozolânico, em função do óxido de cálcio (CaO) consumido aos 182 dias, é praticamente igual a zero para materiais de baixa reatividade que apresentem consumo de CaO inferior a 330 mg CaO/g amostra.

Como o metacaulim analisado apresentou um consumo de 729,4 mg CaO/g amostra, valor bem superior ao limite de 330 mg CaO/g amostra, pode-se concluir que trata-se de um material com elevada atividade pozolânica.

3.2.5. Sílica ativa

A sílica ativa utilizada apresentou densidade de massa específica de 2.220 kg/m³ e área superficial específica de 21.100 m²/kg. A atividade pozolânica determinada através do método de Chapelle modificado, conforme explicitado em 2.5.1 e 3.2.4, foi realizado pelo IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, através do procedimento DEC-LQM-PE-041, conforme descrito para metacaulim, acima, e resultou em 593,2 mg CaO/g.

3.2.6. Aditivo químico

Em todo concreto executado foi incorporado aditivo químico, denominado polifuncional, por ser um aditivo normalmente utilizado pelas empresas de serviços de concretagem na região da grande São Paulo. Este aditivo de característica plastificante multidose, de base lignosulfonato, encontra-se classificado no Anexo I, e atua como redutor da relação água/cimento e melhorador da trabalhabilidade.

3.2.7. Água

A água utilizada na pesquisa foi água natural potável fornecida pela SABESP.

²⁶⁹ RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLIERE, A.M.; DRON, R. **Appréciation de l'activité pouzzolannique des constituants secondaires** 7^e. CONGRÈS INTERNATIONAL DE LA CHIMIE DES CIMENTS, Paris, 1980. Vol. III, IV-36/41

3.3. Variáveis de estudo

3.3.1. Variáveis independentes

Foram consideradas as seguintes variáveis independentes:

- Cimento CPV ARI PLUS RS
- Adição de sílica ativa
- Adição de metacaulim
- Agregados miúdos: areia quartzosa natural fina
- Agregados graúdos: brita 1 granítica
- Água potável da Sabesp
- Aditivo plastificante
- Abatimento do tronco de cone de 80 mm
- Proporção agregados/cimento, traço em massa seca de 3, 4 e 5
- Substituição de 8% do cimento por adição, em massa seca.

3.3.2. Variáveis dependentes

Foram eleitos, inicialmente, 6 ensaios que pudessem, numa primeira fase dos estudos avaliar o comportamento do concreto não só do ponto de vista da resistência mecânica como também da durabilidade. Esses ensaios constam da Tabela 3-5.

Ainda, foram escolhidas diversas idades para ensaio de modo que se pudesse fazer um acompanhamento da evolução da atividade pozolânica das adições nos concretos, principalmente, através das alterações nas propriedades de resistência mecânica e de durabilidade. As referidas idades também constam da Tabela 3-7.

Tabela 3-5 Variáveis dependentes escolhidas

Propriedades	Método de ensaio
Resistência à compressão	NBR 5739/94 ²⁷⁰
Resistência à tração por compressão diametral	NBR 7222/94 ²⁷¹
Módulo de elasticidade	NBR 8522/03 ²⁷²
Resistência à penetração de íons cloreto	ASTM C 1202/97 ²⁷³
Absorção de água e índice de vazios	ASTM C 642/97 ²⁷⁴
Resistividade elétrica do concreto	ASTM G 57/95a ²⁷⁵

3.3.3. Variáveis intervenientes

As variáveis intervenientes deste estudo foram:

- Massa unitária do concreto fresco;
- Consumo de cimento, kg/m³;
- Consumo de água, kg/m³;
- Cura adotada como submersa.

3.4. Dosagem do concreto

A dosagem dos concretos seguiu o procedimento proposto por HELENE; TERZIAN²⁷⁶, também conhecido como método IPT/EPUSP.

Três famílias de concretos foram estudadas de modo a se poder analisar melhor o comportamento do metacaulim. Uma com substituição de 8% do cimento por metacaulim, em massa, objeto do estudo; e, outras duas denominadas de referência, sendo uma sem adição; e, outra com substituição de 8% do cimento por sílica ativa.

²⁷⁰ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Concreto – Ensaio de Compressão de Corpos-de-Prova Cilíndricos - NBR 5739**. Rio de Janeiro, 07/1994.

²⁷¹ _____. **Argamassa e Concreto – Determinação da Resistência à Tração por Compressão Diametral de Corpos-de-prova Cilíndricos - NBR 7222**. Rio de Janeiro, 03/1994.

²⁷² _____. **Concreto – Determinação dos Módulos Estáticos de Elasticidade e de Deformação e da Curva Tensão-Deformação - NBR 8522**. Rio de Janeiro, 12/2003.

²⁷³ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration; C-1202-97**. In: Annual Book of ASTM Standards. West Conshohoecken, PA, v. 04.02.

²⁷⁴ _____. **Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete C642-97**. In: Annual Book of ASTM Standards. West Conshohoecken, PA, v. 04.02.

²⁷⁵ _____. **Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method; G 57-95a(2001)**. In: Annual Book of ASTM Standards. West Conshohoecken, PA, v. 03.02

²⁷⁶ HELENE, P.; TERZIAN, P. **Manual de Dosagem e Controle do Concreto**. Editora PINI, São Paulo, 1993.

3.4.1. Estudo de dosagem

Para que se conhecesse os traços dos concretos a serem estudados procedeu-se inicialmente à um estudo de dosagem onde as relações água/aglomerantes e o teor de argamassa (α) ideal foram determinados.

O teor de argamassa (α), conforme HELENE; TERZIAN²⁷⁶, pode ser calculado como:

$$\alpha = \frac{1+a}{1+m} ,$$

onde: a = areia

m = areia + pedra.

Assim, inicialmente, estabeleceu-se o valor de consistência para os concretos, medido através do abatimento do tronco de cone²⁷⁷, igual a 80±10 mm, principalmente, por ser usual para concretos usinados não bombeados. Ainda, foram escolhidos três diferentes traços de concreto, sendo a relação cimento/agregados em massa de materiais secos de 1:3, 1:4 e 1:5, por abrangerem o campo dos concretos estruturais correntes.

Determinou-se, em seguida, a relação água/aglomerantes e o teor ótimo de argamassa para os três concretos do traço 1:4, através do estudo de dosagem do método adotado.

O teor de argamassa, considerado ótimo e mantido para todos os traços, foi de 49%.

A partir dos dados de consumo de água, e, fazendo-se uso da Lei de Lyse que correlaciona a relação água/cimento (a/c) com a relação cimento/agregados em massa de materiais secos ($1/m$), pode-se calcular a relação água/aglomerantes para os concretos dos outros dois traços em estudo, ou seja, 1:3 e 1:5.

Na Tabela 3-6 encontra-se um resumo dos concretos executados com o proporcionamento dos materiais por traço.

²⁷⁷ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Concreto-Determinação da Consistência pelo Abatimento do Tronco de Cone_NM 67**. Rio de Janeiro, 1996.

Tabela 3-6 Síntese dos traços estudados

Traço	Nome	Substituição	Cimento:adição:areia:brita; a/ag
1:3	R	Referência (0%)	1,00:0,00:0,96:2,04; 0,31
	M	Metacaulim (8%)	0,92:0,08:0,96:2,04; 0,34
	S	Sílica ativa (8%)	0,92:0,08:0,96:2,04; 0,33
1:4	R	Referência (0%)	1,00:0,00:1,45:2,55; 0,42
	M	Metacaulim (8%)	0,92:0,08:1,45:2,55; 0,46
	S	Sílica ativa (8%)	0,92:0,08:1,45:2,55; 0,44
1:5	R	Referência (0%)	1,00:0,00:1,94:3,06; 0,52
	M	Metacaulim (8%)	0,92:0,08:1,94:3,06; 0,58
	S	Sílica ativa (8%)	0,92:0,08:1,94:3,06; 0,55

3.4.2. Procedimento de mistura

Tanto os concretos executados durante o estudo de dosagem, para determinação das respectivas relações água/aglomerantes e teor de argamassa, como os realizados para a confecção dos corpos-de-prova seguiram os mesmos procedimentos de mistura explicitados a seguir.

Numa betoneira de 380 litros, previamente imprimada, colocou-se, inicialmente, toda a brita e parte da água, aproximadamente 70%. Após 30 segundos de mistura adicionou-se todo o cimento, e as adições minerais quando necessárias, e após 60 segundos de mistura foram adicionados todo o agregado miúdo e o restante da água. Misturou-se mais 60 segundos e, finalmente, foi adicionado o aditivo polifuncional, à base de 1% da massa de aglomerantes, e o processo de mistura foi mantido por até 5 minutos, pelo menos, até que se notasse a ação do aditivo.

3.5. Moldagem, armazenamento e cura dos corpos-de-prova

Depois de estabelecida a proporção dos materiais, para cada traço, passou-se à produção dos concretos para moldagem e cura dos corpos-de-prova que seguiu a NBR 5738²⁷⁸.

²⁷⁸ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Concreto—Procedimento para Moldagem e Cura de Corpos-de-Prova NBR 5738** Rio de Janeiro, 12/2003.

Tabela 3-7 *Corpos-de-prova, confeccionados e ensaiados, e volume total de concreto.*

ENSAIO		Idades (dias)	CP	Vol. (1)
ESTADO ENDURECIDO	Resistência à compressão	1, 7, 28, 63, 91 e 182	12	0,0188
	Resistência à tração por compressão diametral	7, 28, 63, 91 e 182	10	0,0157
	Módulo de elasticidade	7, 28, 91 e 182	8	0,0126
	Resistência à penetração de íons cloreto ⁽²⁾	28, 63 e 91	6	0,0094
	Absorção de água por imersão e índice de vazios	28	2	0,0031
	Resistividade elétrica	28, 63 e 91	0 ⁽³⁾	- -
ESTADO FRESCO	Teor de ar incorporado ⁽⁴⁾			0,0080
	Massa específica ⁽⁵⁾			0,0150
TOTAL DO ESTUDO		por traço	38	0,0826
		9 traços	342	0,7434

CP: número de corpos-de-prova

⁽¹⁾ O volume total de concreto produzido nos estudos foi de 9 vezes o total por traço.

⁽²⁾ Cada corpo-de-prova cilíndrico foi cortado em duas partes, conforme explicitado em 3.7.3.1, resultando quatro corpos-de-prova para cada idade.

⁽³⁾ Por ser um ensaio não destrutivo, conforme 3.7.3.3, a verificação da resistividade elétrica foi realizada, nas devidas idades, nos corpos-de-prova de outros ensaios, antes de serem destruídos.

⁽⁴⁾ Volume de concreto suficiente para o preenchimento do aparelho de ar incorporado, conforme 3.7.1.1.

⁽⁵⁾ Volume de concreto suficiente para o preenchimento do recipiente de ensaio, conforme 3.7.1.2.

Na Tabela 3-7 encontram-se os ensaios previstos e as respectivas idades dos ensaios bem como o volume de concreto necessário para cada traço e para todo o estudo que compreendeu nove traços.

Todo o trabalho experimental foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Construção Civil (CPqDCC), da Escola Politécnica da USP.

O volume de concreto preparado em cada betonada foi o suficiente não só para a confecção dos corpos-de-prova previstos no estudo, conforme Tabela 3-7, como também para os ensaios no estado fresco. Não houve reaproveitamento de concreto.

Para todos os ensaios foram moldados corpos-de-prova de geometria cilíndrica com 100 mm de largura e 200 mm altura que foram preenchidos com

uma só camada e adensados com a utilização de vibrador de agulha em função do elevado número de corpos-de-prova e a necessidade de se cumprir toda a moldagem antes do início de pega do cimento.

Assim que moldados, as fôrmas foram mantidas por 24 horas cobertas com plásticos e após este período foram desformadas. Os corpos-de-prova, então, foram depositados em câmara úmida, com umidade mínima de 95% e temperatura de 23 ± 2 °C, onde permaneceram até as respectivas datas de ensaio.

3.6. Preparo dos corpos-de-prova

Nas referidas datas de ensaio os corpos-de-prova eram preparados de acordo com as respectivas Normas.

3.6.1. Corpos-de-prova para ensaios de resistência mecânica

Os corpos-de-prova cilíndricos de 100x200 mm, destinados aos ensaios de resistência mecânica, foram retificados nas duas faces, conforme proposto pela NBR 5738/94²⁷⁸, para que se obtivesse um paralelismo perfeito entre elas de modo a não haver interferência de forças cortantes quando comprimidos pelos pratos da prensa evitando assim alterações ou desvios nos resultados. Com o faceamento/retífica das faces evitou-se o capeamento com mistura de enxofre, procedimento normalmente utilizado, primeiramente por estar em desuso por ser prejudicial à saúde, depois porque, segundo PETERMAN; CARRASQUILLO apud DAL MOLIN (item 2.5.1, p.57)²⁷⁹, o capeamento deve apresentar resistências mais altas que as esperadas para os concretos a serem ensaiados e os capeamentos de enxofre não suportam tensões acima de 70 MPa, e, finalmente, porque a retífica é um processo muito mais prático, rápido e seguro.

²⁷⁹ DAL MOLIN, D.C.C. **Contribuição ao Estudo das Propriedades Mecânicas dos Concretos de Alta Resistência Com e Sem Adições de Microssilica.** Tese (Doutorado)_Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1995.

3.6.2. Corpos-de-prova para ensaios de durabilidade

Já os corpos-de-prova destinados aos ensaios de durabilidade foram divididos em dois grupos:

- os que foram utilizados para ensaios de absorção e índice de vazios foram apenas limpos na face externa lateral para retirada de alguma possível pequena quantidade de óleo desmoldante que ali fosse encontrado e que poderia de alguma maneira alterar os resultados dos ensaios. As suas formas geométricas foram mantidas as mesmas, ou seja, corpos-de-prova cilíndricos com 100x200 mm.

- os corpos-de-prova para ensaios de resistência à penetração de íons cloreto foram cortados de modo a se obter dois cilindros com 100x50 mm, como pode ser visto no item 3.7.3.1.

3.7. Procedimentos de ensaio

A influência do metacaulim no comportamento de concretos de cimento Portland, objetivo desta pesquisa, foi verificada através de ensaios normalizados em corpos-de-prova moldados conforme 3.5.

Os ensaios realizados, descritos a seguir, foram eleitos por serem os mais relevantes na caracterização e avaliação da influência do metacaulim no concreto tanto do ponto de vista da resistência mecânica como de durabilidade.

3.7.1. Ensaios no concreto fresco

Dois foram os ensaios executados nos concretos no estado fresco:

3.7.1.1. Teor de ar incorporado

O teor de ar incorporado foi medido segundo a NM 47²⁸⁰, em todas as misturas, com o uso do equipamento mostrado na Figura 3-2.

²⁸⁰ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Concreto-Determinação do Teor de Ar em Concreto Fresco-Método Pressométrico NM 47** Rio de Janeiro, 12/2002.



Figura 3-2 *Ensaio de determinação do teor de ar incorporado. O aparelho aberto já preenchido com concreto e fechado pronto para a determinação.*

O recipiente foi preenchido em duas camadas iguais e adensado com vibração, em cada camada, “com inserção do vibrador, em 3 pontos distribuídos uniformemente sobre a superfície, penetrando 20 mm na camada anterior e tomando o cuidado necessário para não tocar o fundo ou as paredes do recipiente. Considerou-se tempo ideal de vibração quando a superfície do concreto se torna relativamente lisa e com aparência de vidro”.

3.7.1.2. Massa específica

Concomitantemente à determinação do teor de ar incorporado foi feito o ensaio de massa específica no estado fresco, de acordo com a NBR 9833²⁸¹, em todas as misturas. Utilizou-se recipiente com capacidade para 15 dm³ de concreto, tendo em vista a dimensão máxima característica de 19 mm da brita utilizada. O adensamento foi feito por vibração e o recipiente preenchido em duas camadas iguais. Após o preenchimento total do recipiente foram dadas batidas, no lado externo, com um martelo de borracha e em seguida foi feito o rasamento com régua metálica, em movimentos de vai e vem. Finalmente, foi feita a limpeza e pesagem do recipiente completo. Na Figura 3-3 mostra-se a determinação da massa específica no estado fresco.

²⁸¹ _____ (ABNT) **Concreto Fresco-Determinação da Massa Específica e do Teor de Ar pelo Método Gravimétrico NBR 9833** Rio de Janeiro,05/1987.



Figura 3-3 *Determinação da massa específica do concreto no estado fresco. O recipiente é preenchido em duas camadas com vibração e, em seguida, pesado.*

3.7.2. Ensaios no concreto endurecido – resistência mecânica

Passa-se a descrever o procedimento adotado para os ensaios de resistência mecânica.

3.7.2.1. Resistência à compressão axial

Os ensaios de verificação da resistência à compressão axial foram realizados em corpos-de-prova cilíndricos de 100x200 mm, nas idades de 1, 7, 28, 63, 91 e 182 dias, e seguiram os procedimentos sugeridos pela NBR 5739²⁷⁰.



Figura 3-4 *Ensaio de resistência à compressão axial em corpo-de-prova cilíndrico.*

Na Figura 3-4 observa-se o ensaio de resistência à compressão axial em corpo-de-prova cilíndrico realizado em prensa hidráulica automatizada Shimadzu com capacidade de aplicação de carga de até 200 toneladas.

3.7.2.2. Resistência à tração por compressão diametral

Considerando-se que os concretos utilizados no presente estudo foram preparados com os mesmos agregados e o mesmo aditivo plastificante de desprezível efeito colateral nocivo, o método empregado para a determinação da resistência à tração tornou-se o principal fator de variação nos valores obtidos. No entanto, adotou-se o ensaio de tração por compressão diametral, mais facilmente executável, porque superestima somente em 10 a 15% o valor da resistência à tração direta (ensaio muito mais complexo de ser realizado em laboratório). O ensaio de tração por flexão, também evitado neste estudo, pode superestimar esses valores de tração direta de 50 a 100%.

A resistência à tração foi, então, determinada por compressão diametral, de acordo com a NBR 7222²⁷¹ onde o corpo-de-prova cilíndrico, com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, é colocado na horizontal, na prensa, apoiado em um suporte prismático de madeira, de dimensões 15 mm x 3,5 mm x 200 mm. Outro suporte de madeira é colocado sobre o corpo-de-prova onde o prato da prensa vai aplicar a carga, conforme Figura 3-5.

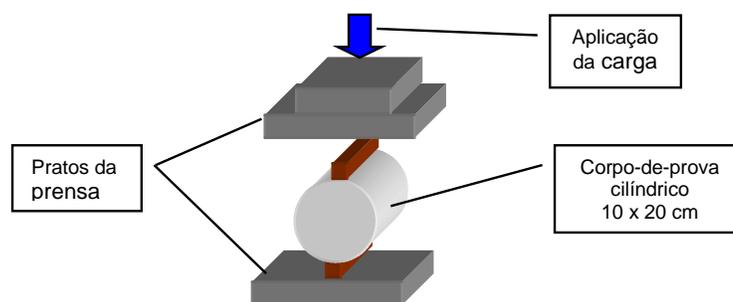


Figura 3-5 Esquema simplificado do ensaio de tração por compressão diametral

Os ensaios de resistência à tração por compressão diametral foram realizados nas idades de 7, 28, 63, 91 e 182, conforme Tabela 3-7.

3.7.2.3. Módulo de elasticidade

Aos corpos-de-prova foram conectados dispositivos de elevada sensibilidade ("strain gauges") para medida das deformações ocorridas durante os carregamentos como podem ser visualizados na Figura 3-6 onde é mostrado um dos ensaios realizados de módulo de elasticidade.



Figura 3-6 *Corpo-de-prova preparado para o ensaio de módulo de elasticidade*

Os valores de deformação, percebidos na forma de variação de voltagem, são capturados por um equipamento eletrônico de aquisição de dados e enviados ao computador de controle conforme pode ser observado na Figura 3-7.



Figura 3-7 *Sistema eletrônico de aquisição de dados para o ensaio de módulo de elasticidade.*

O ciclo de carregamento escolhido, de acordo com o método NBR 8522²⁷², para o módulo de elasticidade tangente à origem, ou inicial, o mais apropriado

para caracterizar a deformabilidade do concreto, foi o plano de Carga I onde, resumidamente, o corpo-de-prova é submetido a cinco carregamentos e descarregamentos sucessivos sendo o valor de carga mínima igual a 0,5 MPa e o valor máximo igual a 30% do valor de resistência prevista. Em seguida, o corpo-de-prova é submetido a um minuto com a carga mínima (0,5 MPa) e um minuto com a carga máxima (30% do f_c previsto). Esse carregamento de um minuto é executado duas vezes. Ao final do ensaio obtém-se um diagrama de carregamento conforme Figura 3-8. Os valores médios de carga e deslocamento dos patamares 2 e 3 são utilizados para o cálculo do módulo de elasticidade, conforme equação proposta pela NBR 8522²⁷².

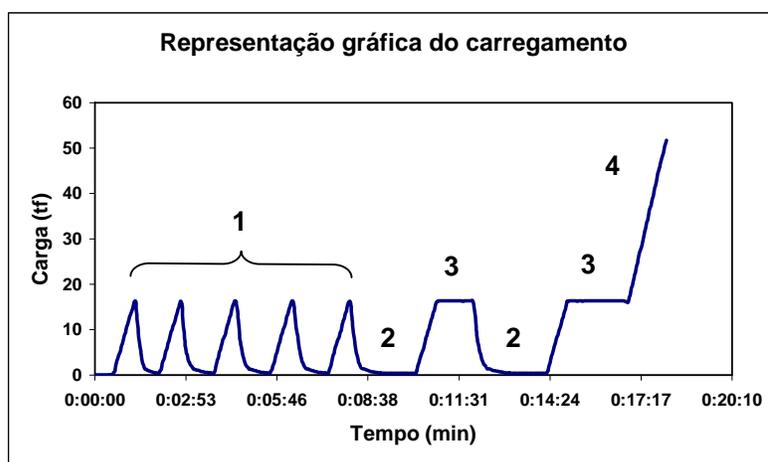


Figura 3-8 Representação gráfica do carregamento: **1** – Região de carregamento e descarregamento (5 ciclos); **2** – Carregamento com 0,5 MPa (1 min); **3** – Carregamento com 30% da resistência prevista (1 min); **4** – Carga de ruptura.

3.7.3. Ensaios no concreto endurecido - durabilidade

Torna-se necessário esclarecer que os ensaios denominados de durabilidade, executados neste estudo, têm por objetivo apenas comparar o comportamento dos concretos estudados.

3.7.3.1. Resistência à penetração de íons cloreto

O ensaio de resistência à penetração de íons cloreto seguiu os procedimentos ditados pela Norma ASTM C 1202²⁷³ principalmente por ser uma norma de uso corrente no meio técnico científico e por propiciar resultados que

permitem uma visualização rápida da quantidade de cloretos passantes através de uma seção do corpo-de-prova permitindo, assim, a avaliação da resistência à penetração de íons cloreto dos concretos estudados, e, conseqüentemente, uma comparação entre eles.

O ensaio consistiu em retirar, a partir de um corpo-de-prova cilíndrico de 10x20 cm, duas amostras, com aproximadamente 55 mm de largura e 100 mm de diâmetro, sendo, uma mais próxima do topo, e, outra mais próxima do fundo do corpo-de-prova inicial, conforme pode ser visualizado na Figura 3-9. Este procedimento foi adotado para que se pudesse identificar desvios nos resultados causados por possíveis erros experimentais, tais como, falha na moldagem e adensamento, ou mesmo, uma possível segregação do concreto no corpo-de-prova inicial.



Figura 3-9 Partição dos corpos-de-prova cilíndricos de 10x20 cm para o ensaio de resistência à penetração de íons cloreto.

Essas duas amostras, denominadas topo e fundo, eram impermeabilizadas nas superfícies laterais com uso de silicone. Em seguida colocadas em um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo, conforme Figura 3-10. Ali permaneciam por três horas sob efeito de vácuo e em seguida eram submersos em água onde permaneciam por mais 17 horas para total saturação.



Figura 3-10 Amostras depositadas no dessecador.

Para a realização do ensaio essas amostras eram fixadas entre duas células acrílicas com reservatórios contendo, de um lado, solução de cloreto de sódio (3%) e do outro lado, no reservatório da outra célula, hidróxido de sódio (0,3N), como ilustrado na Figura 3-11.

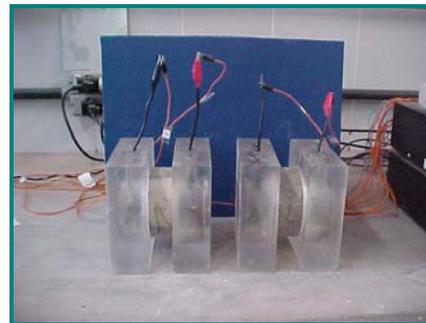
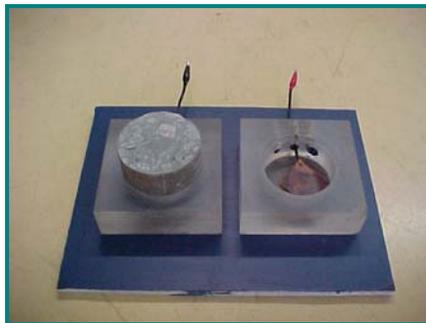


Figura 3-11 Amostra fixada entre duas células com reservatório

Feito isso, para iniciar o ensaio, através de eletrodos imersos nas soluções, foi aplicada uma diferença de potencial contínua e constante de 60V por um período de 6 horas. A cada 30 minutos era medida a intensidade da corrente elétrica até o final do ensaio. O ensaio em andamento é visto na Figura 3-12.



Figura 3-12 *Ensaio de resistência à penetração de íons cloreto, em andamento.*

O resultado final do ensaio é dado em termos de carga passante, em Coulombs, calculada através da equação [3-1].

$$Q = 900 \cdot (I_0 + 2 \cdot I_{30} + 2 \cdot I_{60} + \dots + 2 \cdot I_{330} + 2 \cdot I_{360}) \quad [3-1]$$

onde I_n é a corrente em n minutos de ensaio, em Ampères.

Com base nos valores obtidos para Q a ASTM C 1202²⁷³ fornece um quadro de previsão de resistência à penetração de íons cloreto.

3.7.3.2. Absorção de água por imersão e índice de vazios

O ensaio de absorção de água por imersão bem como o de determinação do índice de vazios no concreto seguiu os procedimentos normativos da ASTM C 642²⁷⁴. Algumas fases do ensaio encontram-se na Figura 3-13.

Resumidamente o ensaio consistiu em secagem do corpo-de-prova em estufa a 100 ± 5 °C até constância de massa (A), isto é, diferença entre pesagens não maior que 0,5% do peso. Em seguida, o corpo-de-prova é submerso em água, sendo primeiramente com um terço da altura do corpo-de-prova com água, depois se adiciona água até dois terços da altura e finalmente mantém-se o corpo-de-prova submerso até constância de massa(B). Quando isso acontece procede-se à fervura do corpo-de-prova por 5 horas. Retira a amostra da água após atingir a temperatura ambiente, seca-se levemente a superfície e faz-se a medida do peso (C). Mede-se, a seguir, o peso submerso (D). Com base nos valores obtidos nas pesagens, de (A) a (D), calcula-se a quantidade de água absorvida e o índice de vazios existentes no concreto, ambos em termos percentuais.

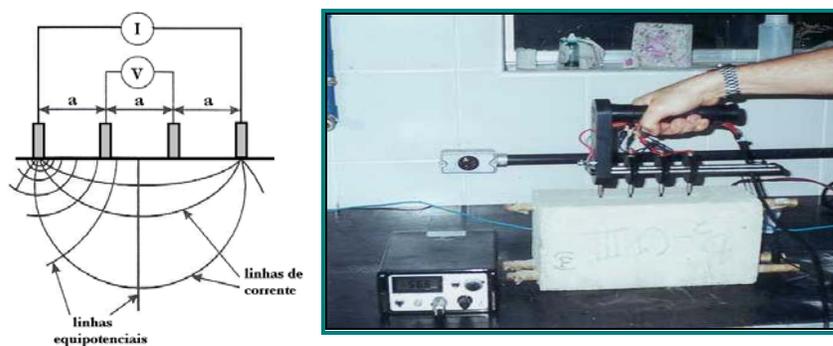


Figura 3-13 Fases da determinação da absorção de água e índice de vazios: secagem em estufa, saturação em água e fervura.

3.7.3.3. Resistividade elétrica

A resistividade elétrica controla o fluxo de íons que se difundem no concreto através da solução aquosa presente nos poros. A sua medida é um parâmetro fundamental e decisivo no controle da velocidade da reação.

Figura 3-14 Medida da resistividade utilizando o aparelho de Wenner.



Este ensaio foi realizado através da adaptação do método ASTM G57²⁸². Na Figura 3-14 pode-se visualizar a medida da resistividade elétrica através de aparelho construído com base no Método dos Quatro Eletrodos de Wenner.

²⁸² AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Standard Test Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method-G57-95a(2001)**. In: *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohoecken, PA, v. 03.02.

Capítulo 4

4. Resultados

Passa-se a descrever os resultados obtidos nos ensaios tanto no estado fresco quanto no estado endurecido.

Para facilitar a consulta aos resultados, estabeleceu-se a seguinte padronização: em **vermelho** os resultados do concreto de **referência**, sem adição; em **azul**, os do concreto com substituição de cimento por **metacaulim**; e, em **verde**, ao concreto com substituição de cimento por **sílica ativa**.

4.1. Concreto no Estado Fresco

4.1.1. Trabalhabilidade

Embora não exista um ensaio capaz de determinar a trabalhabilidade, ela é considerada uma propriedade essencial uma vez que está intimamente ligada à aplicação e adensamento desse concreto que resultará numa maior ou menor compacidade e conseqüentemente uma maior ou menor resistência mecânica.

Assim, do ponto de vista qualitativo, uma melhora significativa foi observada na trabalhabilidade dos concretos com adição mineral.

4.1.2. Coesão

Outra característica observada nos concretos com adição mineral, tanto metacaulim como a sílica ativa, foi um aumento na coesão e uma redução na exsudação.

4.1.3. Relação água/aglomerantes

Os concretos com adição mineral incorporaram mais água para a obtenção da consistência fixada de 80 ± 10 mm que os concretos de referência.

Conforme pode ser observado na Tabela 3-6, enquanto os concretos com metacaulim incorporaram, em média, 10% de água a mais que os concretos de referência, os concretos com sílica ativa incorporaram uma média de 5,5%, a mais.

4.1.4. Teor de Ar Incorporado

O teor de ar incorporado foi determinado em todos os concretos estudados no instante imediato após o término da mistura conforme descrito em 3.7.1.1. Os resultados encontram-se na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 Teor de ar incorporado nos concretos estudados.

Teor de ar incorporado (%)								
1:3			1:4			1:5		
RF	MC	SA	RF	MC	SA	RF	MC	SA
1,7	1,2	1,5	2,0	1,3	2,0	1,9	1,9	2,3

RF: Concreto de referência
MC: Concreto com metacaulim
SA: Concreto com sílica ativa

4.1.5. Massa Específica

A massa específica também foi determinada para todos os concretos, logo após o ensaio de teor de ar incorporado. Os valores obtidos constam da Tabela 4-2.

Tabela 4-2 Valores obtidos de massa específica dos concretos

Massa específica (kg/m ³)								
1:3			1:4			1:5		
RF	MC	SA	RF	MC	SA	RF	MC	SA
2.412	2.382	2.369	2.391	2.361	2.341	2.387	2.359	2.342

RF: Concreto de referência
MC: Concreto com metacaulim
SA: Concreto com sílica ativa

4.1.6. Consumo de aglomerantes

Na Tabela 4-3 encontram-se discriminados, em kg/m³, os consumos dos aglomerantes utilizados nos estudos; cimento CPV-ARI Plus RS, e as adições minerais, metacaulim e sílica ativa.

Tabela 4-3 Consumo de aglomerantes dos concretos estudados, em kg/m³.

	Consumo de aglomerantes (kg/m ³)								
	1:3			1:4			1:5		
	RF	MC	SA	RF	MC	SA	RF	MC	SA
Cimento	554	502	502	433	394	394	358	322	324
Adição	0	44	44	0	34	34	0	28	28
Total	554	546	546	433	428	428	358	350	352

RF: Concreto de referência

MC: Concreto com metacaulim

SA: Concreto com sílica ativa

4.2. Concreto no Estado Endurecido – Resistência Mecânica

4.2.1. Resistência à compressão axial

Os ensaios de resistência à compressão foram executados de acordo com a NBR 5739/94²⁷⁰. O resumo dos resultados obtidos para os traços de consistência plástica com abatimento do tronco de cone (slump) de 80 mm encontra-se na Tabela 4-4.

Tabela 4-4 *Resumo dos resultados de compressão axial, “slump” 80±1 mm.*

Traço		1 dia (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)	63 dias (MPa)	91 dias (MPa)	182 dias (MPa)
1:3	R	34,0	47,6	60,0	61,7	61,9	66,6
	M	27,6	58,0	68,8	72,1	76,4	78,2
	S	28,1	62,8	69,0	74,0	76,4	79,3
1:4	R	32,3	40,3	49,9	50,7	51,9	55,6
	M	21,6	50,5	56,7	59,6	62,2	65,0
	S	20,2	51,5	57,2	60,0	63,9	66,9
1:5	R	24,9	35,4	40,3	41,9	45,6	48,2
	M	23,9	38,2	42,8	52,4	55,3	61,5
	S	20,1	38,4	43,5	52,8	56,8	62,2

4.2.2. Resistência à tração por compressão diametral

A resistência à tração nos concretos apresenta valores baixos, bem menores que os de resistência à compressão, sendo a razão freqüente entre ambas da ordem de 0,07 a 0,15.

Essa característica do concreto o torna um material frágil que, segundo MEHTA; MONTEIRO²⁸³, deve-se à propagação de microfissuras existentes na estrutura interna do concreto que se unem, reduzindo a área disponível de suporte de carga e, concomitantemente, promovendo um acréscimo de tensão nas extremidades dessa nova fissura maior, levando à sua ampliação até à ruptura do concreto.

Os resultados dos ensaios constam da Tabela 4-5 e Tabela 4-6 e encontram-se acompanhados dos valores de $f_{ctk,min}$ e $f_{ctk,max}$ que correspondem aos limites mínimos e máximos da resistência característica à tração prevista para os concretos em estudo, estimados a partir dos valores de resistência à compressão obtidos, e, segundo as equações, abaixo, propostas pelo CEB-FIP Model Code 1990 (CEB-Comité Euro-International du Beton, FIP-Fédération Internationale de la Précontrainte).

²⁸³ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora PINI, 2000.

$$f_{ctk,min} = 0,95 \left(f_{ck} / f_{cko} \right)^{2/3} \qquad f_{ctk,max} = 1,85 \left(f_{ck} / f_{cko} \right)^{2/3}$$

Tabela 4-5 Resistência à tração por compressão diametral para os concretos com 7 e 28 dias de idade e slump 80±10 mm, e, limites propostos pelo CEB-FIP Model Code 90.

Traço		$f_{ctk,min}$	7 dias (MPa)	$f_{ctk,max}$	$f_{ctk,min}$	28 dias (MPa)	$f_{ctk,max}$
1:3	R	2,7	3,9	5,2	3,1	4,4	6,1
	M	3,1	4,1	6,0	3,5	4,7	6,9
	S	3,2	4,0	6,3	3,6	4,3	7,0
1:4	R	2,6	3,5	5,1	2,8	4,1	5,4
	M	2,8	4,1	5,4	3,0	4,2	5,9
	S	2,8	4,0	5,4	3,0	4,1	5,9
1:5	R	2,2	3,2	4,3	2,4	3,9	4,7
	M	2,3	3,8	4,5	2,5	4,0	4,9
	S	2,3	3,7	4,5	2,5	3,9	4,9

Tabela 4-6 Resistência à tração por compressão diametral para os concretos com 63 e 91 dias de idade e slump 80±10 mm, e, limites propostos pelo CEB-FIP Model Code 90.

Traço		$f_{ctk,min}$	63 dias (Mpa)	$f_{ctk,max}$	$f_{ctk,min}$	91 dias (MPa)	$f_{ctk,max}$
1:3	R	2,9	4,5	5,7	2,7	4,5	5,2
	M	3,0	4,9	5,9	3,2	5,5	6,2
	S	3,5	4,9	6,8	3,4	5,5	6,5
1:4	R	2,9	4,2	5,7	2,9	4,3	5,6
	M	2,8	4,3	5,4	2,9	4,7	5,6
	S	2,9	4,3	5,6	3,1	4,6	6,0
1:5	R	2,7	4,0	5,2	2,8	4,1	5,5
	M	2,9	4,1	5,7	2,9	4,5	5,7
	S	3,0	4,1	5,8	2,9	4,5	5,7

Tabela 4-7 Resistência à tração por compressão diametral para os concretos com 182 dias de idade e slump 80 ± 10 mm, e, limites propostos pelo CEB-FIP Model Code 90.

Traço		$f_{\text{ctk,min}}$	182 dias (MPa)	$f_{\text{ctk,max}}$
1:3	R	3,4	4,7	6,5
	M	3,9	5,7	7,6
	S	3,9	5,7	7,7
1:4	R	3,0	4,5	5,8
	M	3,5	4,8	6,8
	S	3,5	4,7	6,9
1:5	R	2,7	4,3	5,3
	M	3,4	4,6	6,5
	S	3,3	4,7	6,5

Os valores medidos de resistência à tração são influenciados por vários fatores tais como os métodos empregados para medida (isto é, tração direta, compressão diametral ou flexão), a qualidade do concreto (isto é, concreto de baixa, média ou alta resistência), as características dos agregados e até pela influência de alguns tipos de aditivos utilizados na confecção do concreto.

Observa-se, nas Tabelas 4-4 a 4-6 que os valores obtidos para resistência à tração dos concretos em estudo estão dentro dos limites previstos pelo Código Internacional [*fib*(CEB-FIP) 1990]. Observa-se, ainda, que os valores de resistência para os concretos de referência, sem adição mineral pozolânica, encontram-se, em todos os traços, abaixo daquelas obtidas para os concretos com adição, metacaulim ou sílica ativa.

4.2.3. Módulo de elasticidade

Dentre os diversos módulos de elasticidade do concreto existentes optou-se neste estudo pela determinação do módulo de elasticidade, estático e instantâneo, tangente à origem, também conhecido por módulo de elasticidade, estático e instantâneo, inicial. Este valor pode ser obtido de várias formas, no

entanto, adotou-se o carregamento tipo I descrito na NBR 8522/03²⁸⁴, da ABNT. Convenciona-se indicar este módulo de elasticidade por E_{ci} , geralmente expressando-o em GPa.

O módulo de elasticidade, determinado de acordo com a NBR 8522, tem seu valor final resultado da média dos valores obtidos para dois corpos-de-prova cilíndricos, de dimensões iguais a 10cm de diâmetro e 20 cm de altura, escolhidos aleatoriamente.

Para fins de uma análise prévia dos valores obtidos para módulo de elasticidade dos concretos estudados optou-se pela adoção de modelos de previsão. Há vários modelos de previsão sendo os mais utilizados aqueles que correlacionam o módulo de elasticidade com a resistência à compressão do concreto, e, segundo os diferentes códigos e normas, os modelos podem ser dos tipos indicados a seguir:

a) Texto da NB 1 da ABNT de 1978

- item 8.2.5:

$$E_{ci} = 6600 \cdot \sqrt{f_c}, \text{ em MPa, onde } f_c = f_{ck} + 3,5 \text{ MPa.}$$

b) Texto proposto para a NB 1 da ABNT de 2002

$$E_c = 4700 \cdot \sqrt{f_{ck}}, \text{ em MPa, sendo } E_c = 0,9 \cdot E_{ci}.$$

c) Texto do ACI 318, de 2002

- item 8.5:

$$E_{ci} = 57000 \cdot \sqrt{f_{ck}}, \text{ em psi.}$$

²⁸⁴ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Concreto – Determinação dos Módulos Estáticos de Elasticidade e de Deformação e da Curva Tensão-Deformação - NBR 8522**. Rio de Janeiro, 12/2003.

d) Texto do *fib* (CEB-FIP) Model Code 90

- item 2.1.4.2:

$$E_{ci} = \alpha_E \cdot 21500 \cdot \sqrt[3]{\frac{f_{ck} + 8}{10}}$$

onde α_E depende da natureza do agregado sendo igual a 1,0 para granito e gnaisse.

O ensaio procedeu-se como indicado em 3.7.2.

Os resultados obtidos para o módulo de elasticidade constam das Tabelas 4-8 a 4-11, onde também são encontrados valores de previsão de módulo de elasticidade calculados de acordo com os modelos apresentados nos itens “a” a “d”, à partir dos valores de resistências características à compressão (f_{ck}) obtidos neste estudo (admitindo por simplificação de cálculo que $f_{ck} = f_{c,j} - 5$ MPa).

Tabela 4-8 *Módulo de elasticidade para 7 dias, slump 80±10 mm, e modelos de previsão (itens “a” a “d” de 4.2.3).*

Traço	7 dias (Gpa)	NB1/78 (GPa)	NB1/02 (GPa)	ACI 318 (GPa)	<i>fib</i> (GPa)
1:3	R 37,6	47,9	36,0	32,7	28,6
	M 39,4	52,4	39,8	36,0	29,4
	S 39,8	54,3	41,4	37,5	29,8
1:4	R 33,1	44,4	33,2	30,0	28,0
	M 34,5	49,2	37,1	33,6	28,9
	S 34,2	49,2	37,1	33,6	28,9
1:5	R 27,9	42,0	31,1	28,2	27,5
	M 29,7	43,4	32,3	29,3	27,7
	S 29,4	43,5	32,4	29,3	27,8

Tabela 4-9 Módulo de elasticidade para 28 dias, slump 80±10 mm, e modelos de previsão (itens "a" a "d" de 4.2.3).

Traço	28 dias (GPa)	NB1/78 (GPa)	NB1/02 (GPa)	ACI 318 (GPa)	fib (Gpa)
1:3	R 40,8	53,2	40,5	36,7	29,6
	M 43,0	56,7	43,3	39,3	30,2
	S 41,6	56,8	43,4	39,3	30,2
1:4	R 35,7	48,9	36,9	33,4	28,8
	M 37,6	51,8	39,3	35,6	29,3
	S 37,5	52,1	39,5	35,8	29,4
1:5	R 29,8	44,4	33,2	30,0	28,0
	M 32,4	45,6	34,2	31,0	28,2
	S 32,2	46,0	34,4	31,2	28,3

Tabela 4-10 Módulo de elasticidade para 91 dias, slump 80±10 mm, e modelos de previsão (itens "a" a "d" de 4.2.3).

Traço	91 dias (Gpa)	NB1/78 (GPa)	NB1/02 (GPa)	ACI 318 (GPa)	fib (GPa)
1:3	R 41,7	54,0	41,1	37,2	29,7
	M 44,8	59,5	45,6	41,4	30,7
	S 42,9	59,5	45,6	41,4	30,7
1:4	R 38,6	49,8	37,6	34,1	29,0
	M 39,6	54,1	41,2	37,3	29,8
	S 39,2	54,8	41,7	37,8	29,9
1:5	R 30,8	46,9	35,3	32,0	28,4
	M 33,5	53,3	40,6	36,8	29,6
	S 33,2	53,5	40,7	36,9	29,7

Tabela 4-11 Módulo de elasticidade para 182 dias, slump 80±10 mm, e modelos de previsão (itens "a" a "d" de 4.2.3).

Traço	182 dias (Gpa)	NB1/78 (GPa)	NB1/02 (GPa)	ACI 318 (GPa)	fib (GPa)	
1:3	R	43,1	55,8	42,6	38,6	30,1
	M	46,7	62,0	47,6	43,2	31,1
	S	44,7	62,4	47,9	43,5	31,1
1:4	R	40,2	51,4	38,9	35,3	29,3
	M	41,9	57,2	43,7	39,6	30,3
	S	41,6	57,9	44,3	40,1	30,4
1:5	R	32,1	48,1	36,3	32,9	28,7
	M	34,8	55,8	42,6	38,6	30,0
	S	34,7	55,7	42,5	38,5	30,0

Embora os valores de previsão variem muito entre um modelo e outro pode-se notar que os resultados obtidos dos ensaios correspondem ao esperado com um comportamento bastante coerente onde concretos de traços mais ricos (1:3) apresentam um módulo de elasticidade maior que os dos concretos com traços mais pobres (1:5).

4.3. Concreto no Estado Endurecido – Durabilidade

4.3.1. Resistência à Penetração de Íons Cloreto

A determinação da resistência do concreto à penetração de íons cloreto é um fator bastante importante na determinação da durabilidade desse concreto.

No presente estudo, a determinação da resistência à penetração de íons cloreto foi feita seguindo o procedimento de ensaio do método ASTM C1202, resumido em 3.7.3.1, aos 28, 63 e 91 dias de idade. Os resultados constam da Tabela 4-12.

Tabela 4-12 Resistência à penetração de íons cloreto, para 28, 63 e 91 dias. Carga passante expressa em Coulombs. Classificação pela ASTM C 1202.

Traço		28 dias		63 dias		91 dias	
		Carga passante	Classificação	Carga passante	Classificação	Carga passante	Classificação
1:3	R	2072	moderada	1860	alta	1304	alta
	M	764	muito alta	721	muito alta	632	Muito alta
	S	328	muito alta	304	muito alta	260	Muito alta
1:4	R	2163	moderada	1897	alta	1522	alta
	M	943	muito alta	809	muito alta	705	Muito alta
	S	400	muito alta	355	muito alta	346	Muito alta
1:5	R	2283	moderada	2073	Moderada	1796	alta
	M	1002	alta	865	muito alta	736	Muito alta
	S	567	muito alta	528	muito alta	406	Muito alta

A ASTM C 1202 classifica os concretos quanto à resistência à penetração de íons cloreto de acordo com a carga passante, em Coulombs, de modo que entre **100 e 1000** Coulombs estão os concretos considerados como de **muito alta resistência**; entre **1000 e 2000** Coulombs, os de **alta resistência**, e, entre **2000 e 4000** Coulombs os de **moderada resistência** à penetração de íons cloreto.

4.3.2. Absorção de Água por Imersão e Índice de Vazios

A determinação da absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica foi realizada seguindo o procedimento de ensaio do método ASTM C 642, a 28 dias de idade. Os resultados constam da Tabela 4-13.

Tabela 4-13 Classificação dos concretos quanto à durabilidade relativamente à absorção de água e índice de vazios, aos 28 dias.

Traço		Absorção de água (%)	Índice de vazios (%)	Classificação do concreto
1:3	R	5,1	12,5	normal
	M	4,0	9,6	durável
	S	4,2	10,1	durável
1:4	R	5,7	13,7	normal
	M	4,4	10,5	durável
	S	4,5	10,8	durável
1:5	R	6,1	14,5	deficiente
	M	5,2	12,2	normal
	S	5,5	12,9	normal

4.3.3. Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica nos concretos foi determinada pelo método dos quatro eletrodos, segundo a ASTM G-57, a 28, 63 e 91 dias de idade. Os resultados constam da Tabela 4-14.

Tabela 4-14 Resistividade elétrica aos 28, 63 e 91 dias.

Traço	Resistividade			
	28 dias (kΩ.cm)	63 dias (kΩ.cm)	91 dias (kΩ.cm)	
1:3	R	30,7	36,5	37,8
	M	72,4	92,4	106,8
	S	172,1	171,9	174,2
1:4	R	30,5	34,8	34,3
	M	71,3	76,7	81,3
	S	130,8	131,0	141,0
1:5	R	26,7	31,5	44,7
	M	62,2	71,2	74,5
	S	113,5	118,5	117,2

O *fib* (CEB-FIP), no seu Boletim de Informação n. 192, de 1989, estabelece que para valores de resistividade superiores a 60 k Ω .cm a taxa de corrosão esperada pode ser considerada desprezível.

Observando os resultados apresentados na Tabela 4-14 nota-se que todos os concretos com adição de metacaulim atendem o requisito de alta resistividade e, portanto, são protetores das armaduras quando estas estão em ambientes agressivos. Assim, também sob esse aspecto, podem ser considerados concretos duráveis, enquanto os concretos sem adição de metacaulim não podem ser considerados duráveis do ponto de vista de sua resistividade elétrica (iônica).

Capítulo 5

5. Discussão dos Resultados

Para facilitar a consulta, a visualização e a análise, principalmente nas representações gráficas, conforme convencionado no Capítulo 4, os resultados expressos em **vermelho** referem-se aos concretos de **referência**, sem adição; em **azul**, aos concretos com substituição, em massa, de 8% do cimento por **metacaulim**; e, em **verde**, aos concretos com substituição, em massa, de 8% do cimento por **sílica ativa**.

Os concretos executados neste estudo, discriminados na Tabela 3-6, tiveram a sua consistência fixada em 80 ± 10 mm, medida pelo método do abatimento do tronco de cone. Por isso várias relações a/ag foram adotadas em razão das diferentes quantidades e materiais empregados por traço. Assim sendo, os resultados obtidos dos ensaios dos concretos endurecidos não poderiam ser analisados sem que fossem corrigidos.

Powers²⁸⁵ demonstrou que a resistência de um concreto (f_c) está diretamente ligado ao teor de hidratação (α) e à relação água/cimento (a/c) através da equação

$$f_c = a \cdot \left(\frac{0,6790 \cdot \alpha}{0,3175 \cdot \alpha + a/c} \right)^b, \quad [5.1]$$

onde a e b são constantes que dependem dos materiais.

Ainda, é sabido que concretos com maiores relações a/c possuem, no estado endurecido, maior permeabilidade e, portanto, menor resistência. Portanto, a avaliação dos resultados só tem significado se eles forem ajustados para a mesma relação a/c .

²⁸⁵ POWERS, C. **Properties of fresh concrete** John Wiley and Sons, Inc., New York, 1968.

Neste estudo, para o ajuste dos resultados à mesma relação a/c, fez-se uso do Diagrama de Dosagem proposto por MONTEIRO et al²⁸⁶ e apresentado a seguir.

5.1. Diagrama de Dosagem

O diagrama de dosagem consiste de representação gráfica constituída de quatro quadrantes, delimitados pelos eixos das ordenadas (eixo y) e abscissas (eixo x), num plano cartesiano, como é visto na Figura 5-1.

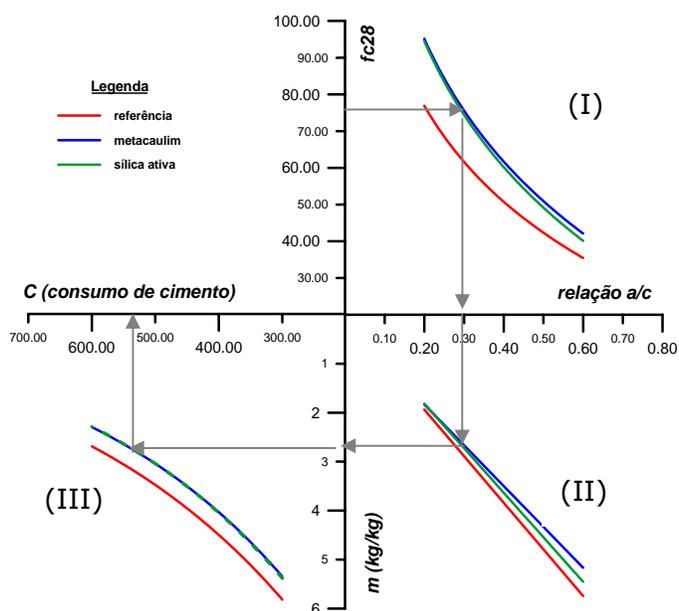


Figura 5-1 Modelo de diagrama de dosagem.

Primeiro quadrante (I)

No primeiro quadrante, compreendido entre as regiões positivas dos eixos x e y, encontra-se a curva que descreve o comportamento da propriedade em estudo indicada no eixo y (positivo). Quando, por exemplo, a propriedade é a resistência à compressão têm-se as curvas ajustadas à equação de Abrams que

²⁸⁶ MONTEIRO, P.J.M.; HELENE, P.R.L.; KANG, S.H. **Designing Concrete Mixtures for Strength, Elastic Modulus and Fracture Energy** *Materials and Structures*, v.26, n.162. 1993.

correlaciona a resistência à compressão (f_c) à relação água/cimento (a/c) para um determinado grau de hidratação através da equação [5.2].

$$f_c = \frac{A}{B^{a/c}}, \quad [5.2]$$

onde A e B são constantes específicas do concreto.

Segundo quadrante (II)

No segundo quadrante, independentemente da propriedade estudada no primeiro quadrante, encontram-se as curvas representativas da Lei de Lyse, resumida pela Equação [5.3], e que correlaciona a relação água/cimento (a/c) à relação cimento/agregados em massa de materiais secos (m).

$$m = k_1 + k_2 \cdot \frac{a}{c}, \quad [5.3]$$

onde k_1 e k_2 são constantes específicas do concreto.

Terceiro quadrante (III)

Também independente da propriedade em estudo no primeiro quadrante, o terceiro quadrante apresenta as curvas de consumo de cimento através da Lei de Molinari, apresentada na equação [5.4], que correlaciona o consumo de cimento (C), em kg/m^3 , à relação cimento/agregados em massa de materiais secos (m).

$$C = \frac{1000}{k_3 + k_4 \cdot m}, \quad [5.4]$$

onde k_3 e k_4 são constantes específicas do concreto.

O diagrama de dosagem permite a avaliação comparativa das propriedades de diferentes concretos, que tenham sido obtidos com o mesmo slump, mesmo que seus traços apresentem diferentes relações a/c . Para isso constroem-se as respectivas curvas e analisam-se os valores nos pontos desejados. Procedendo-se dessa maneira evita-se o erro comum da avaliação de diferentes concretos, simplesmente pelos resultados dos ensaios a x dias, sem considerar os efeitos das diferentes relações a/c .

5.2. Concreto no Estado Fresco

A elevada área de superfície específica dos materiais pozolânicos utilizados neste estudo, sendo 21.100 m² por quilo de sílica ativa e 15.210 m² por quilo de metacaulim, promoveram um aumento no consumo de água por parte dos concretos com adição modificando as características do concreto no estado fresco.

5.2.1. Trabalhabilidade

Uma das primeiras propriedades do concreto, no estado fresco, a sofrer alterações com o uso de adições minerais é a trabalhabilidade.

A ASTM C 125-03²⁸⁷ define trabalhabilidade como sendo a propriedade que determina o esforço necessário para manipular uma quantidade de concreto recém misturado com uma perda mínima de homogeneidade. Em outras palavras, o ACI 116-00²⁸⁸ define a trabalhabilidade como sendo a propriedade do concreto ou da argamassa recém misturados que determina a facilidade e a homogeneidade com a qual podem ser misturados, lançados, adensados e acabados. Embora as duas definições pareçam conflitantes, pois enquanto uma fala em esforço necessário a outra se refere à facilidade de manuseio, percebe-se que se trata de um conceito bastante qualitativo, mas que, na prática, possui grande importância.

Entre os concretos estudados observou-se uma melhora na trabalhabilidade dos concretos com adição mineral, quando comparados ao concreto de referência. Essa melhora pode ser explicada pela inclusão de um material muito fino e em quantidade adequada tanto por parte da sílica ativa como do metacaulim. Mas também pode ser justificada pela ação de mecanismos intrínsecos a cada uma das adições. No caso da sílica, por exemplo, o formato esférico de suas partículas promove o *efeito rolamento*²⁸⁹ facilitando assim a movimentação dos agregados dentro da pasta. A presença da água

²⁸⁷ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates C 125-03** *Annual Book of ASTM Standards*, v. 04.02, 2003.

²⁸⁸ AMERICAN CONCRETE INSTITUTE **Cement and Concrete Terminology ACI 116-00**. Farmington Hills, Michigan, USA.

²⁸⁹ NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto** Editora PINI, 2a. ed., mar/1997.

entre as partículas de sílica e de cimento proporciona um efeito “lubrificante” melhorando a trabalhabilidade.

Já o efeito provocado pelo metacaulim é, possivelmente, outro que não o rolamento, dado o formato em camadas superpostas de sua microestrutura herdada da sua matéria prima, a argila caulínica, que, conforme 2.3.2, apresenta estrutura lamelar estratificada²⁹⁰.

Assim o que se observa, conforme Figura 5-2, é um *efeito deslizamento* onde as minúsculas placas deslizam umas sobre as outras. Isso porque²⁹¹, tanto no metacaulim como em outros materiais com estruturas lamelares, embora exista uma forte ligação ao longo das camadas, elas estão fracamente ligadas entre si. Assim, tensões de cisalhamento adequadamente alinhadas provocam o escorregamento entre essas camadas.

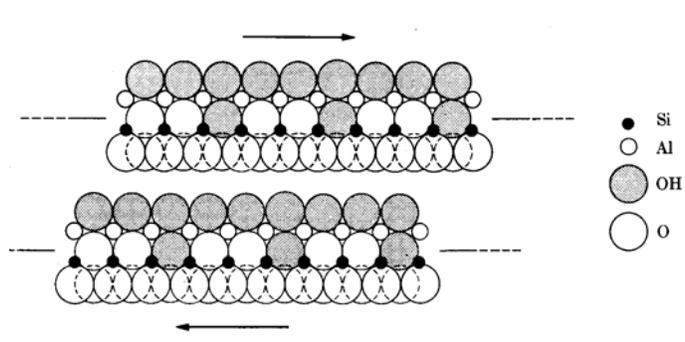


Figura 5-2 Deslizamento observado entre as camadas da estrutura lamelar da caulinita, segundo VAN VLACK²⁹¹, similar ao que ocorre com o metacaulim.

A adsorção de água na superfície das camadas dos cristais acentua o escorregamento, pois funciona como “lubrificante” no sentido de facilitar o deslizamento de uma placa sobre a outra. Tal adsorção é possível em razão da polarização da estrutura interna da camada.

²⁹⁰ ZAMPIERI, V.A. **Mineralogia e Mecanismos de Ativação e Reação das Pozolanas de Argilas Calcinadas**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

²⁹¹ VAN VLACK, L.H. **Princípio de Ciência dos Materiais** Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1970.

Por fim, segundo a definição do ACI 116-00²⁹², o concreto que apresentou melhor trabalhabilidade foi aquele com metacaulim, pois apresentou maior facilidade de manuseio mantendo a homogeneidade em todo o processo de moldagem que inclui, certamente, mistura, lançamento, adensamento e acabamento. O concreto com sílica, apesar da trabalhabilidade melhorada em relação ao concreto de referência, se apresentou muito coeso, o que modificou a tixotropia do material exigindo maior energia no seu manuseio.

5.2.2. Coesão

A coesão do concreto no estado fresco pode ser controlada através do ajuste do teor de argamassa, como ensinam HELENE; TERZIAN²⁹³ e apresentado em 3.4.1. No entanto, para um mesmo teor de argamassa, os concretos com adição mineral se mostraram mais coesos.

O concreto com substituição de cimento por sílica ativa foi o que apresentou maior coesão de forma que se manteve aderido às pás da betoneira e exigiu muita energia para sua manipulação.

Embora o concreto com substituição de cimento por metacaulim também tenha apresentado uma coesão maior que o concreto de referência, não se observou comportamento similar ao do concreto com sílica.

Essa maior coesão, observada nos concretos com adição, talvez possa ser explicada, por um lado, através do efeito "filler" onde as partículas muito finas do metacaulim e da sílica ativa preenchem os espaços entre os grãos do cimento.

Por outro lado, sob uma visão microscópica, talvez possa ser explicada, a exemplo da trabalhabilidade, através da forma das partículas de cada uma das adições minerais. Poder-se-ia sugerir, por exemplo, que a forma esférica das partículas de sílica ativa adsorvem moléculas de água em toda a sua superfície e pontes de hidrogênio são formadas entre as diversas partículas de sílica e as de cimento, criando uma estrutura tridimensional coesa. Então, assim sendo, a

²⁹² AMERICAN CONCRETE INSTITUTE **Cement and Concrete Terminology ACI 116-00**. Farmington Hills, Michigan, USA.

²⁹³ HELENE, P.; TERZIAN, P. **Manual de Dosagem e Controle do Concreto**. Editora PINI, São Paulo, 1993.

dificuldade em se afastar as partículas entre si ocorreria em todas as direções que, na macroestrutura, corresponderia à elevada coesão observada.

No caso do metacaulim, face à sua estrutura lamelar estratificada, o agente responsável pela coesão seriam forças de “Van der Waals” que agem entre as placas dificultando o afastamento delas entre si numa direção normal aos seus planos²⁹⁴. Porém, numa direção paralela ao plano das placas ocorre o deslizamento conforme visto em 5.2.1. Disso resulta, do ponto de vista macroscópica, uma coesão menor que a da sílica ativa.

5.2.3. Teor de Ar Incorporado

Como pode ser observado, os concretos com adição apresentaram teores mais baixos de ar incorporado que o concreto de referência. Isso poderia ser explicado, principalmente, pelo fato de que as adições minerais, enquanto não se iniciam as reações pozolânicas, atuam como efeito “filler”, ou seja, como partículas inertes e não como aglomerantes, e, por terem uma finura muito maior que o cimento, tendem a preencher os espaços existentes que seriam ocupados pelo ar.

Ainda, pode-se perceber que os concretos onde o cimento foi substituído por metacaulim apresentaram menores teores de ar incorporado comparativamente aos demais, conforme Figura 5-3. Esse fato também poderia ser justificado pelo formato lamelar das partículas que talvez permita um preenchimento mais efetivo dos poros.

²⁹⁴ VAN VLACK, L.H. **Princípio de Ciência dos Materiais** Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1970.

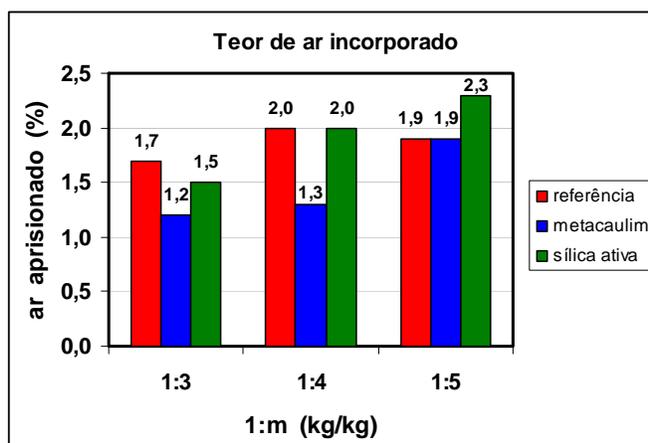


Figura 5-3 Teores de ar aprisionado determinados para os concretos estudados.

5.2.4. Massa Específica

Pode-se observar claramente, através da Figura 5-4, que as massas específicas dos concretos com adição são menores dos que as dos concretos de referência, apesar do efeito "filler", mostrado em 5.2.3, que levaria à uma maior massa específica pela maior compactidade, e do aumento da coesão pelo uso de adições minerais, conforme 5.2.2. Isso se justifica pelo fato de que as adições minerais, metacaulim e sílica ativa, possuem massas específicas, 2650 kg/m^3 e 2220 kg/m^3 , respectivamente, muito menores que as do cimento, 3030 kg/m^3 .

Em assim sendo era de se esperar um resultado de massa específica maior para o concreto com metacaulim comparativamente ao concreto com sílica, o que não acontece. No entanto ocorre que o metacaulim, com massa específica maior que a sílica, absorve mais água, conforme Tabela 3-6, compensando a diferença. A absorção de maior quantidade de água se deve, talvez, à forma lamelar das suas partículas.

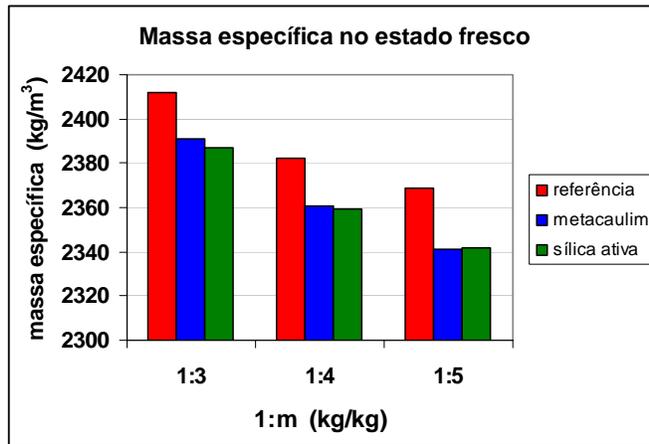


Figura 5-4 *Massas específicas dos concretos estudados.*

5.3. Concreto no Estado Endurecido – Resistência Mecânica

5.3.1. Resistência à Compressão Axial

A partir dos resultados de resistência à compressão axial apresentados na Tabela 4-4, construiu-se, conforme 5.1, os diagramas de dosagens apresentados a seguir.

Na Figura 5-5 apresenta-se o diagrama de dosagem do concreto de referência com as curvas relativas aos ensaios de resistência à compressão axial, nas idades de 1, 7, 28, 63, 91 e 182 dias.

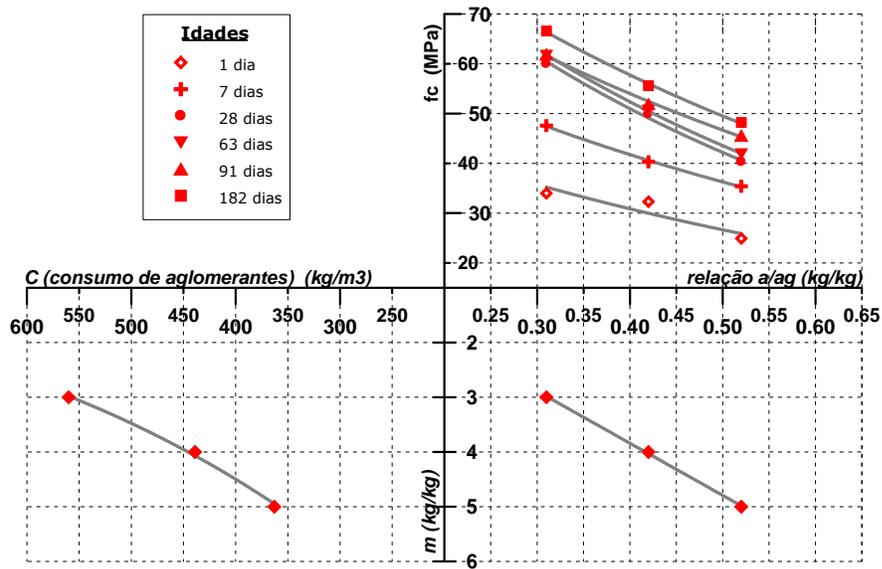


Figura 5-5 Diagrama de dosagem, com as curvas de resistência à compressão axial, para o concreto de referência, sem adição, nas idades de 1, 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80 ± 10 mm.

Através do diagrama de dosagem apresentado na Figura 5-5 pode-se avaliar a evolução das resistências à compressão do concreto de referência, com o tempo, e, ainda, prever a resistência para uma relação a/c não abordada no estudo, dentro do intervalo estudado. Esta previsão é feita com a obtenção das equações que regem os comportamentos de cada curva. Isto é possível porque para resistência à compressão em concretos é válida a Lei de Abrams, dada pela equação [5.2].

Assim, a partir dos resultados dos ensaios de compressão que constam da Tabela 4-4 e das relações água/aglomerantes que constam da Tabela 3-6, procedeu-se à uma análise de regressão com base na equação de Abrams, equação [5.2], e chegou-se às equações que constam da Tabela 5-1 que descrevem o comportamento de cada curva.

Tabela 5-1 Equações de resistência à compressão, de acordo com a Lei de Abrams, para o concreto de referência, nas idades ensaiadas.

1 dia	7 dias	28 dias	63 dias	91 dias
$f_{c,1dia} = \frac{55}{4,3^{a/c}}$	$f_{c,7dias} = \frac{73}{4,1^{a/c}}$	$f_{c,28dias} = \frac{108}{6,6^{a/c}}$	$f_{c,63dias} = \frac{109}{6,3^{a/c}}$	$f_{c,91dias} = \frac{97}{4,3^{a/c}}$

Da mesma forma, com o uso de ferramentas estatísticas de análise de regressão, e tomando-se os valores de relação água/aglomerantes que constam da Tabela 3-6, as respectivas relações cimento/agregados em massa de materiais secos estudadas (1:3, 1:4 e 1:5), e, bem como os respectivos consumos de cimento que constam da Tabela 4-3, pode-se obter as equações para o segundo e terceiro quadrantes onde são válidas as Leis de Lyse e Molinari, respectivamente. Tais equações, para o concreto de referência, encontram-se na Tabela 5-2.

Tabela 5-2 Equações para as Leis de Lyse e Molinari para o concreto de referência, sem adição.

Lei de Lyse	Lei de Molinari
$m = 0,035 + 9,52 \cdot a / c$	$C = \frac{1000}{0,33 + 0,48 \cdot m}$

Fazendo-se uso das equações mostradas na Tabela 5-1 e Tabela 5-2 pode-se construir traços para concretos sem adição levando-se em conta um ou mais dos seguintes fatores:

- Resistência esperada para uma idade x;
- Relação a/c que se pretende utilizar;
- Relação cimento/agregados em massa de materiais secos mais adequada ao problema;
- O consumo de cimento/aglomerantes que se deseja.

Do ponto de vista da evolução das resistências o que se observa na Figura 5-5 nada mais é do que o comportamento de um concreto obtido com cimento de alta resistência inicial. Observa-se que a curva de 1 dia já se apresenta bem afastada, para cima, do eixo das abscissas seguida de um largo intervalo até a curva de 7 dias demonstrando um grande ganho de resistência

nas primeiras idades. O intervalo entre as curvas de 7 e 28 dias é menor, porém ainda bastante expressivo. No entanto, já a partir de 28 dias o ganho relativo de resistência passa a ser gradativamente menor chegando a quase desprezível. Isto se deve ao fato de, até 28 dias, já terem ocorrido a maior parte das reações de hidratação do cimento.

As mesmas considerações feitas para o diagrama do concreto de referência, relativamente às equações segundo as leis de Abrams, Lyse e de Molinari, podem ser adotadas para os concretos com substituição de cimento por adições minerais.

Na Figura 5-6 apresenta-se o diagrama de dosagem para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por metacaulim.

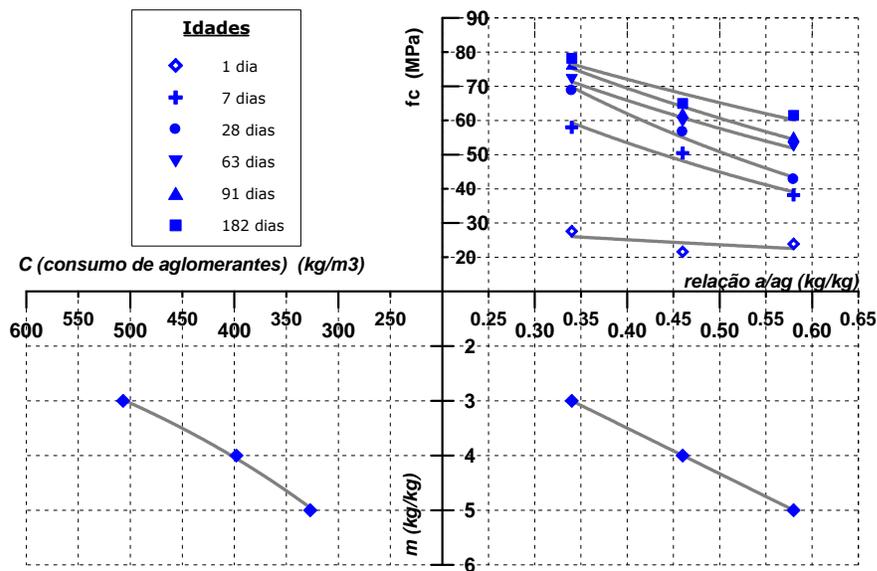


Figura 5-6 Diagrama de dosagem, com as curvas de resistência à compressão axial, para o concreto com substituição de 8% de cimento por metacaulim, nas idades de 1, 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm.

As equações que descrevem os comportamentos das curvas de resistência à compressão, para o concreto com substituição de 8% do cimento, em massa, por metacaulim, foram obtidas através de análise de regressão aplicada aos resultados dos ensaios. Essas equações encontram-se agrupadas na Tabela 5-3.

Tabela 5-3 Equações de resistência à compressão, de acordo com a Lei de Abrams, para o concreto com substituição de 8% do cimento, em massa, por metacaulim, nas idades ensaiadas.

1 dia	7 dias	28 dias	63 dias	91 dias
$f_{c,1dia} = \frac{41}{3,7^{a/ag}}$	$f_{c,7dias} = \frac{107}{5,6^{a/ag}}$	$f_{c,28dias} = \frac{137}{7,2^{a/ag}}$	$f_{c,63dias} = \frac{97}{2,5^{a/ag}}$	$f_{c,91dias} = \frac{104}{2,6^{a/ag}}$

As equações de Lyse e Molinari, também obtidas através de análise de regressão para o concreto com substituição de 8%, em massa, de cimento por metacaulim encontram-se na Tabela 5-4.

Tabela 5-4 Equações para as Leis de Lyse e Molinari para o concreto com 8% de substituição de cimento por metacaulim.

Lei de Lyse	Lei de Molinari
$m = 0,167 + 8,33 \cdot a/c$	$C = \frac{1000}{0,35 + 0,54 \cdot m}$

A seguir apresenta-se o diagrama de dosagem para o concreto com sílica ativa com base nos resultados de resistência à compressão da Tabela 4-4.

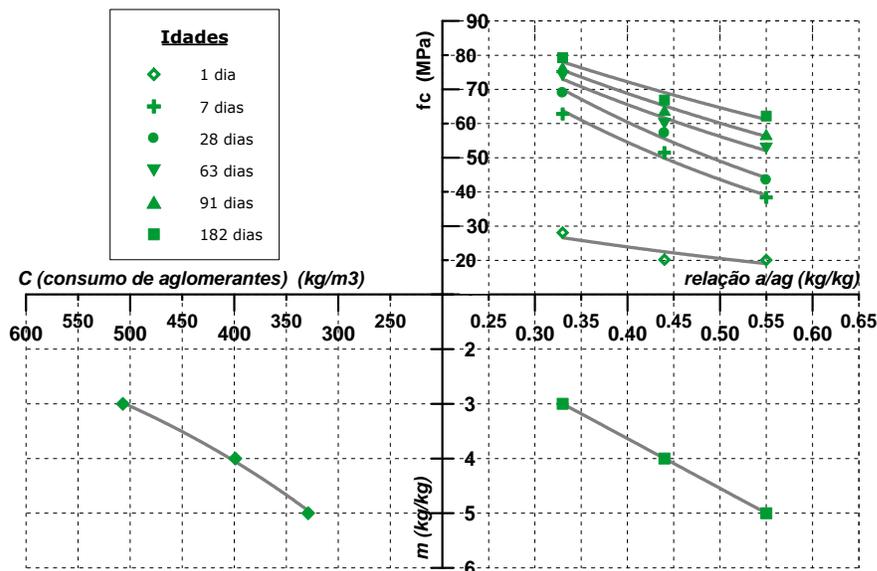


Figura 5-7 Diagrama de dosagem, com as curvas de resistência à compressão axial, para o concreto com substituição de 8% de cimento por sílica ativa, nas idades de 1, 7, 28, 63 e 91 dias. Slump 80±10 mm.

Da mesma forma que anteriormente, a partir do diagrama de dosagens da Figura 5-7, determinou-se as equações das curvas de resistência à compressão para os concretos com substituição de 8%, em massa, de cimento por sílica ativa, que, na forma da Lei de Abrams (equação [5.2]), encontram-se na Tabela 5-5.

Tabela 5-5 Equações de resistência à compressão, de acordo com a Lei de Abrams, para o concreto com substituição de 8% do cimento, em massa, por sílica ativa, nas idades ensaiadas.

1 dia	7 dias	28 dias	63 dias	91 dias
$f_{c,1dia} = \frac{49}{4,4^{a/c}}$	$f_{c,7dias} = \frac{132}{9,3^{a/c}}$	$f_{c,28dias} = \frac{140}{8,2^{a/c}}$	$f_{c,63dias} = \frac{104}{3,1^{a/c}}$	$f_{c,91dias} = \frac{105}{2,9^{a/c}}$

As equações de Lyse e Molinari para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por sílica ativa, encontra-se na Tabela 5-6.

Tabela 5-6 Equações para as Leis de Lyse e Molinari para o concreto com 8% de substituição de cimento por sílica ativa.

Lei de Lyse	Lei de Molinari
$m = 9,09 \cdot a / c$	$C = \frac{1000}{0,37 + 0,53 \cdot m}$

Por se tratar também de uma adição pozolânica, a sílica ativa, de um modo geral, tem o mesmo comportamento que o metacaulim como pode ser observado visualmente na Figura 5-6 e Figura 5-7.

Um modo mais eficiente de se observar o comportamento dos concretos com adição comparativamente ao concreto de referência é através do cálculo da resistência relativa, cujos resultados se encontram na Tabela 5-7.

A visualização gráfica dos valores calculados de resistência relativa amplia o potencial de análise do comportamento dos concretos com metacaulim e sílica conforme se passa a analisar.

Tabela 5-7 Resistência relativa à compressão para as idades de 1, 7, 28, 63, 91 e 182 dias dos concretos com metacaulim e com sílica ativa.

		1 dia	7 dias	28 dias	63 dias	91 dias	182 dias
1:3	MC/RF	0,81	1,22	1,15	1,17	1,23	1,17
	SA/RF	0,83	1,32	1,15	1,20	1,23	1,19
1:4	MC/RF	0,67	1,25	1,14	1,18	1,20	1,17
	SA/RF	0,63	1,28	1,15	1,18	1,23	1,20
1:5	MC/RF	0,96	1,08	1,06	1,25	1,21	1,28
	SA/RF	0,81	1,08	1,08	1,26	1,25	1,29

Tomando a visualização gráfica dos concretos com traço 1:4, Figura 5-8, com curva característica similar aos dos concretos com traços 1:3 e 1:5 estudados, observa-se primeiramente, que os concretos com adições apresentam resistência à compressão menor que o concreto de referência nas primeiras idades, até 7 dias.

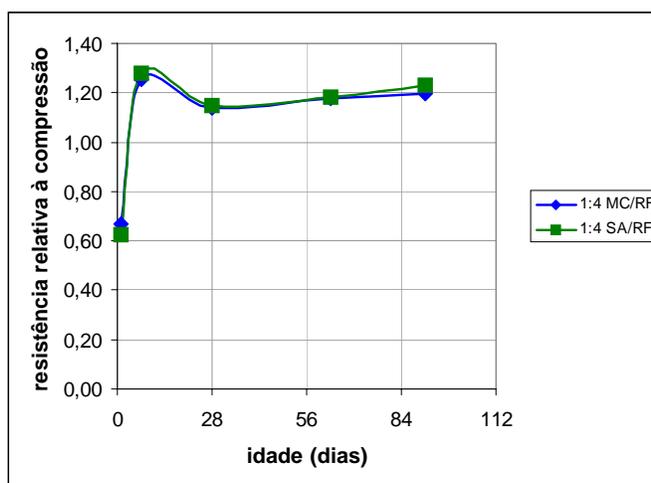


Figura 5-8 Visualização gráfica da resistência relativa para os concretos com metacaulim e com sílica ativa, comparativamente ao de referência, para as idades de 1, 7, 28, 63 e 91 dias. Traço 1:4.

Várias conjecturas tem sido apresentadas como justificativa para esse comportamento, entre as quais pode-se citar:

As adições minerais pozolânicas dependem, principalmente, da presença de água e do hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 para que ocorram as reações químicas também denominadas reações pozolânicas. Quando as adições pozolânicas são

incorporadas ao concreto essas reações pozolânicas se processam fazendo uso da água e do hidróxido de cálcio, presente nos poros, resultante da hidratação do cimento. No entanto, com um dia de idade, mesmo tendo sido utilizado cimento de alta resistência inicial, com reações de hidratação mais aceleradas, ainda não se tem hidróxido de cálcio suficiente para o início dessas reações. Assim, para efeito de resistência, no primeiro dia, as adições pozolânicas podem ser consideradas como adições inertes do ponto de vista aglomerante, e com isso o que realmente ocorre é uma redução na quantidade total de aglomerantes, quando se compara o concreto com adições ao concreto de referência, que se traduz numa redução da resistência inicial.

No entanto, embora a pozolana nos primeiros dias seja considerado material inerte do ponto de vista aglomerante, a redução na resistência inicial, do concreto com adições comparativamente ao concreto de referência, não é diretamente proporcional à redução de aglomerantes porque a adição mineral se comporta como “filler” e assim preenche vazios contribuindo para uma estrutura mais densa promove assim um ganho de resistência à compressão inicial.

Do ponto de vista microscópico, conforme YANEB et al²⁹⁵, a baixa resistência inicial dos cimentos contendo adições pozolânicas se deve ao fato de que os produtos da reação entre os grãos de pozolana e a solução supersaturada de Ca(OH)_2 aparecem como cristais em forma de agulha que não crescem, continuamente, em tamanho e têm poucos e fracos pontos de contato.

Outra causa que contribui para a menor resistência inicial, ainda segundo YANEB et al, é que as adições pozolânicas aceleram a hidratação dos silicatos do clínquer o que provoca a formação de muitos filamentos curtos com poucos pontos de contato entre eles. Mais tarde esses elementos se embarçam formando uma estrutura densa e a pasta de cimento, então, aumenta em resistência.

A partir da curva para 7 dias de idade, que constam da Figura 5-6 e da Figura 5-7, e mais claramente através da Tomando a visualização gráfica dos concretos com traço 1:4, Figura 5-8, com curva característica similar aos dos concretos com traços 1:3 e 1:5 estudados, observa-se primeiramente, que os

²⁹⁵ YANEB, I.; RADENKOVA-YANEVA, M.; LAZAROV, I.; TCHULEVA, E. **Structure of the Products of Hydration of Cement with Shale Ash** In: 7th. *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, pp.42-47.

concretos com adições apresentam resistência à compressão menor que o concreto de referência nas primeiras idades, até 7 dias.

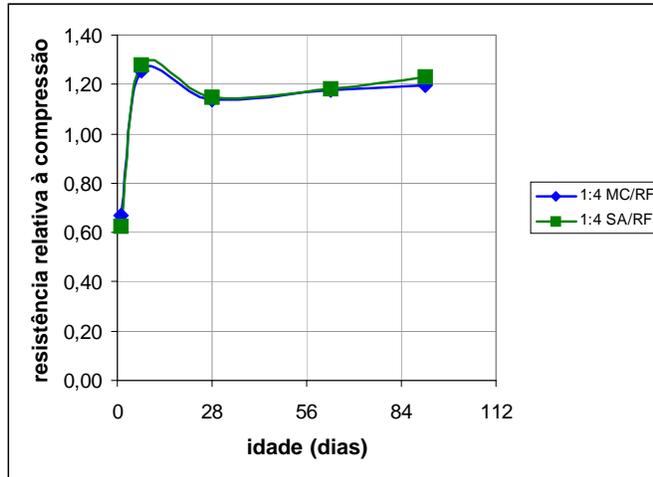


Figura 5-8, o que se observa é um aumento representativo na resistência à compressão dos concretos com metacaulim e com sílica ativa. As reações pozolânicas já estão ocorrendo de modo que a adição mineral pozolânica começa a atuar como aglomerante.

Então, no intervalo entre 7 e 28 dias, como se pode notar claramente na Tomando a visualização gráfica dos concretos com traço 1:4, Figura 5-8, com curva característica similar aos dos concretos com traços 1:3 e 1:5 estudados, observa-se primeiramente, que os concretos com adições apresentam resistência à compressão menor que o concreto de referência nas primeiras idades, até 7 dias.

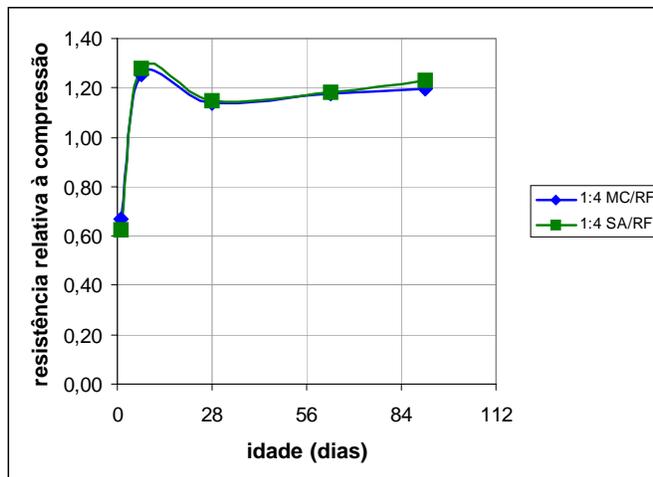


Figura 5-8, ocorre o máximo de reação pozolânica, representado por um pico na curva de evolução das resistências relativas, que segundo WILD; KHATIB²⁹⁶ ocorrem por volta dos 14 dias onde se nota um máximo de reação pozolânica e concomitantemente um máximo na resistência relativa.

Após 28 dias, como no concreto de referência, boa parte das reações de hidratação do cimento já ocorreu, bem como a maior parte das reações pozolânicas. Observam-se ainda intervalos significativos entre as curvas de 28, 63 e 91 dias, que correspondem à continuidade das reações pozolânicas que, embora num nível mais baixo, continuam acontecendo e constituem o diferencial relativamente ao concreto de referência, onde então se observa uma média entre 15% a 20% de acréscimo de resistência nos concretos com adição relativamente ao concreto de referência.

ZAMPIERI²⁹⁷ ao avaliar pastas de cimento com metacaulinita observou um crescimento de resistência à compressão, relativamente ao concreto de referência, da ordem de 13% para substituições de até 30%. Para valores maiores de substituição observou uma queda de resistência talvez por não haver, por parte do cimento, liberação de hidróxido de cálcio suficiente para a continuidade das reações.

MEDEIROS et al²⁹⁸ chegaram a valores entre 20% e 30% de resistência relativa em concretos com 10% de substituição de cimento por metacaulim e por sílica ativa.

5.3.2. Resistência à Tração por Compressão Diametral

As Figuras 5-8 a 5-11 correspondem ao primeiro quadrante do diagrama de dosagem para resistência à tração por compressão diametral, de cada família estudada, e foram construídas com os resultados que constam das Tabelas 4-5 a 4-7. Ao se substituir esses primeiros quadrantes nos respectivos diagramas das Figuras 5-5 a 5-7, pode-se obter todas as demais informações dos concretos que apresentaram tais resultados.

²⁹⁶ WILD, S.; KHATIB, J.M. **Portlandite Consumption in Metakaolin Cement Pastes and Mortars** Cement and Concrete Research Vol.27, no. 1, pp.137-146 1997.

²⁹⁷ ZAMPIERI, doutorado.

²⁹⁸ MEDEIROS, M.H.F.; HELENE, P.R.L.; GALLO, G. **Metacaulim x Sílica Ativa: Análise de Rendimento** In: 46°. Congresso Brasileiro do Concreto, Florianópolis (SC), CBC 0387, p. II-1261-75, 2004.

A Figura 5-9 corresponde aos resultados do concreto de referência, sem adição pozolânica.

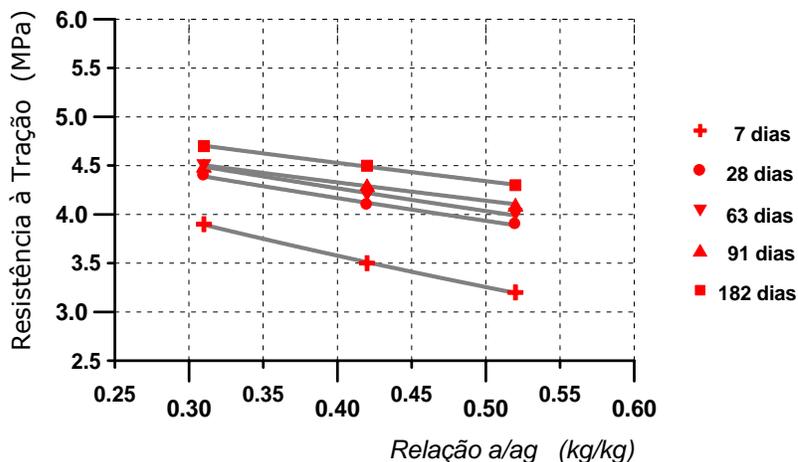


Figura 5-9 Resultados de resistência à tração por compressão diametral, para o concreto de referência, sem adição, nas idades de 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80 ± 10 mm.

Observa-se que aos 7 dias já se tem, pelo menos, 80% da resistência à tração de 91 dias. Isso porque o cimento CPV-ARI, utilizado nos estudos, desenvolve muito rapidamente as suas reações de hidratação. Nota-se ainda que, para o concreto de referência, os valores de resistência à tração nas idades de 28 e 63 dias variaram muito pouco sendo considerados iguais. Uma pequena mudança nos valores foi observada para 91 e 182 dias.

O desenvolvimento da resistência à tração nem sempre segue a mesma razão de crescimento da resistência à compressão. A diferente velocidade de aumento de resistência entre compressão e tração, se deve não só ao fator cura do concreto, mas também a fatores relacionados à mistura do concreto, tais como tipo de agregado e uso de aditivos, e a fatores internos, tais como microfissuração.

Na Figura 5-10 observa-se os resultados de resistência à tração por compressão diametral dos concretos com substituição de 8% de cimento, em massa, por metacaulim.

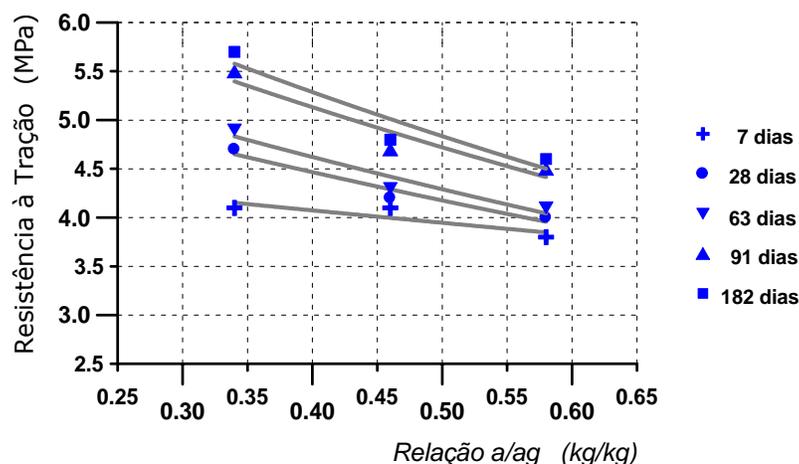


Figura 5-10 Resultados de resistência à tração por compressão diametral, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por **metacaulim**; nas idades de 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80 ± 10 mm.

Nota-se que o concreto com metacaulim atinge boa parcela da sua resistência à tração aos sete dias. No entanto, ao contrário do concreto de referência, a resistência à tração continua a se desenvolver significativamente com o tempo. Isso se deve ao fato de que as reações pozolânicas estão ocorrendo. À medida que o cimento do concreto se hidrata ocorre a liberação de hidróxido de cálcio que é aproveitado pelo metacaulim, que, juntamente com a água presente nos poros, forma um novo composto aglomerante, um CSH de estrutura menos densa²⁹⁹, aumentando as ligações internas do concreto e, conseqüentemente, aumentando a resistência à fissuração por tração.

Ainda, as adições pozolânicas promovem reações químicas que reduzem o tamanho e a concentração de cristais de hidróxido de cálcio, na zona de transição, um dos principais pontos da fragilidade do concreto à tração, segundo MEHTA; MONTEIRO³⁰⁰.

Além disso, o refinamento dos poros que ocorre quando se faz uso de metacaulim, segundo KHATIB; WILD³⁰¹, reduz a concentração de tensões no

²⁹⁹ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora PINI, 2000.

³⁰⁰ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora PINI, 2000.

³⁰¹ KHATIB, J.M.; WILD, S. **Pore Size Distribution of Metakaolin Paste** *Cement and Concrete Research* Vol.26 n.10 p.1545-1553 1996.

entorno dos poros diminuindo o efeito de Griffith³⁰² de propagação das fissuras, uma das justificativas de fratura em materiais frágeis.

Na Figura 5-11 observa-se o desenvolvimento da resistência à tração por compressão diametral em concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por sílica ativa.

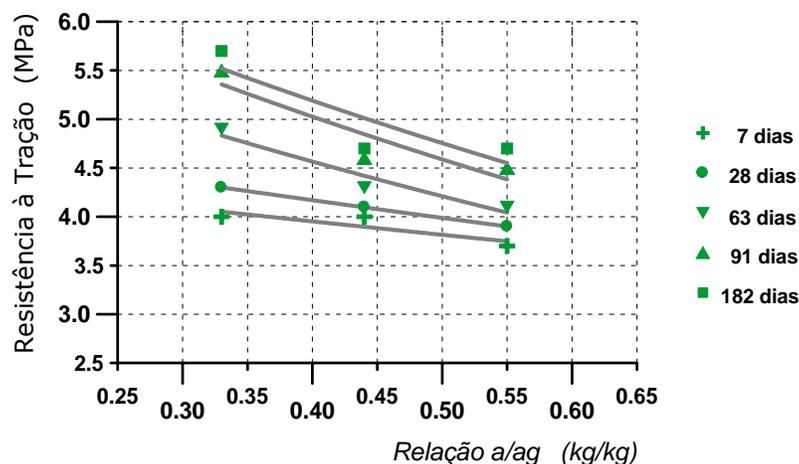


Figura 5-11 Resultados de resistência à tração por compressão diametral, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por sílica ativa; nas idades de 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80 ± 10 mm.

O comportamento observado é similar, inclusive em termos quantitativos, ao apresentado pelo concreto com substituição de cimento por metacaulim. Isso já era esperado em função da natureza também pozolânica da sílica ativa.

Na Figura 5-12 faz-se uma comparação das resistências à tração por compressão diametral para os três concretos estudados, aos 28 dias de idade. Observa-se claramente o ganho de resistência à tração pelos concretos com adição pozolânica comparativamente ao concreto de referência.

Conforme já explanado anteriormente, quando da análise da resistência à tração por compressão diametral em concretos com metacaulim, a presença de adição mineral pozolânica, através de reações químicas com a água e o hidróxido de cálcio, promove um aumento das ligações internas do concreto e

³⁰² MEYERS, M.A. **Mechanical behavior of materials** Prentice Hall, 1999.

reduz o tamanho e a quantidade de CH (Hidróxido de Cálcio) na zona de transição, principais pontos de fragilidade.

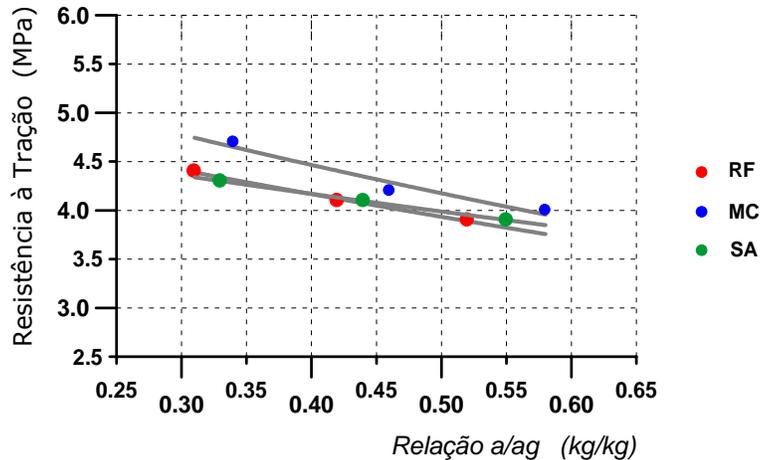


Figura 5-12 Diagrama de dosagem, com os resultados de resistência à tração por compressão diametral, aos 28 dias, para os concretos estudados.

Quando são colocados os três resultados aos 28 dias, como na Figura 5-12, observa-se apenas visualmente uma pequena vantagem do metacaulim sobre os demais concreto mas que não é significativa, na prática, porque erros experimentais poderiam ocasionar tal diferença. E, ademais, no longo prazo, os valores são os mesmos para os concretos com sílica ativa e com metacaulim, como pode ser observado na Tabela 4-7 para 182 dias. No entanto, superiores aos do concreto de referência, sem adição. Isso em função da presença de novos compostos resultantes das reações pozolânicas que ocorrem nos poros conforme explanado para concretos com metacaulim.

5.3.3. Módulo de Elasticidade

Na Figura 5-13 observa-se o comportamento do módulo de elasticidade do concreto de referência. O módulo de elasticidade aos 7 dias está bastante próximo ao valor obtido aos 91 dias, que pode ser considerado como valor final, isto porque o cimento CPV-ARI tem suas reações de hidratação aceleradas e nas primeiras idades o concreto já atinge valores razoáveis de resistência, conforme foi visto quando da análise da resistência à compressão axial.

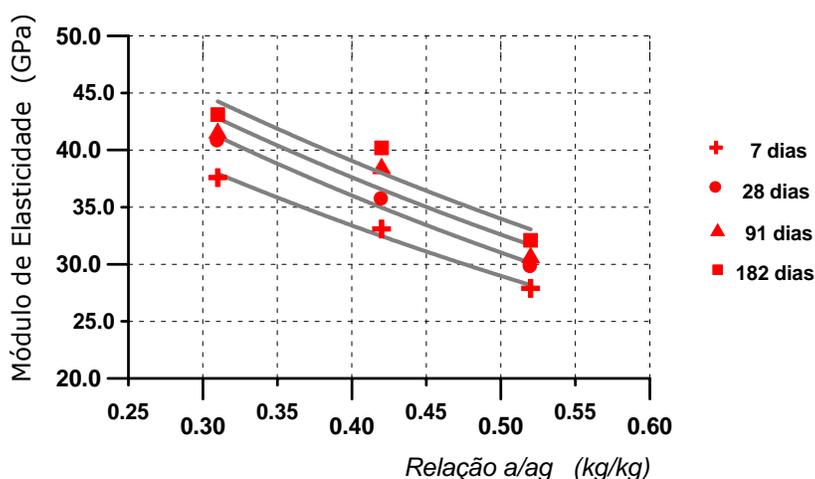


Figura 5-13 Evolução do módulo de elasticidade, para o concreto de referência, sem adição, nas idades de 7, 28, 91 e 182 dias. Slump 80 ± 10 mm.

Já o concreto com substituição de 8% do cimento por metacaulim, em massa, apresenta valores de módulo de elasticidade um pouco acima do concreto de referência justamente por causa da continuidade das reações pozolânicas, conforme pode ser visualizado na Figura 5-14.

CALDARONE et al³¹² conseguiram valores de módulo de elasticidade, para concretos com 5% e 10% de substituição de cimento por metacaulim, da ordem de 38,0 GPa e 38,9 GPa, aos 28 dias, respectivamente, contra 33,1 GPa para o concreto de referência. Embora os concretos analisados por eles sejam diferentes dos concretos deste estudo, o que dificulta uma comparação em termos absolutos, uma comparação em termos percentuais aponta um ganho de módulo de elasticidade nos concretos com metacaulim da ordem de 14,8% e 17,5%, respectivamente, para os concretos com 5% e 10% de substituição. Valores bem acima do que se conseguiu neste estudo, que foi da ordem de 5,3%. No entanto, tal diferença é positiva no sentido de mostrar que com o metacaulim é possível elevar-se ainda mais o percentual de ganho de módulo sobre o concreto de referência.

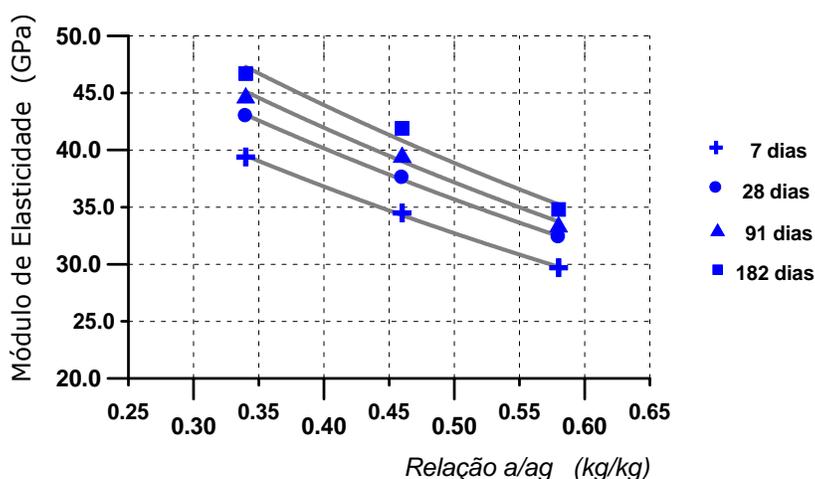


Figura 5-14 Evolução do módulo de elasticidade, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por **metacaulim**; nas idades de 7, 28, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm.

Os resultados de módulo de elasticidade para o concreto com substituição de 8% do cimento, em massa, por sílica ativa apresentam-se similares aos do concreto com metacaulim, conforme Figura 5-15.

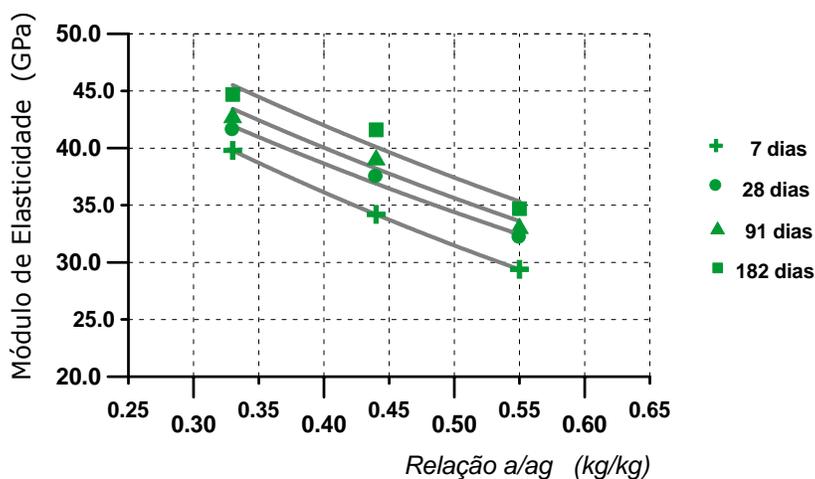


Figura 5-15 Evolução do módulo de elasticidade, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por **sílica ativa**; nas idades de 7, 28, 91 e 182 dias. Slump 80±10 mm.

CALDARONE et al³¹² também fizeram estudos nos concretos com 5% e 10% de substituição de cimento por sílica ativa e em termos percentuais conseguiram um ganho de módulo da ordem de 13,1% e 16,3%,

respectivamente, comparativamente ao concreto de referência que estudaram. No entanto, neste estudo, onde foi substituído 8% do cimento por sílica ativa, o ganho de módulo obtido foi de apenas 5,1%, valor próximo ao obtido para o concreto com substituição de cimento por metacaulim.

Na Figura 5-16 apresenta-se os valores de módulo de elasticidade, aos 28 dias, para os concretos estudados.

Observa-se que os concretos com adição pozolânica apresentaram valores de módulos maiores que o do concreto de referência. Isso é resultado das reações pozolânicas que ocorrem, com o tempo, nos poros daqueles concretos, que provavelmente torna esses concretos mais rígidos fazendo variar, assim, o módulo de elasticidade.

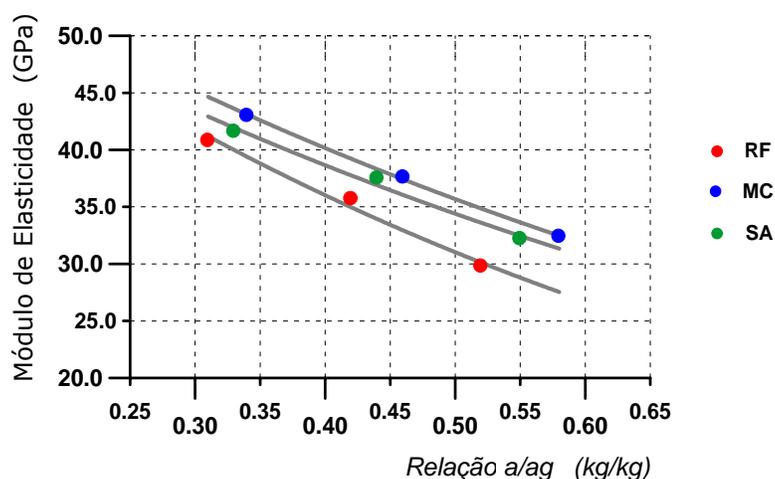


Figura 5-16 Resultados de módulo de elasticidade, aos 28 dias, para os concretos estudados. Slump 80±10 mm.

5.4. Concreto no Estado Endurecido - Durabilidade

5.4.1. Penetração de Íons Cloreto

A durabilidade dos concretos tem sido, cada vez mais, uma preocupação dos engenheiros e de toda a sociedade; por um lado por uma questão econômica onde os custos dos reparos têm alcançado patamares tão elevados que se tem concluído por uma necessidade na melhoria da qualidade do concreto com relação à durabilidade, por outro lado, existe uma questão ambiental e ecológica quanto à conservação de recursos naturais, conforme demonstrado por FREYERMUTH³⁰³ e também por MEHTA³⁰⁴ e discutido no Capítulo 1. Ainda, os concretos têm sido utilizados em ambientes cada vez mais hostis como plataformas marítimas, obras litorâneas, redes de tratamento de água e esgoto, e, em diversos tipos de indústrias químicas e nucleares.

Um dos principais agentes agressivos encontrados nos concretos são os íons cloreto que podem surgir principalmente em região litorânea, atmosferas industriais, reservatórios de águas tratadas, piscinas, tratamentos químicos em indústrias e águas contaminadas.

Na presença de íons cloreto, dependendo da relação Cl/OH, pode ocorrer a destruição do filme protetor que é formado naturalmente nas armaduras quando em contato com concretos jovens e de elevada alcalinidade. Quando isso ocorre existe grande possibilidade de corrosão do aço. Ainda, quando grandes quantidades de cloretos estão presentes, o concreto tende a conservar mais umidade o que vai aumentar o risco de corrosão com a conseqüente diminuição da resistividade elétrica do concreto³⁰⁵.

Os ensaios realizados conforme 3.7.3.1 têm seus resultados finais expressos em termos de carga passante, em Coulombs, calculada através da Equação [3-1]. Observou-se que para determinadas faixas, em Coulombs, o concreto está mais ou menos sujeito à corrosão.

³⁰³ FREYERMUTH C.L. **Life-Cycle Cost Analysis** *Concrete International*, ACI, v.23, n.2, Fev 2001. p.89-95

³⁰⁴ MEHTA, P.K. **Reducing the Environmental Impact of Concrete** *Concrete International*, ACI, v.23, n.10, Oct. 2001. p.61-66

³⁰⁵ HELENE, P.R.L. **Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado** Tese (*Livre Docência*), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1993.

Segundo a ASTM C 1202, na faixa de 100 a 1000 Coulombs encontram-se os concretos com **muito alta** resistência à penetração de cloretos, isto é, concretos com baixíssima probabilidade de ocorrer corrosão. Na faixa entre 1000 a 2000 estão os concretos com **alta** resistência à penetração de cloretos e entre 2000 a 4000 estão os concretos com **moderada** resistência à penetração de cloretos. Acima desse valor são concretos de **baixa** resistência à penetração de cloretos.

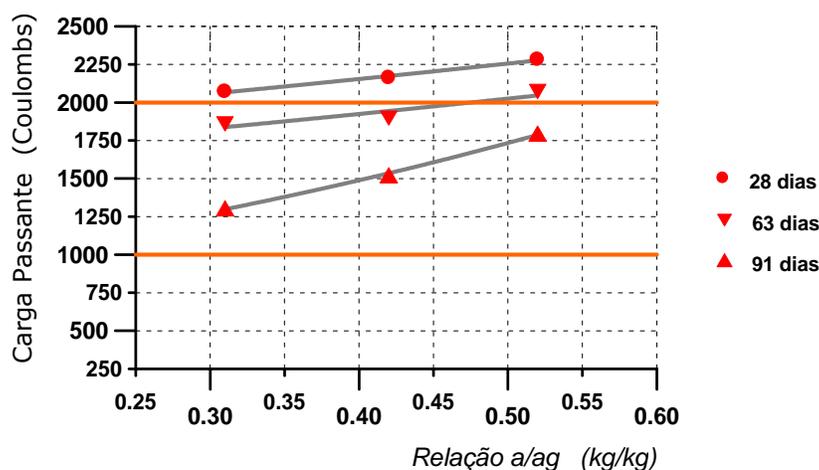


Figura 5-17 Evolução da resistência à penetração de íons cloreto, para o concreto de **referência**, sem adição, nas idades de 28, 63 e 91 dias. Slump 80 ± 10 mm.

Observa-se na Figura 5-17 que os concretos de referência, dosados com os mesmos materiais, porém sem adição mineral, apresentaram, aos 28 dias de idade, apenas uma moderada resistência à penetração de cloretos, desaconselhando-os para ambientes com cloretos. Ocorre, posteriormente, um ganho de resistência à penetração de íons cloreto sem, no entanto, alcançar uma faixa que o colocasse entre os concretos realmente seguros para aplicações em ambientes agressivos.

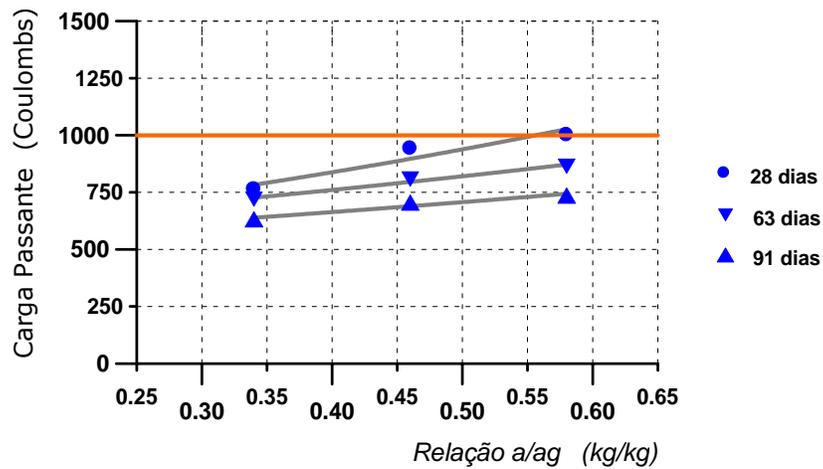


Figura 5-18 Evolução da resistência à penetração de íons cloreto, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por **metacaulim**; nas idades de 28, 63 e 91 dias. Slump 80 ± 10 mm.

Nota-se, quantitativamente na Tabela 4-12 e qualitativamente na Figura 5-18, que os concretos com metacaulim encontram-se, já aos 28 dias de idade, em faixas de muito alta resistência à penetração de cloretos o que os torna concretos duráveis e recomendáveis para aplicações em ambientes agressivos com predominância de cloretos.

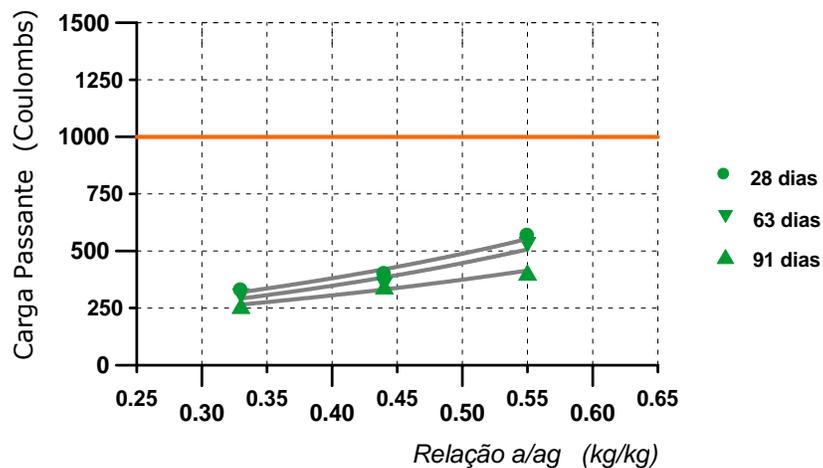


Figura 5-19 Evolução da resistência à penetração de íons cloreto, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por **sílica ativa**; nas idades de 28, 63, 91 e 182 dias. Slump 80 ± 10 mm.

Da mesma forma, os concretos com substituição de 8% de cimento por sílica ativa foram classificados como de muito alta resistência à penetração de íons cloreto, conforme Tabela 4-12 e Figura 5-19.

Uma comparação entre os resultados obtidos de resistência à penetração de íons cloreto entre os concretos estudados é apresentada na Figura 5-20. Como se observa, os concretos que, aos 28 dias, se encontram na faixa considerada pela ASTM C 1202 como sendo de muito alta resistência à penetração de íons cloreto, são aqueles com substituição de cimento por adições minerais pozolânicas. Isto porque as reações pozolânicas que acontecem nos poros resultam em cristais de CSH menos denso, conforme MEHTA; MONTEIRO³⁰⁰, que preenche os vazios impedindo a passagens dos íons cloreto tornando os concretos menos permeáveis.

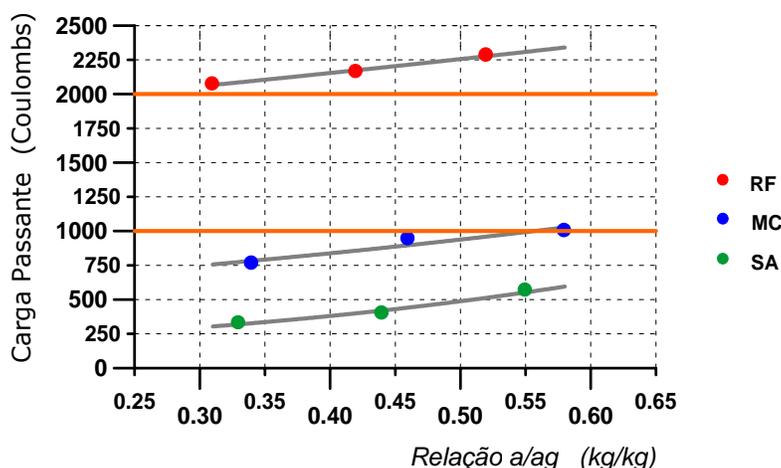


Figura 5-20 Resultados de resistência à penetração de íons cloreto, aos 28 dias, para os concretos estudados.

No entanto, os resultados dos concretos com substituição de cimento por sílica ativa apresentaram valores numéricos muito inferiores aos dos concretos com metacaulim, não suficientes para uma mudança de faixa de classificação, mas o bastante para que os resultados, embora em mesma classe, não sejam considerados similares.

Essa diferença observada talvez possa ser justificada através da microestrutura resultante das reações pozolânicas que ocorrem com o metacaulim e com a sílica ativa onde, das primeiras, resultaria uma maior permeabilidade a cloretos. Isso porque, embora ambas adições sejam

pozolânicas, a sílica ativa é basicamente formada apenas por silício (SiO_2) ao passo que o metacaulim, além do silício, tem muitos outros constituintes, como a alumina (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3) e outros, permitindo a formação de diferentes compostos.

Segundo TUUTI³⁰⁶ apud ISAIA³⁰⁷, as fases aluminato e ferro-aluminato do cimento, juntamente com a alumina das pozolanas, são os responsáveis pela retenção de cloretos nas pastas hidratadas. Ainda, ISAIA conseguiu estabelecer uma correlação linear positiva entre a corrente passante, em Coulombs, e o teor total de cloretos retidos, em percentagem. Se se considerar que a sílica não possui a fase alumina, então a retenção de cloretos pelo concreto com sílica, segundo ISAIA, será baixa e conseqüentemente, dado a correlação linear, a carga passante em Coulombs também o será. O metacaulim, por conter alumina (a utilizada nos estudos tem 35,3%), leva o concreto com metacaulim a uma maior retenção de cloretos e conseqüentemente uma maior carga passante em Coulombs, quando comparado ao concreto com sílica. Assim, pode-se justificar a diferença observada nos comportamentos, frente à penetração de íons cloreto, dos concretos com adição mostrada na Figura 5-20.

BODDY et al³⁰⁸ realizaram ensaios de resistência à penetração de íons cloreto em concretos com substituição de 8% de cimento por metacaulim e com relações água/aglomerantes de 0,3 e 0,4. Os valores, em Coulombs, obtidos foram de 400 e 560, respectivamente, e da mesma forma, aqueles concretos foram classificados, de acordo com a ASTM C 1202, como de muito alta resistência à penetração de íons cloreto. Os concretos sem metacaulim, também analisados por BODDY et al, apresentaram valores de 2350 e 2770 Coulombs, para as relações a/c de 0,3 e 0,4, respectivamente, o que os enquadrou em concretos com moderada resistência à penetração de íons cloreto. Tais resultados corroboram os encontrados neste estudo.

³⁰⁶ TUUTI, K. **Corrosion of Steel in Concrete** *Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute*, 1982.

³⁰⁷ ISAIA, G.C. **Efeitos de Misturas Binárias e Ternárias de Pozolanas em Concreto de Elevado Desempenho: Um Estudo de Durabilidade com Vistas à Corrosão da Armadura** *Tese de Doutorado*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1995.

³⁰⁸ BODDY, A.; HOOTON, R.D.; GRUBER, K.A. **Long-term testing of the chloride-penetration resistance of concrete containing high-reactivity metakaolin** *Cement and Concrete Research*, 31, 2001. p.759-765.

5.4.2. Absorção

A análise da durabilidade passa não só pelo controle da água no concreto, uma vez que ela é responsável por muitos processos físicos e químicos de degradação, como também pela sua porosidade, via através da qual os agentes agressivos ingressam no concreto.

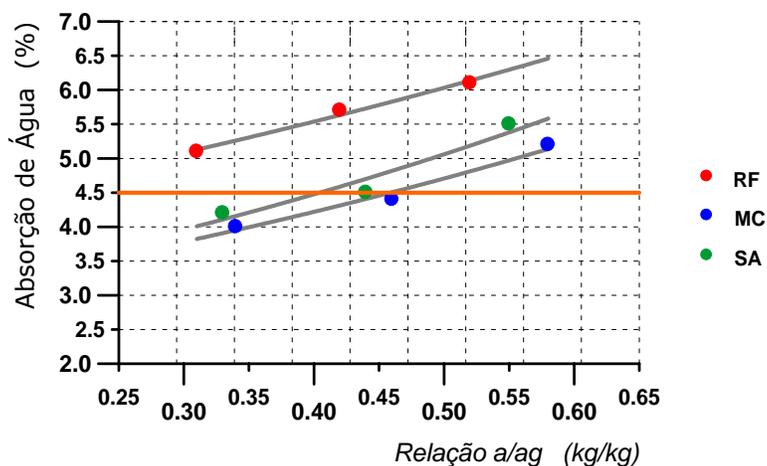


Figura 5-21 Resultados de absorção de água, aos 28 dias, para os concretos estudados.

A determinação da absorção de água por imersão é um ensaio complementar que fornece informações sobre a qualidade do concreto. É uma forte medida indireta da resistência do concreto à penetração de agentes agressivos em situações submersas ou permanentemente saturadas e úmidas.

De acordo com o proposto por HELENE³⁰⁹, os concretos podem ser classificados, segundo a absorção de água, em **duráveis**, quando o percentual de absorção é menor que 4,2%; **normal**, quando a absorção está entre 4,2% e 6,3%; e, para valores de absorção maiores que 6,3% os concretos são então considerados **deficientes**.

Como podem ser observados na Figura 5-21, os valores obtidos de absorção de água colocam parte dos concretos em estudo numa condição de duráveis e outra na condição de normais. Observa-se claramente que parte dos

³⁰⁹HELENE, P. R.L. **La Agressividad del Medio y la Durabilidad del Hormigón**, *Hormigón*, AATH, n. 10, p. 25-35, ago. 1983.

concretos com adição de metacaulim e dos concretos com sílica ativa atendem aos critérios de duráveis enquanto os concretos sem adições apresentam absorção de água bem superior e menor vida útil em ambientes agressivos e úmidos.

5.4.3. Índice de Vazios

Da mesma forma que para absorção de água, o índice de vazios compreende um ensaio complementar para verificação da durabilidade do concreto tendo em vista que é através dos vazios que os agentes agressivos vão ingressar. Costuma-se considerar concretos duráveis aqueles com índice de vazios inferior a 11%, para concretos na condição saturada em água.

Como pode ser analisado na Figura 5-22, parte dos concretos em estudo encontram-se numa condição de duráveis e outra na condição de normais. Os que estão nas condições duráveis podem ser utilizados em ambientes agressivos.

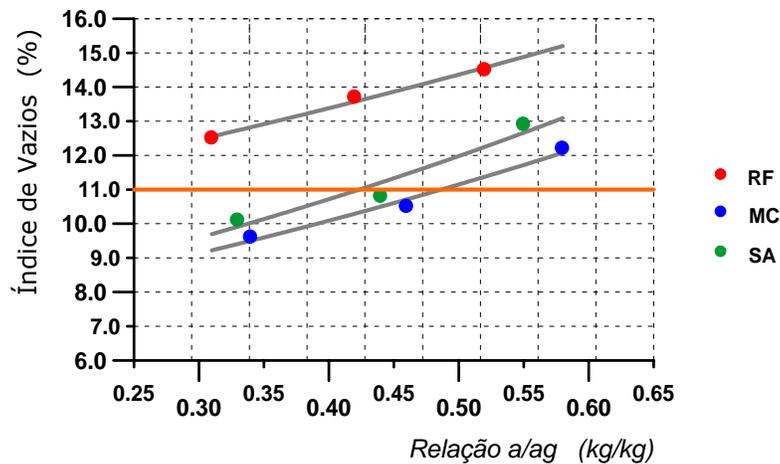


Figura 5-22 Resultados de índices de vazios, aos 28 dias, para os concretos estudados.

Os concretos que se encontram na condição durável são aqueles em que parte do cimento foi substituída por adição pozolânica. Três fatores podem ser considerados para justificar essa redução no índice de vazios:

1-As reações pozolânicas que ocorrem nos poros do concreto vão preenchendo os vazios com cristais de CSH tornando o concreto menos poroso;

2- A parte que não reagiu do metacaulim ou mesmo da sílica ativa, por ser muito fina, acaba por funcionar como “filler” preenchendo fisicamente os poros do concreto;

3-A presença de finos no concreto, no estado fresco, melhora a trabalhabilidade e conseqüentemente o adensamento torna-se mais efetivo resultando num concreto menos poroso.

5.4.4. Resistividade Elétrica

A corrosão do aço empregado nas estruturas de concreto armado é um processo eletroquímico que ocorre no eletrólito formado pela água de poro presente no concreto. Assim, a taxa na qual o aço corrói está diretamente ligado à condutividade do concreto que, por sua vez, depende da umidade presente nele e, em menor escala, à quantidade de cloretos presente.

Uma vez que o filme protetor das armaduras tenha sido destruído, isto é, tenha ocorrido a despassivação das armaduras, a taxa de corrosão será controlada principalmente pela resistividade elétrica e pela disponibilidade de oxigênio.

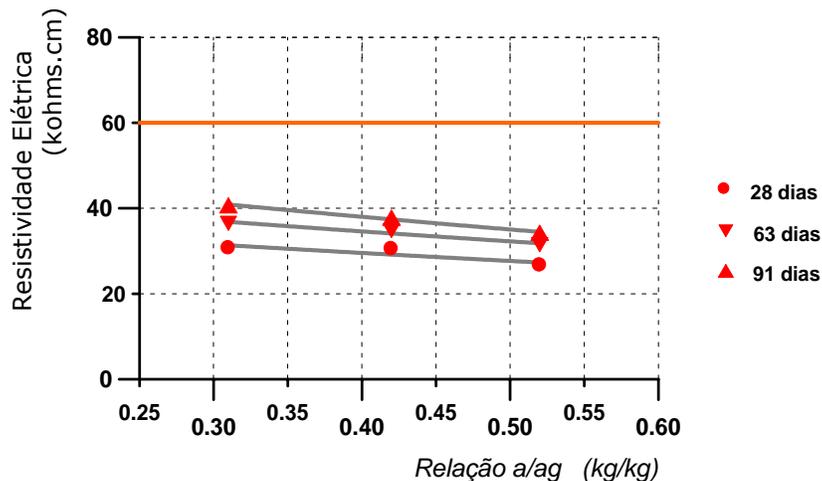


Figura 5-23 Evolução da resistividade elétrica, para o concreto de referência, sem adição, nas idades de 28, 63 e 91 dias.

Condutividade é o inverso de resistividade. Assim, quanto maior a condutividade, menor a resistividade, e maior o risco de corrosão. Inversamente, quanto menor a condutividade, maior a resistividade, e menor o risco de

corrosão. Quanto maior a umidade menor a resistividade elétrica, portanto, maior o risco de corrosão.

O *fib* (CEB-FIP), no seu Boletim de Informação n. 192, de 1989, estabelece que para valores de resistividade superiores a 60 kΩ.cm a taxa de corrosão esperada pode ser considerada desprezível.

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 5-23 os concretos de referência apresentaram resistividade elétrica abaixo de 60 kΩ.cm portanto devem ser considerados concretos condutores e não protetores das armaduras tornando-se a estrutura passível de corrosão se posicionada em ambientes agressivos.

Essa baixa resistividade do concreto de referência pode estar associada ao elevado índice de vazios que permite a presença de água nos poros, situação favorável à condutibilidade elétrica. Cabe lembrar que os ensaios de resistividade elétrica foram realizados com os corpos-de-prova recém retirados da câmara úmida, situação em que se encontravam em condição bastante saturada, portanto simulando uma condição crítica.

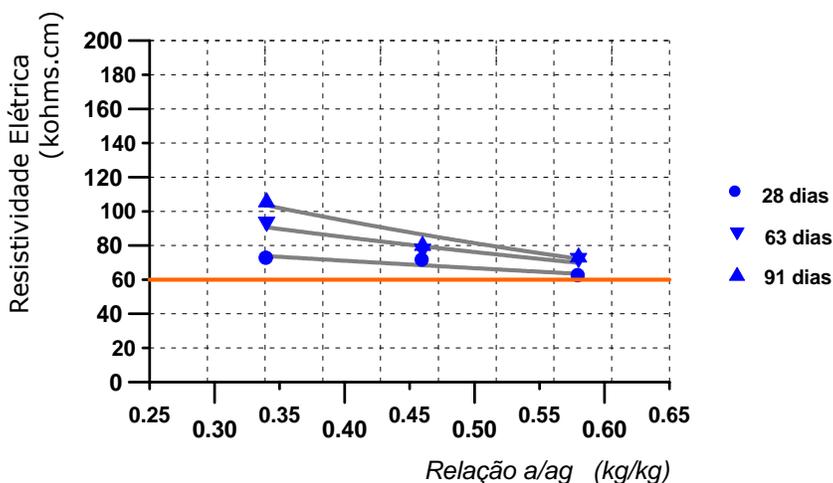


Figura 5-24 Evolução da resistividade elétrica, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por *metacaulim*; nas idades de 28, 63 e 91 dias. Slump 80±10 mm.

A resistividade elétrica nos concretos com metacaulim, segundo considerações do *fib* (CEB-FIP), podem ser considerados com baixa taxa de

corrosão esperada uma vez que apresentam valores acima de 60 kΩ.cm, como pode ser visualizado na Figura 5-24.

Os concretos com substituição de 8% de cimento por sílica ativa, Figura 5-25, apresentaram os maiores valores de resistividade dentre os concretos estudados, logo, bem acima de 60 kΩ.cm, podendo ser considerados concretos com baixa taxa de corrosão esperada.

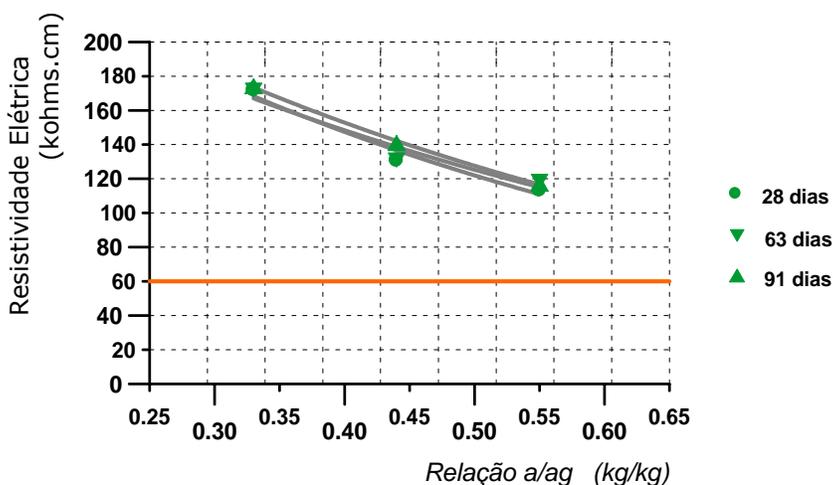


Figura 5-25 Evolução da resistividade elétrica, para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por **sílica ativa**; nas idades de 28, 63 e 91 dias. Slump 80±10 mm

Apresenta-se na Figura 5-26, os resultados de resistividade elétrica, aos 28 dias, para os concretos estudados. Observando o limite estabelecido pelo **fib** (CEB-FIP) de 60 kΩ.cm, nota-se que os concretos com adição pozolânica encontram-se numa situação de baixa taxa de corrosão esperada.

Novamente observa-se uma diferença significativa nos resultados dos concretos com adição. A teoria apresentada para justificar a diferença observada nos valores de resistência à penetração de íons cloreto nos concretos com metacaulim e sílica ativa pode ser utilizada para justificar as diferenças observadas nos resultados de resistividade elétrica nesses mesmos concretos.

Ou seja, a presença da alumina e outros elementos no metacaulim são os responsáveis por tais discrepâncias de resultados comparativamente à sílica. Isso porque o ferro e a alumina são considerados condutores, isto é, possuem

alta condutibilidade elétrica, ao passo que a sílica é considerada isolante, isto é, possui baixa condutibilidade elétrica.

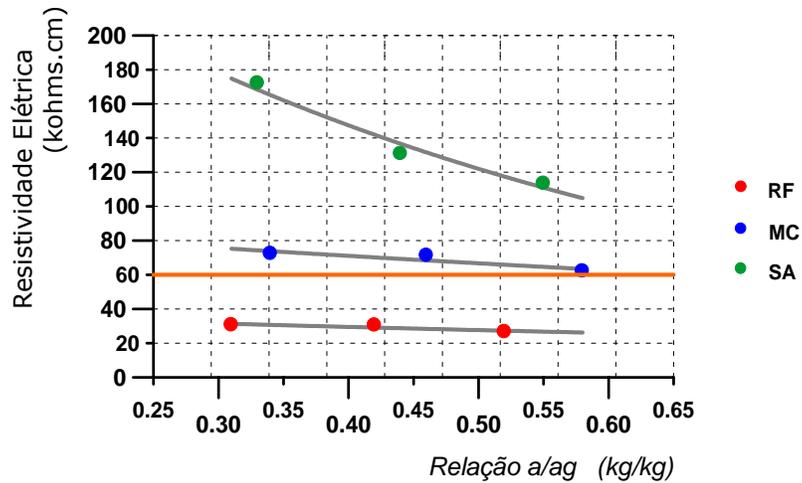


Figura 5-26 Resultados de resistividade elétrica, aos 28 dias, para os concretos estudados.

Dessa forma, maior condutividade elétrica seria observada no concreto com metacaulim. Como condutibilidade é o inverso de resistividade, o concreto com metacaulim apresentaria menor resistividade elétrica. O concreto com sílica, de forma contrária, apresentaria maior resistividade elétrica, concordando com os resultados obtidos.

5.5. Performance do Concreto com o Uso do Metacaulim

Para efeito de comparação apresenta-se na Figura 5-27 o diagrama de dosagem com os resultados de resistência à compressão, aos 28 dias, dos concretos estudados.

5.5.1. Análise qualitativa

Como pode ser observado, qualitativamente, na Figura 5-27, não existe diferença significativa entre os resultados de compressão entre os concretos com adição. Apenas o que se observa é que esses concretos têm uma performance melhor, em termos de resistência à compressão, comparativamente ao concreto de referência. Isso porque, conforme já foi explicado anteriormente, aos 28 dias boa parte das reações pozolânicas já ocorreram nos poros do concreto, onde

estão presentes água e hidróxido de cálcio, e o produto dessas reações, uma forma de CSH, preenche os vazios tornando a estrutura mais densa, portanto, mais resistente.

A semelhança nos resultados de resistência à compressão obtidos para os concretos com adição podem ser justificados pela combinação de fatores relativos à reatividade das pozolanas e suas ações nos concretos.

TAKEMOTO; UCHIKAWA³¹⁰ mostraram que a cinética da reação pozolânica depende das características químicas e mineralógicas do material, da quantidade de fases ativas, da finura, da temperatura de calcinação e da solução, e, da concentração dos reagentes, entre outros. No caso das pozolanas empregadas no estudo o que se observa é que enquanto por um lado ocorre uma diferença na área de superfície específica, sendo 21.100 m²/kg de sílica ativa contra 15.210 m²/kg de metacaulim, onde nesse caso a sílica apresentaria teoricamente maior reatividade por maior área, por outro lado, a reatividade pozolânica obtida através do método de Chapelle, apresentou resultado que favorece o metacaulim, sendo 729,4 mg CaO/g amostra, para o metacaulim, conforme 3.2.4, e 593,2 mg CaO/g amostra, para a sílica ativa, conforme 3.2.5.

Resumindo, a maior área específica da sílica ativa foi prejudicada pela sua menor reatividade pozolânica, ao passo que, a menor área específica do metacaulim foi privilegiada pela sua maior reatividade. Assim, os efeitos se compensaram o que se observou nos resultados bastante próximos de resistência à compressão.

SOUZA SANTOS³¹¹ mostrou que a reatividade pozolânica aumenta com o aumento do teor de Al₂O₃, o que sugere que um composto de alumínio contribui para a atividade pozolânica provavelmente formando um aluminato de cálcio. Isso justifica a maior reatividade pozolânica obtida pelo metacaulim uma vez que ele possui 35,3% de Al₂O₃, conforme 3.2.4.

³¹⁰ TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. **Hydration of Pozzolanic Cement**. In: 7th *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, pp. IV-2 /1-29. 1980.

³¹¹ SOUZA SANTOS, P. **Argilas para Pozolanas** *Cerâmica*, v.12, n. 47/48, set-dez/1966. pp.294-311.

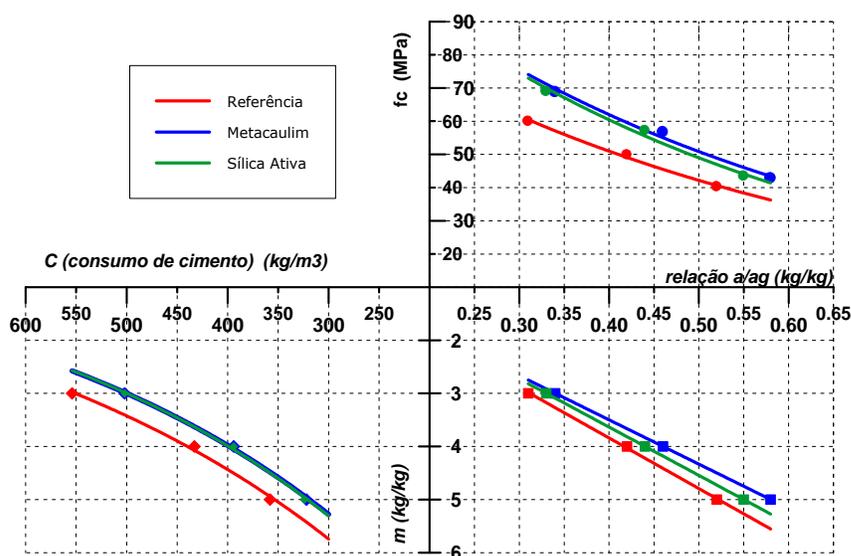


Figura 5-27 Diagrama de dosagem para resistência à compressão, aos 28 dias.

Adicionalmente pode-se observar que os concretos com adição tiveram um consumo de cimento bem inferior comparativamente ao concreto de referência. Isso já era esperado, inicialmente porque o estudo foi desenvolvido com substituição de cimento por adição mineral, logo parte do cimento, 8%, foi substituído por metacaulim ou sílica ativa. No entanto, quando se faz uma análise mais detalhada acerca de consumo, observa-se que a diferença vai além dos 8%, conforme observado na análise quantitativa, a seguir, em razão do ganho de resistência obtido com o uso de adições.

5.5.2. Análise quantitativa

Uma das principais análises quantitativas que se pode realizar, à partir do diagrama de dosagens apresentado na Figura 5-27, é do consumo de aglomerantes, cimento e adições, à partir de determinada resistência à compressão. A Tabela 5-8 apresenta alguns desses valores calculados à partir das equações contidas nas Tabelas 5-1 a 5-6, aos 28 dias de idade, para concretos com substituição de 8%, em massa, de cimento por metacaulim.

Como pode ser observado na Tabela 5-8, dado o aumento de resistência à compressão conseguido com o uso de metacaulim, ocorre uma grande

economia de cimento, que se torna maior à medida que se considera resistências à compressão mais altas, como pode ser facilmente visualizado na Figura 5-28.

Tabela 5-8 Consumo de aglomerantes (kg/m^3) para determinadas resistências do concreto à compressão, aos 28 dias de idade para os concretos com **metacaulim** comparativamente aos concretos de referência.

f_c , 28 dias (Mpa)	Concreto de referência	Concreto com metacaulim			Economia em cimento (kg/m^3)
	Cimento (kg/m^3)	Cimento (kg/m^3)	Metacaulim (kg/m^3)	Total (kg/m^3)	
40	363	308	27	335	55
45	405	336	29	365	69
50	452	365	32	397	87
55	505	397	35	431	108
60	565	431	37	468	134

Como foi observada na análise qualitativa, a redução no consumo de cimento com o uso de metacaulim não se resume aos 8% referentes à substituição, mas atinge valores mais altos que variam de 15%, para 40 MPa, a 23%, para 60 MPa, chegando à uma economia de 134 quilos de cimento por metro cúbico, conforme consta da Tabela 5-8.

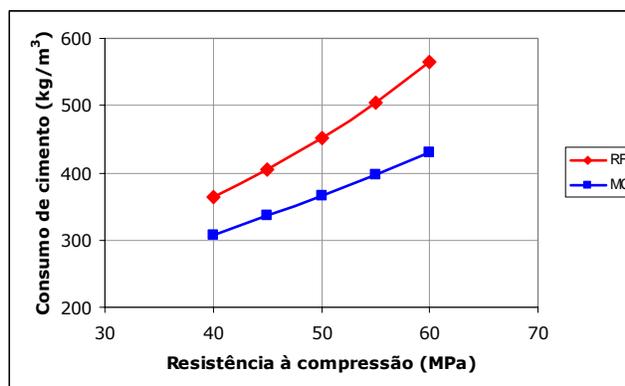


Figura 5-28 Consumo de cimento (kg/m^3) para os concretos de referência e para os concretos com substituição de cimento por metacaulim.

A título de exemplo de redução de consumo de aglomerantes, observa-se que, conforme Tabela 5-8, um concreto sem adição, com resistência à compressão igual a 55 MPa, aos 28 dias, é obtido com um consumo de 505

kg/m³ de cimento. A mesma resistência pode ser obtida com um concreto, onde 8% do cimento foi substituído por metacaulim, resultando num consumo de aglomerantes da ordem de 431 kg/m³, sendo o consumo de cimento de 397 kg/m³. Portanto, uma economia de cimento da ordem de 108 kg por metro cúbico de concreto.

Tabela 5-9 Consumo de aglomerantes (kg/m³) para determinadas resistências do concreto à compressão, aos 28 dias de idade, para concretos com **sílica ativa** comparativamente aos concretos de referência.

$f_{c, 28 \text{ dias}}$ (Mpa)	Concreto de referência	Concreto com sílica ativa			Economia em cimento (kg/m ³)
	Cimento (kg/m ³)	Cimento (kg/m ³)	Sílica ativa (kg/m ³)	Total (kg/m ³)	
40	363	309	27	336	55
45	405	337	29	366	69
50	452	367	32	399	86
55	505	399	35	433	106
60	565	433	38	471	132

O uso de sílica ativa como adição mineral em substituição ao cimento também promove uma redução no consumo de cimento em percentuais bastante elevados, porém não exatamente iguais àqueles obtidos pelo concreto com metacaulim, conforme pode ser visualizado na Tabela 5-9.

Tabela 5-10 Resistência à compressão (MPa) para uma mesma relação a/ag, a 28 dias de idade.

Relação a/ag	RF (MPa)	MC (MPa)	MC/RF (%)	SA (MPa)	AS/RF (%)
0,30	61	76	124	74	121
0,35	56	69	123	67	120
0,40	51	62	123	60	119
0,45	46	56	122	54	118
0,50	42	51	121	49	116
0,55	38	46	121	44	115
0,60	35	42	120	40	114

RF / ● referência-**MC** / ● metacaulim-**SA** / ● sílica ativa

Outra forma de análise quantitativa que se pode fazer com base na Figura 5-27 é com relação à resistência à compressão obtida para uma determinada relação água/aglomerantes, conforme pode ser analisado na Tabela 5-10

Assim, por exemplo, com base na Tabela 5-10, um concreto de referência, sem adição, obtido com relação a/c igual a 0,50, resultou numa resistência à compressão de 42 MPa aos 28 dias enquanto que com o uso do metacaulim o valor de resistência obtido para a mesma relação a/aglomerantes foi de 51 MPa, ou seja, 21 % maior. Esse aumento de resistência pode ser traduzido numa possibilidade de redução no consumo de aglomerantes, se a resistência desejada é 42 Mpa.

CALDARONE et al³¹², em 1994, conseguiram, em concretos com substituição de 5% e 10% de cimento por metacaulim, e relação a/ag de 0,38 e 0,36, resistências à compressão da ordem de 42,5% e 53,7%, respectivamente, acima dos valores obtidos para o concreto de referência, aos 28 dias. E para os concretos com substituição de cimento por sílica ativa, nos percentuais de 5% e 10%, conseguiram um aumento de resistência da ordem de 35,1% e 40,5%, respectivamente, com relação ao concreto de referência. Isso demonstra que os percentuais conseguidos neste estudo, embora menos expressivos, são suficientes para comprovar a capacidade do metacaulim em melhorar a resistência à compressão dos concretos.

Uma avaliação mais ampla sobre a economia obtida com o uso de adições minerais é feita no Capítulo 7, através de uma análise de custos levando-se em conta valores básicos de mercado. Essa análise da viabilidade econômica mostra-se um interessante meio para avaliação da economia obtida com o uso do metacaulim uma vez que, em termos quantitativos, à primeira vista, a economia obtida com o metacaulim é similar àquela obtida com sílica ativa.

³¹² CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R. **High-Reactivity Metakaolin: A New Generation Mineral Admixture** Concrete International p.37-40 Nov/1994.

Capítulo 6

6. Modelagem Teórica

6.1. Modelagem Teórica da Atividade Pozolânica em Sistemas Pozolana-Cimento Portland

PAPADAKIS^{313, 314} recentemente apresentou um excelente modelo para prever as quantidades de compostos resultantes das reações de hidratação do cimento e pozolânicas nos sistemas pozolana-cimento portland, conforme apresentado em 1.8.

SHA; PEREIRA³¹⁵ aplicaram o modelo quando da investigação das reações pozolânicas e de hidratação em pastas de cimento com metacaulim e confirmaram que a abordagem teórica permite uma boa estimativa da concentração de hidróxido de cálcio.

O modelo faz uso das análises químicas do cimento e da pozolana, dos consumos de cimento e de pozolana, e, da estequiometria das reações que se desenvolvem durante a hidratação.

Um resumo do modelo, que passa a ser aplicado, pode ser visto no Apêndice A desta dissertação.

Na Tabela 6-1 é apresentado um resumo das composições químicas, em percentual de óxidos dos principais constituintes (SiO_2 (*S*), Al_2O_3 (*A*), Fe_2O_3 (*F*), SO_3 (\bar{S}), CaO_{total} (*C*) e outras impurezas ou óxidos (*R*)) do cimento portland CPV ARI Plus RS, do metacaulim e da sílica ativa utilizados neste estudo, e,

³¹³ PAPADAKIS, V.G. **Effect of Fly Ash on Portland Cement Systems Part I. Low-calcium Fly Ash** *Cement and Concrete Research*, 29, 1999. pp. 1727-1736.

³¹⁴ PAPADAKIS, V.G. **Experimental Investigation and Theoretical Modeling of Sílica Fume Activity in Concrete** *Cement and Concrete Research*, 29, 1999. pp. 79-86.

³¹⁵ SHA, W.; PEREIRA, G.B. **Differential Scanning Calorimetry Study of Ordinary Portland Cement Paste Containing Metakaolin and Theoretical Approach of Metakaolin Activity** *Cement and Concrete Composites*, 23, 2001. pp.455-461.

ainda, as frações em peso desses constituintes i ($i = C, S, A, F, \bar{S}$ e R) dadas por $f_{i,c}$ e $f_{i,p}$ para o cimento portland e a pozolana, respectivamente.

Tabela 6-1 *Resumo das composições químicas, em % de óxidos, e das frações, em peso, dos constituintes do cimento CPV ARI Plus RS, do metacaulim e da sílica usados no estudo.*

Óxidos	Cimento ⁽¹⁾		Metacaulim		Sílica ativa	
	(%)	fração em peso	(%)	fração em peso	(%)	fração em peso
SiO ₂ (S)	14,7	$f_{S,c} = 0,147$	51,2	$f_{S,p} = 0,512$	94,2	$f_{S,p} = 0,942$
Al ₂ O ₃ (A)	2,85	$f_{A,c} = 0,0285$	35,3	$f_{A,p} = 0,353$	0,20	—
Fe ₂ O ₃ (F)	3,50	$f_{F,c} = 0,035$	4,00	—	0,48	—
SO ₃ (\bar{S})	5,23	$f_{\bar{S},c} = 0,0523$	0,09	—	0,43	—
CaO _{total} (C)	67,2	$f_{C,c} = 0,672$	2,62	—	0,22	—
Impurezas(R)*	6,52	$f_{R,c} = 0,0652$	6,79	—	4,47	—
TOTAL	100,00		100,00		100,00	

* ou óxidos

⁽¹⁾ Cimento CPV-ARI Plus RS

Tem sido mostrado que as fases ferrosas se encontram na sua maior parte em forma cristalina, como hematita (Fe₂O₃) ou como magnetita (Fe₃O₄) e, assim, não participam das reações pozolânicas, como pode ser observado nos estudos realizados com cinza volante^{316, 317, 318, 319}.

Uma vez que o difratograma de raios-x do metacaulim acusou a presença de hematita na forma cristalina, conforme Tabela 3-3, e seguindo as considerações para cinza volante, assumiu-se, para fins de modelagem, que todo ferro encontrado no metacaulim e na sílica ativa encontrava-se na fase

³¹⁶ MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious By-products in Concrete – Another Look** in: *Proceedings of the 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE USE OF FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE*, ACI SP-114, Trondheim, 1989. pp. 1-43.

³¹⁷ MCCARTHY, G.J.; SWANSON, K.D.; KELLER, L.P.; BLATTER, W.C. **Mineralogy of Western Fly Ash** *Cement and Concrete Research*, v.14, 1984. p.471-478.

³¹⁸ BERRY, E.E.; HEMMINGS, R.T.; LANGLEY, W.S.; CARETTE, G.G. **Beneficiated Fly Ash: Hydration, Microstructure and Strength Development in Portland Cement Systems** in: *3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE USE OF FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE*, ACI SP-114, Trondheim, 1989. Proceedings. p. 241.

³¹⁹ SERSALE, R. **Structure and Characterization of Pozzolans and of Fly Ashes** in: *7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. Proceedings. v.I, Theme IV, pp. 1/4 a 1/18.

cristalina, portanto foram excluídos dos cálculos. Além do mais, os percentuais existentes eram bastante baixos de modo que essa exclusão não afetará o modelo.

Segundo o fabricante do metacaulim, a fase vítrea (reativa) corresponde a 85% do produto. Considerando que todo F pertence à porção cristalina, conforme justificado acima, os constituintes remanescentes têm então um conteúdo reativo de $85/(100-4,0) = 88\%$. Assim, para efeito de cálculo, considera-se que o metacaulim tem sua parte reativa $\gamma_S = \gamma_A = 0,88$.

Para a sílica ativa assumiu-se uma fase vítrea igual a 95%, portanto $\gamma_S = 0,95$. A sílica utilizada por PAPADAKIS possuía uma fase vítrea de 96%.

Com base nos dados da Tabela 6-1 e das considerações feitas até o momento verificou-se que a equação 7, do Apêndice B, é satisfeita, o que significa que a quantidade de gipso envolvido é maior que a necessária para a completa reação de hidratação do cimento e das pozolanas. Portanto, a composição química "final", em kg/m^3 , dos concretos de referência, com metacaulim e com sílica ativa foram calculados com as (eq.8) a (eq.12), do Apêndice B. Os resultados daquelas equações constam da Tabela 6-2.

Tabela 6-2 Composição química final dos traços estudados, em kg/m^3 .

Traços	CH	P_{\max}	% P_{\max}	CSH	CASH	CAFH	R	TOTAL	
1:3	A	254	—	—	233	21	99	80	433
	B	164	152	23	268	102	90	60	519
	C	157	139	22	323	19	90	77	509
1:4	D	198	—	—	182	16	78	62	338
	E	128	119	23	210	80	70	47	407
	F	123	109	22	253	15	70	60	398
1:5	G	164	—	—	150	13	64	52	280
	H	105	97	23	171	65	58	38	333
	I	101	89	22	208	12	58	50	327

● referência; ● metacaulim; ● sílica ativa.

Embora alguns pesquisadores entendam que pouca correlação exista entre a análise de óxidos das adições minerais e suas performances no

concreto³²⁰, os resultados obtidos com o modelo proposto por PAPADAIS permitem interessantes conclusões:

1 – O percentual de 8% de substituição de cimento por pozolana, em massa, adotado neste estudo, não é suficiente para consumir todo o hidróxido de cálcio (CH) produzido na hidratação do cimento. A quantidade de CH no concreto de referência, após um longo período de hidratação, ainda corresponde, nas três famílias, 1:3, 1:4 e 1:5, a pelo menos 50% acima daquela presente nos concretos com metacaulim e sílica ativa.

2 – O metacaulim e a sílica ativa consumiram quantidades aproximadamente iguais de CH, mesmo com a composição química bastante diferente entre ambos onde a sílica possui somente SiO₂ como fase reativa e num percentual de 94,2, presentes na sua composição química, ao passo que o metacaulim, tem, comparativamente, bem menos sílica, 51,2%, mas possui 35,5% de alumina reativa que, ao que parece, compensou as reações. Por outro lado, se assim for, pode-se dizer que a reatividade das pozolanas não está baseada somente no conteúdo de SiO₂, como muitos autores suspeitam.

3 – O valor de pozolana máximo (**P_{max}**) indica a quantidade em kg/m³ de pozolana necessária para consumir todo o hidróxido de cálcio dado o consumo de cimento. Pode-se observar que os valores para sílica e para o metacaulim, em termos percentuais ficaram bem próximos. Os valores, 23% e 22%, para o metacaulim e a sílica ativa, respectivamente, significam que se ao invés de 8% de substituição tivesse sido adotado um teor de substituição próximo de 20% para as duas pozolanas estaríamos garantindo uma maior performance do concreto maximizando o potencial das pozolanas na redução da quantidade de cimento.

4 – Ao se analisar o conteúdo de CSH percebe-se que a sílica produz em maior quantidade que o concreto com metacaulim e que o concreto de referência. Isso, sim, se deve à sílica (SiO₂), presente em grande quantidade, que quando reage com o hidróxido de cálcio produz os silicatos de cálcio hidratados. Dessa diferença de valores de CSH, em kg/m³, e sendo essa fase a mais resistente, poder-se-ia concluir que os concretos com sílica são mais

³²⁰ MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious By-products in Concrete – Another Look** in: *Proceedings of the 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE USE OF FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE*, ACI SP-114, Trondheim, 1989. pp. 1-43.

resistentes. No entanto, ao observarmos que os outros componentes são formados com a presença de alumina (Al_2O_3), a qual a sílica não tem ou tem muito pouco, e o metacaulim tem em quantidade razoável, então a formação do CASH vai compensar a diferença no CSH, de modo que ao final, os totais dos compostos resistentes, resultantes das reações, acabam sendo iguais. Por se tratar de uma abordagem teórica a diferença de valores observada pode ser desconsiderada face às inúmeras concessões que se faz através das hipóteses do modelo.

Por outro lado, ao comparar os resultados de compostos resistentes totais do concreto de referência com os concretos com pozolana, pode-se verificar facilmente que a presença das pozolanas realmente melhorou os resultados.

5 – É interessante registrar que o modelo se mostrou bastante eficaz a ponto de, ao se substituir os valores previstos de P_{\max} , no consumo real de pozolana do estudo, os valores de CH teóricos se anularam.

6 – Finalmente, por essa análise teórica, pode-se concluir que as duas pozolanas empregadas apresentam comportamentos bastante similares, com poucas variações devido à presença, ou não, da alumina, e, dos diferentes teores de sílica, mas os resultados de suas reações no sistema cimento portland- pozolana são bastante satisfatórios.

6.2. Teor de Pozolana

Uma grande dúvida com a qual se depara ao se pretender utilizar pozolana como adição mineral é justamente o teor a ser utilizado, tanto como substituição ou como adição. Na literatura encontram-se valores de até 50% de substituição, ou mais, dependendo da pozolana, como é o caso do concreto de alta performance com elevado volume de cinza volante, bastante divulgado principalmente nos EUA.

Nos trabalhos de SAAD et al³²¹ encontra-se valores de substituição de cimento por argila calcinada (metacaulim) da ordem de 30 e 50%.

³²¹ SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A. **Properties of Mass Concrete Containing an Active Pozzolan Made from Clay** *Concrete International*, july/1982.

No entanto, como definido, o material pozolânico necessita de hidróxido de cálcio e da presença de água para se tornar um material aglomerante, então, com certeza, não será todo percentual de pozolana que será benéfico ao concreto pelo menos do ponto de vista de resistência mecânica. Elevados teores de pozolana podem se tornar materiais inertes e prejudicar o comportamento e a durabilidade do concreto.

Visto isso, torna-se necessário encontrar um modelo para a determinação do teor máximo de determinada pozolana a ser incorporado. Este é o ponto que se passa a considerar.

ZAMPIERI³²² apresentou uma abordagem teórica para a determinação do percentual de adição de pozolana em pastas de cimento. Feitas algumas considerações pode-se obter resultados interessantes quanto ao teor de pozolana a ser utilizado em concreto tanto como adição ou substituição.

Assim, se considerarmos que o clínquer libera aproximadamente 20%³²³ de Ca(OH)_2 após 28 dias de hidratação, a quantidade máxima de pozolana será aquela necessária para consumir esse hidróxido de cálcio. Mais do que esta quantia será pozolana inerte. Então vale dizer que

$$\text{Clínquer} + \text{pozolana} + \text{gipso} = 100\% \quad [6-1]$$

Se a quantidade de gipso adicionada ao clínquer for da ordem de 5% então tem-se

$$\text{Clínquer} + \text{pozolana} = 95\% \rightarrow \text{Clínquer} = 0,95 - \text{pozolana} \quad [6-2]$$

E numa condição de equilíbrio tem-se

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ gerado} = \text{Ca(OH)}_2 \text{ consumido} \quad [6-3]$$

$$\text{Onde} \quad \text{Ca(OH)}_2 \text{ gerado} = 20\% \text{ de clínquer} \quad [6-4]$$

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ consumido} = x \cdot \text{pozolana} \quad [6-5]$$

Então de [6-4] e [6-5] em [6-3] tem-se :

³²² ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 1993.

³²³ WILD, S.; KHATIB, J.M. **Portlandite Consumption in Metakaolin Cement Pastes and Mortars** *Cement and Concrete Research*, v.27, n.1, January/1997. pp.137-146.

$$0,20.c\acute{l}inquer = x.pozolana \quad [6-6]$$

De [6-2] em [6-6] tem-se $0,20 (0,95 - pozolana) = x.pozolana,$ [6-7]

logo $Pozolana = 0,19/(0,20 + x)$ [6-8]

Onde, para ZAMPIERI, x representa o equivalente de hidróxido que a pozolana consegue combinar após 28 dias de reação.

Entretanto se considerarmos como x o resultado do Teste de Chapelle, que determina a reatividade, de forma acelerada, basicamente, medindo quanto é consumido de CaO pela pozolana, então, para o metacaulim em estudo teríamos $x = 0,729$.

Portanto, adotando o método acima exposto com as considerações feitas, pode-se estabelecer, para o metacaulim um percentual máximo de substituição de

$$Pozolana = 0,19/0,729+0,20 = 20,5 \%$$

A quantidade de hidróxido de cálcio liberada pelo clínquer pode ser medida com análise quantitativa por difração de raios-x ou por termogravimetria³²⁴. Assim, pode-se obter um valor mais preciso para o Ca(OH)₂ produzido e ajustar a equação (VII) de modo a se obter um valor mais preciso para o teor de pozolana a ser utilizado.

De qualquer forma o resultado obtido para o percentual de substituição máximo foi compatível com aquele obtido através da modelagem proposta por PAPADAKIS, que considera um período muito longo de hidratação.

Os estudos realizados por WILD et al³²⁵ substituindo cimento por metacaulim nos percentuais de 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% concluíram que o teor ótimo de substituição de cimento por metacaulim, para que se tenha uma resistência máxima, em longo prazo, é de 20%, aproximadamente, confirmando os resultados teóricos obtidos neste trabalho.

³²⁴ TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry** Thomas Telford Publishing, 1997. 2nd edition.

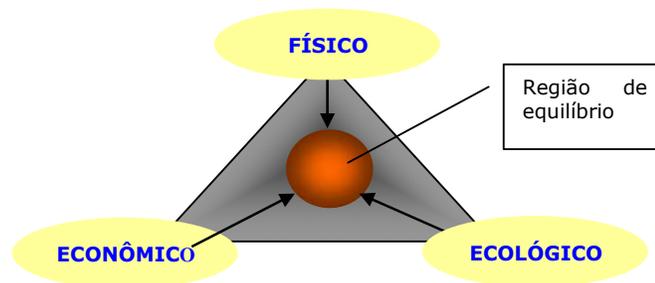
³²⁵ WILD, S.; KHATIB, J.M.; JONES, A. **Relative Strength, Pozzolanic Activity and Cement Hydration in Superplasticised Metakaolin Concrete** *Cement and Concrete Research*, v.26, n.10, October/1996. pp.1537-1544.

Capítulo 7

7. Avaliação Econômica

7.1. Introdução

Todo produto, numa economia capitalista e globalizada, para que possa sobreviver a um mercado competitivo, deve atender a um equilíbrio entre, pelo menos, três aspectos básicos. Primeiramente, o aspecto **físico**, onde as características de resistência mecânica e durabilidade são apreciadas; o segundo, **ecológico**, onde, o desenvolvimento sustentável é considerado frente à disponibilidade de recursos naturais, e, finalmente, o terceiro, e talvez o mais importante fator, o **econômico**, onde os custos de produção são mensurados.



Não basta ser promissor em apenas um aspecto. É preciso considerar que o mundo é uma fonte de reservas esgotáveis cujo uso deve ser cuidadosamente planejado e controlado para garantir a continuidade da existência do ser humano no planeta.

Alia-se a isso o fato de que os materiais e experimentos necessários para a obtenção de produtos de alta tecnologia são cada vez mais sofisticados e caros e o capital está, a cada dia, mais difícil de ser emprestado e a um custo cada vez mais elevado³²⁶.

³²⁶ Stewart, R.D. **Cost Estimating**. John Wiley & Sons, Inc., 2d.edition, 1991.

Nesse ambiente de custos crescentes torna-se imperioso o desenvolvimento de alternativas que minimizem os impactos e prejuízos ambientais, sociais, econômicos e financeiros resultados do mau uso dos recursos disponíveis.

Uma das maneiras de se expandir a disponibilidade das limitadas reservas naturais, de trabalho e capital, é através do aumento da produtividade. Aumentar produtividade não significa aumentar a produção, e conseqüentemente o consumo de matérias primas, mas sim obter a melhor produção de bens e serviços, dado uma certa quantidade de reservas³²⁶. Em outros termos, maximizar a produção e minimizar os custos.

Na indústria do concreto, por exemplo, pode-se aumentar a produtividade com o uso de aditivos. Segundo RIXOM³²⁷, uma redução de 33% no custo operacional foi obtida em estudo com aditivos superplastificantes em concretos de 20MPa.

Outra forma de maximização da produção é feita através do uso de concreto de alta resistência que permite a construção de estruturas mais esbeltas além proporcionar maior durabilidade, reduzindo, assim, o consumo do limitado recurso que nele é empregado; reserva natural, trabalho e capital.

O estudo do concreto, com suas diversas formulações e aplicações, deve atentar para essas análises, principalmente por se tratar do material mais consumido em todo o mundo, depois da água³²⁸.

7.2. Avaliação dos concretos estudados

O aspecto ecológico, relativamente aos concretos estudados, foi visto no Capítulo 1, onde se ressaltou os benefícios do uso de adições minerais para o desenvolvimento sustentável. No Capítulo XX os concretos foram avaliados sob o ponto de vista físico, onde a resistência mecânica e a durabilidade foram analisadas.

³²⁷ RIXOM, R. **The Economic Aspects of Admixture Use** *Cement and Concrete Composites*, v. 20, 1998. pp.141-147.

³²⁸ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora PINI, 2000.

Neste Capítulo faz-se a avaliação do ponto de vista econômico.

Segundo a **ASTM C-125**³²⁹ e o Comitê **ACI 116**³³⁰, o concreto pode ser definido como um material composto que consiste essencialmente de um meio aglomerante dentro do qual estão mergulhados partículas ou fragmentos de agregados. Em concretos de cimento Portland o meio aglomerante é composto basicamente por cimento Portland e água podendo ou não conter aditivos e adições minerais³³¹. Assim, a análise de custo deve levar em consideração a proporção e o custo de todos os materiais constituintes do concreto.

Três famílias de concreto foram estudadas, com três diferentes traços, sendo, um de referência, com 0% de substituição de cimento por pozolana; outro com 8% de substituição do cimento por metacaulim, e uma terceira com 8% de substituição do cimento por sílica ativa, conforme discriminado na Tabela 3-6.

7.3. Dedução da função custo

Três funções de custo, uma para cada família, foram deduzidas para avaliação dos concretos sob o ponto de vista econômico.

As funções custo/m³ ponderam o consumo e custos dos materiais empregados na obtenção dos concretos estudados. De um modo geral uma função custo pode ser representada como

$$K = \sum_I^n \$i \cdot C_i \quad [7-1]$$

onde : K = custo do concreto por metro cúbico (R\$/m³);

$\$i$ = é o custo do material "i", expresso em R\$/kg, e,

³²⁹ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Ceramic Glazed Structural Clay Facing Tile, Facing Brick and Solid Masonry Units. C 125**. In: *Annual Book of ASTM Standards*. v.04.02, Philadelphia, 1991.

³³⁰ AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **Cement and Concrete Terminology**: reported by ACI. Detroit, 1990.

³³¹ Os aditivos (admixtures) podem ser químicos (plastificantes, superplastificantes, redutores de água, incorporadores de ar, etc.) ou minerais (escória de alto forno, sílica ativa, cinza volante, metacaulim, etc.). No Brasil tem se tornado de praxe denominar o aditivo químico, como simplesmente aditivo, e, o aditivo mineral, como adição.

C_i = é o consumo do referido material "i", em kg/m³.

Expandindo-se a equação a Eq. 1-1, tem-se

$$K = \$_{ag} \cdot C_{ag} + \$_a \cdot C_a + \$_b \cdot C_b + \$_{ad} \cdot C_{ad} + \$_x \cdot C_x \quad , \quad [7-2]$$

onde

$\$_{ag}$ = custo do aglomerante (R\$/kg);

$\$_a$ = custo da areia (R\$/kg);

$\$_b$ = custo da brita (R\$/kg);

$\$_{ad}$ = custo do aditivo polifuncional (R\$/kg);

$\$_x$ = custo da água (R\$/kg);

C_{ag} = consumo de aglomerante por m³ de concreto (kg/m³);

C_a = consumo de areia por m³ de concreto (kg/m³);

C_b = consumo de brita por m³ de concreto (kg/m³);

C_{ad} = consumo de aditivo por m³ de concreto (kg/m³);

C_x = consumo de água por m³ de concreto (kg/m³).

A parcela referente aos aglomerantes, para os concretos com substituição de cimento por pozolanas, deve considerar o cimento e a pozolana de forma independente de modo que $\$_{ag} \cdot C_{ag} = \$_c \cdot C'_c + \$_m \cdot C_m$ para os concretos com metacaulim, e, $\$_{ag} \cdot C_{ag} = \$_c \cdot C'_c + \$_s \cdot C_s$, para os concretos com sílica ativa.

Assim, efetuando-se as devidas substituições na equação [7-2] obtêm-se as formas reduzidas das funções custos para os concretos estudados, conforme abaixo:

$$K_R = \$_c \cdot C_c + \$_a \cdot C_a + \$_b \cdot C_b + \$_{ad} \cdot C_{ad} + \$_x \cdot C_x \quad [7-3]$$

$$K_M = \$_c \cdot C'_c + \$_m \cdot C_m + \$_a \cdot C_a + \$_b \cdot C_b + \$_{ad} \cdot C_{ad} + \$_x \cdot C_x \quad [7-4]$$

$$K_S = \$_c \cdot C'_c + \$_s \cdot C_s + \$_a \cdot C_a + \$_b \cdot C_b + \$_{ad} \cdot C_{ad} + \$_x \cdot C_x \quad [7-5]$$

onde

K_R = função custo/m³ do concreto de referência (R\$/m³);

K_M = função custo/m³ do concreto com metacaulim (R\$/m³);

K_s = função custo/m³ do concreto com sílica ativa (R\$/m³);

$\$c$ = custo do cimento (R\$/kg);

$\$m$ = custo do metacaulim (R\$/kg);

$\$s$ = custo da sílica ativa (R\$/kg);

C_c = consumo de cimento por m³ de concreto (kg/m³);

C'_c = consumo de cimento por m³ de concreto com pozolana (kg/m³);

C_m = consumo de metacaulim por m³ de concreto (kg/m³);

C_s = consumo de sílica ativa por m³ de concreto (kg/m³).

$$C_c = C_{ag} \quad [7-6]$$

$$C'_c = c \cdot C_{ag} \quad [7-7]$$

$$C_m = m \cdot C_{ag} \quad [7-8]$$

$$C_s = s \cdot C_{ag} \quad [7-9]$$

$$C_{ad} = ad \cdot C_{ag} \quad [7-10]$$

$$C_a = a \cdot C_{ag} \quad [7-11]$$

$$C_b = b \cdot C_{ag} \quad [7-12]$$

$$C_x = x \cdot C_{ag} \quad [7-13]$$

onde

C_{ag} = consumo de aglomerantes por m³ de concreto;

c = percentual dos aglomerantes relativo ao cimento;

m = percentual dos aglomerantes relativo ao metacaulim;

s = percentual dos aglomerantes relativo à sílica ativa;

a = teor de areia em relação aos aglomerantes;

b = teor de brita em relação aos aglomerantes;

ad = teor de aditivo em relação aos aglomerantes;

x = teor de água em relação aos aglomerantes.

Substituindo as equações [7-6] a [7-13] nas equações [7-3] a [7-5] tem-se :

$$K_R = C_c (\$c + a \cdot \$a + b \cdot \$b + ad \cdot \$ad + x \cdot \$x) \quad [7-14]$$

$$K_M = C_{ag} (c \cdot \$c + m \cdot \$m + a \cdot \$a + b \cdot \$b + ad \cdot \$ad + x \cdot \$x) \quad [7-15]$$

$$K_S = C_{ag} (c \cdot \$c + s \cdot \$s + a \cdot \$a + b \cdot \$b + ad \cdot \$ad + x \cdot \$x) \quad [7-16]$$

Os consumos de cimento e de aglomerantes podem ser obtidos, respectivamente, através da equação [7-17], de acordo com HELENE; TERZIAN³³², e, equação [7-18], a seguir:

$$C_c = \frac{1000 - ar}{\frac{1}{\gamma_c} + \frac{a}{\gamma_a} + \frac{b}{\gamma_b} + \frac{ad}{\gamma_{ad}} + x} \quad [7-17]$$

$$C_{ag} = \frac{1000 - ar}{\frac{c}{\gamma_c} + \frac{p}{\gamma_p} + \frac{a}{\gamma_a} + \frac{b}{\gamma_b} + \frac{ad}{\gamma_{ad}} + x} \quad [7-18]$$

onde

ar = ar incorporado ao concreto;

³³² HELENE, P., TERZIAN, P. **Manual de Dosagem e Controle do Concreto** Editora PINI, São Paulo, out/1998.

p = percentual de substituição de cimento por pozolana (metacaulim (m) ou sílica ativa (s)).

γ_i = massa específica do material " i ".

Substituindo a eq.1-17 na eq.1-14 chega-se à equação geral do custo por metro cúbico para o concreto de referência, onde não houve substituição de cimento por pozolana. Assim,

$$K_R = \frac{(1000 - ar)(\$_c + a.\$_a + b.\$_b + ad.\$_{ad} + x.\$_x)}{\frac{l}{\gamma_c} + \frac{a}{\gamma_a} + \frac{b}{\gamma_b} + \frac{ad}{\gamma_{ad}} + x} \quad [7-19]$$

Substituindo-se a Eq.1-18 na Eq.1-15 obtém-se a equação geral do custo por metro cúbico do concreto com substituição de cimento por metacaulim, abaixo.

$$K_M = \frac{(1000 - ar)(c.\$_c + m.\$_m + a.\$_a + b.\$_b + ad.\$_{ad} + x.\$_x)}{\frac{c}{\gamma_c} + \frac{m}{\gamma_m} + \frac{a}{\gamma_a} + \frac{b}{\gamma_b} + \frac{ad}{\gamma_{ad}} + x} \quad [7-20]$$

E, da mesma forma que mostrado acima, da substituição da Eq.1-18 na Eq.1-16 e fazendo os ajustes cabíveis, tem-se a equação do custo por metro cúbico do concreto com substituição de cimento por sílica ativa, conforme Eq. 1-21.

$$K_S = \frac{(1000 - ar)(c.\$_c + s.\$_s + a.\$_a + b.\$_b + ad.\$_{ad} + x.\$_x)}{\frac{c}{\gamma_c} + \frac{s}{\gamma_s} + \frac{a}{\gamma_a} + \frac{b}{\gamma_b} + \frac{ad}{\gamma_{ad}} + x} \quad [7-21]$$

7.4. Adequação das funções custo aos concretos estudados

Para a previsão de custos por metro cúbico dos concretos estudados foram empregados os custos das matérias primas, vigentes no mercado atualmente, e os valores de suas respectivas massas específicas, que constam da Tabela 7-1.

O percentual de substituição de cimento por pozolanas e o teor de aditivos químicos foram previamente estabelecidos resultando para as variáveis c , m , s e ad os valores fixos iguais a 0,92, 0,08, 0,08 e 0,008, respectivamente.

Tabela 7-1 Custos e massas específicas das matérias primas dos concretos estudados.

	Custo da matéria prima	Massa específica
Cimento	$\$c = 0,33$ (R\$/kg);	$\gamma_c = 3,03$ g/cm ³
Metacaulim	$\$m = 0,60$ (R\$/kg);	$\gamma_m = 2,65$ g/cm ³
Sílica ativa	$\$s = 1,2$ (R\$/kg)	$\gamma_s = 2,22$ g/cm ³
Areia	$\$a = 0,0102$ (R\$/kg);	$\gamma_a = 2,65$ g/cm ³
Brita 1	$\$b = 0,0113$ (R\$/kg);	$\gamma_b = 2,66$ g/cm ³
Aditivo químico	$\$ad = 1,43$ (R\$/kg);	$\gamma_{ad} = 1,21$ g/cm ³
Água	$\$x = 0,00150$ (R\$/kg);	$\gamma_x = 1,00$ g/cm ³

Os valores de a e b foram deduzidos em função de m (agregados secos totais, em massa) a partir das relações,

$$m = a + b \tag{7-22}$$

e
$$\alpha = \frac{l + a}{l + m} \tag{7-23}$$

onde α é denominado teor de argamassa.

Nos concretos estudados adotou-se um teor de argamassa de 49%. Assim, chegou-se aos seguintes valores de a e b em função de m .

$$a = 0,49 \cdot m - 0,51 \tag{7-24}$$

e
$$b = 0,51 \cdot (m + 1) \tag{7-25}$$

7.4.1. Concreto de referência

Para o concreto de **referência** obteve-se, pela Lei de Lyse, a relação $m = 0,035 + 9,52 \cdot x$, que substituída nas equações 7-24 e 7-25 resultam

$$a = 4,67 \cdot x - 0,49 \quad e \quad b = 4,86 \cdot x + 0,53$$

onde x é a relação água/cimento.

Substituindo na Eq.7-19 os valores de a e b , acima, e ainda os respectivos custos e massas específicas que constam da Tabela 7-1, bem como, considerando-se o teor de ar incorporado como a média dos valores encontrados para o concreto de referência nas três famílias e igual a 1,9%, chega-se à função custos para o concreto de referência, dada pela equação 7-26.

$$K_R = \frac{335,89 + 100,55 \cdot \frac{a}{c}}{0,35 + 4,59 \cdot \frac{a}{c}} \quad [7-26]$$

A equação 7-26 pode ser colocada em função da resistência à compressão do concreto, numa certa idade, através da Lei de Abrams. Por exemplo, para o concreto de referência, considerando-se 28 dias de idade, obteve-se a seguinte equação representativa da Lei de Abrams

$$f_{c,28\text{dias}} = \frac{108}{6,6 \cdot \frac{a}{c}} \quad [7-27]$$

Substituindo a Eq.7-27 em 7-26, chega-se a

$$K_R = \frac{585,25 - 122,67 \cdot \log f}{11,73 - 5,60 \cdot \log f} \quad [7-28]$$

onde f é a resistência à compressão aos 28 dias, em MPa.

7.4.2. Concreto com metacaulim

De forma semelhante pode-se obter a função custo para o concreto com substituição de 8% do cimento, em massa, por metacaulim.

A relação representativa da Lei de Lyse, para o concreto com metacaulim, obtida dos estudos, é dada por $m = 0,167 + 8,33 \cdot x$, que substituída em 7-24 e 7-25 resultam

$$a = 4,08 \cdot x - 0,43 \quad \text{e} \quad b = 4,25 \cdot x + 0,60$$

onde x é a relação água/aglomerantes.

Substituindo esses valores de a e b na Eq. 7-20, e considerando os valores de custos e massas específicas das matérias primas constantes da

Tabela 7-1, e ainda, o teor de ar incorporado como a média dos valores encontrados para os concretos com metacaulim e igual a 1,5%, obtém-se a “função custo por metro cúbico” do concreto com substituição de 8% de cimento por metacaulim, representada pela Eq.7-29.

$$K_M = \frac{359,92 + 89,75 \cdot \frac{a}{ag}}{0,40 + 4,14 \cdot \frac{a}{ag}} \quad [7-29]$$

A Eq.7-29 também pode ser expressa em função da resistência à compressão através da Lei de Abrams, para uma determinada idade. Por exemplo, para 28 dias de idade, a equação obtida que representa a lei de Abrams no concreto com metacaulim foi

$$f_{c,28\text{dias}} = \frac{137}{7,2 \cdot \frac{a}{ag}} \quad [7-30]$$

Substituindo a Eq.7-30 em 7-29 obtém-se

$$K_M = \frac{583,61 - 104,68 \cdot \log f}{10,72 - 4,83 \cdot \log f} \quad [7-31]$$

7.4.3. Concreto com sílica ativa

De modo similar pode-se obter a função custo para o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por sílica ativa.

A equação representativa da Lei de Lyse obtida dos estudos para o concreto com sílica ativa é dada por $m = 9,09 \cdot x$, que substituída em 7-24 e 7-25 resultam

$$a = 4,45 \cdot x - 0,51 \quad \text{e} \quad b = 4,64 \cdot x + 0,51$$

onde x é a relação água/aglomerantes.

Substituindo esses valores de a e b na Eq. 7-21, e considerando os valores de custos e as massas específicas das matérias primas, que constam da Tabela 7-1, e ainda, que o teor de ar incorporado corresponde à média dos valores encontrados para os concretos com sílica ativa e igual a 1,9%, obtém-se a “função custo por metro cúbico” do concreto com substituição de 8% de cimento por sílica ativa, representada pela Eq.7-32.

$$K_s = \frac{403,78 + 97,41. \frac{a}{ag}}{0,35 + 4,42. \frac{a}{ag}} \quad [7-32]$$

A Eq.7-32 também pode ser expressa em função da resistência à compressão através da Lei de Abrams, para uma determinada idade. Por exemplo, para 28 dias de idade, a equação obtida que representa a lei de Abrams no concreto com sílica ativa foi

$$f_{c,28\text{dias}} = \frac{140}{8,2 \frac{a}{ag}} \quad [7-33]$$

Substituindo a Eq.7-33 em 7-32 obtém-se

$$K_s = \frac{632,55 - 106,60. \log f}{10,73 - 4,84. \log f} \quad [7-34]$$

7.5. Aplicação prática das funções custo.

Inicialmente é feita uma avaliação da influência da utilização de adição mineral nos custos dos concretos levando-se em consideração apenas os concretos no estado fresco, situação representada pelas equações 7-26, 7-29 e 7-32. Assim, a partir dessas equações, obtiveram-se os custos dos concretos para diversas relações água/materiais cimentícios (a/mc), que constam da Tabela 7-2.

Observa-se claramente na Figura 7-1, representação gráfica dos valores obtidos na Tabela 7-2, que os custos diminuem com o aumento da relação água/materiais cimentícios em razão da conseqüente redução da quantidade de materiais cimentícios, constituinte mais caro do concreto, proporcionalmente à quantidade de agregados.

Observa-se também que, para uma determinada relação água/materiais cimentícios, os concretos de custos mais elevados são aqueles com substituição de cimento por sílica ativa, em seguida os concretos com metacaulim e, finalmente, os de menores custos, são os de referência, sem substituição de cimento por pozolana. Essa diferença de custos entre os concretos é proporcional ao custo das adições minerais. Em termos atuais, para a mesma massa, a sílica

ativa e o metacaulim têm preços da ordem de 360% e 180% o valor do cimento Portland, respectivamente, conforme Tabela 7-1.

Tabela 7-2 Custos dos concretos estudados para diversas relações água/materiais cimentícios.

Relação a/ag (kg/kg)	RF (R\$)	MC (R\$)	MC/RF (%)	SA (R\$)	SA/RF (%)
0,30	211,96	235,59	111,2	258,36	121,9
0,35	189,67	211,65	111,6	230,82	121,7
0,40	172,05	192,52	111,9	209,04	121,5
0,45	157,79	176,89	112,1	191,37	121,3
0,50	146,00	163,88	112,3	176,75	121,1
0,55	136,09	152,89	112,3	164,46	120,8
0,60	127,65	143,47	112,4	153,97	120,6
0,30	211,96	235,59	111,2	258,36	121,9

a/mc: água/materiais cimentícios

RF: Concreto de Referência

MC: Concreto com Metacaulim

SA: Concreto com Sílica Ativa

Assim, obviamente, quando uma parte do cimento é substituída por um material mais caro, como o metacaulim ou a sílica ativa, mesmo que em pequenas proporções, o concreto resultante tem um custo mais elevado.

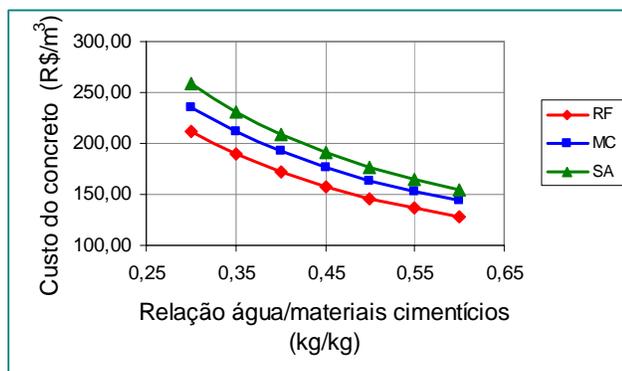


Figura 7-1 Custo dos concretos estudados para várias relações água/aglomerantes.

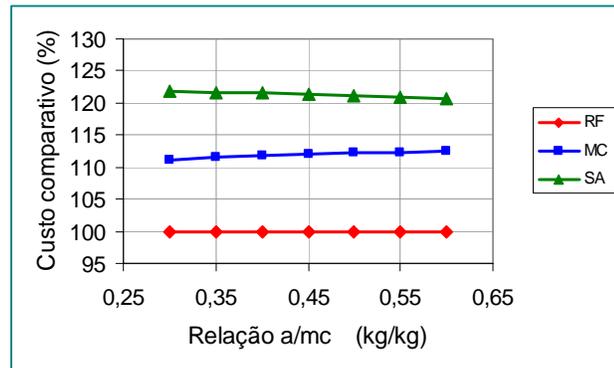


Figura 7-2 *Diferença percentual entre os custos dos concretos estudados, para uma determinada relação a/mc.*

Até o momento não foi possível visualizar os benefícios econômicos efetivos que a incorporação de adições minerais pode trazer aos concretos principalmente porque as análises feitas se basearam praticamente no concreto no estado fresco. Assim fazer uso de adições minerais apenas para modificar algumas propriedades tais como a trabalhabilidade, a coesão, a água de amassamento, etc não justificariam o seu emprego, exceto em casos especiais, devido ao aumento dos custos iniciais que resultam.

No entanto, quando se faz uma análise econômica considerando-se as propriedades do concreto endurecido evidenciam-se os benefícios de utilização de adições minerais em concretos, principalmente o metacaulim, como será visto adiante.

Assim, quando se substituiu a relação água/aglomerantes nas equações 7-26, 7-29 e 7-32 pelas respectivas relações de Abrams, aos 28 dias de idade, obtendo-se as equações 7-28, 7-31 e 7-34 em função da resistência mecânica, alcançou-se uma ferramenta através da qual se tornou possível vislumbrar os benefícios da utilização de pozolanas em substituição ao cimento.

Na Tabela 7-3 são apresentados os custos dos concretos estudados para determinadas resistências à compressão.

Tabela 7-3 Custos totais e comparativos dos concretos estudados para diversas resistências à compressão, aos 28 dias.

$f_{c,28\text{dias}}$ (MPa)	RF (R\$)	MC (R\$)	MC/RF (%)	SA (R\$)	SA/RF (%)
30	116,84	119,64	102,4	132,68	113,6
35	128,39	129,36	100,8	143,69	111,9
40	140,92	139,47	99,0	155,16	110,1
45	154,71	150,11	97,0	167,24	108,1
50	170,07	161,40	94,9	180,07	105,9
55	187,38	173,47	92,6	193,80	103,4
60	207,14	186,47	90,0	208,59	100,7

RF: Concreto de Referência
MC: Concreto com Metacaulim
SA: Concreto com Sílica Ativa

Plotando-se os valores da Tabela 7-3 na observa-se a interessante variação dos custos com a resistência à compressão. O intervalo entre 30 e 60 MPa compreendem as resistências à compressão obtidas para os concretos estudados, aos 28 dias.

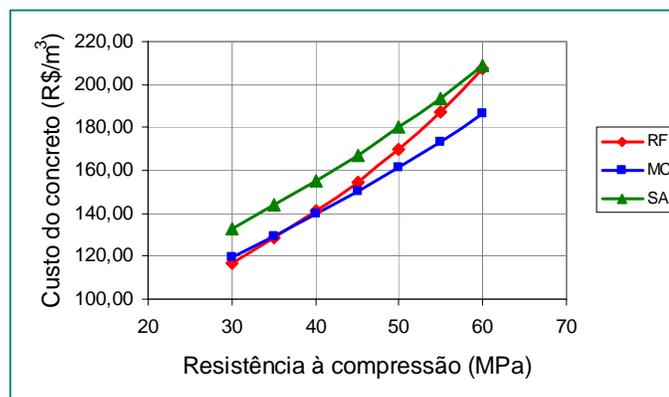


Figura 7-3 Custos por metro cúbico (R\$/m³) dos concretos estudados, para diversas resistências à compressão, aos 28 dias.

Analisando-se, inicialmente, a Figura 7-3, nota-se que o concreto com substituição de cimento por sílica ativa apresenta sempre o maior custo para todas as resistências à compressão exceto para f_c igual a 60 MPa quando iguala ao custo do concreto de referência.

Observa-se que para um concreto com 30 MPa o concreto de referência apresenta menor custo, no entanto, conforme Figura 7-3, à medida que se busca um concreto mais resistente a situação de custo se modifica e no intervalo entre 30 e 40 MPa o concreto com metacaulim passa a ser o de menor custo, situação que mantém até 60 MPa, limite adotado para análise.

O valor de resistência à compressão a partir do qual o concreto com metacaulim passa a ser o de menor custo pode ser obtido igualando-se as equações 7-28 e 7-31 e assim chega-se a $\log f = 1,5545$. Portanto $f = 35,8 \text{ MPa}$, de acordo com o resultado obtido graficamente.

A inversão de custos observada a partir de 35,8 MPa pode ser justificada como resultado de diferentes relações água/materiais cimentícios necessárias aos concretos de referência e aos concretos com adição mineral para a obtenção de determinada resistência à compressão. No diagrama de dosagens apresentado na Figura 5-27, observa-se claramente que uma determinada resistência à compressão leva à diferentes consumos de aglomerantes, constituintes de custo mais elevado nos concretos, conforme se observa na Tabela 7-1. Assim, para uma mesma resistência à compressão, os concretos são obtidos a partir de diferentes traços e por isso diferentes custos.

Como também pode ser notado na Tabela 5-8 e na Tabela 5-9, o concreto de referência necessita mais aglomerantes para obter a mesma resistência alcançada pelo concreto com metacaulim e com sílica ativa, com menores quantidades de aglomerantes. Ainda, é interessante notar que os custos dos aglomerantes comparativamente ao dos concretos correspondem a 85%, em média, nos concretos de referência e 78%, em média, nos concretos com metacaulim e sílica ativa, conforme Tabela 7-4. Ainda, é importante notar que ao metacaulim corresponde um custo da ordem de 10 a 11% sobre o custo do concreto ao passo que a sílica ativa corresponde a 19%.

Quando se analisa os custos para a obtenção de concretos com resistência à compressão de 40 MPa nota-se que o custo dos aglomerantes acompanha o custo total dos concretos.

Tabela 7-4 *Influência dos aglomerantes no custo do concreto para as resistências à compressão de 30 e 40 MPa, aos 28 dias.*

$f_{c,28 \text{ dias}}$ (MPa)		a/agl (kg/kg)	M (kg/kg)	C (kg/m ³)	Aglom. (kg/m ³)	Custo do aglomerante (R\$/m ³)		Custo do concreto (R\$/m ³)	Custo Agl./ custo conc. (%)
						parcial	total		
30	RF	0,68	6,51	290	290 (c)	96,00	96,00	116,00	83
	MC	0,77	6,58	256	236 (c)	78,00	90,00	120,00	65
					20 (m)	12,00			10
	AS	0,73	6,64	257	236 (c)	78,00	103,00	133,00	59
					21 (s)	25,00			19
40	RF	0,53	5,08	361	361 (c)	119,00	119,00	140,00	85

	MC	0,62	5,33	310	285 (c)	94,00	109,00	139,00	67
					25 (m)	15,00			11
	AS	0,60	5,45	307	282 (c)	93,00	123,00	155,00	60
					25 (s)	30,00			19

RF: Concreto de referência; **MC:** Concreto com metacaulim; **SA:** Concreto com sílica ativa
(c): cimento; (m): metacaulim; (s): sílica ativa
m: relação agregados secos/cimento, em massa
C: consumo de aglomerantes

Na Figura 7-4 observa-se duas importantes informações podem ser colhidas. Primeiro, que o custo dos concretos com adição diminui, relativamente ao concreto de referência, à medida que se busca uma maior resistência à compressão. Segundo, mesmo em termos relativos é possível verificar que o concreto com substituição de cimento por metacaulim é o que apresenta menor custo na faixa analisada entre 35,8 MPa e 60 MPa.

Nota-se também que, embora o concreto com substituição de 8% de cimento, em massa, por sílica ativa tenha comportamento similar ao do concreto com metacaulim, reduzindo o custo relativo com o aumento da resistência à compressão, ele se encontra sempre num nível de custo mais elevado, dentro da faixa de resistência estudada, principalmente pelo custo mais elevado da sílica ativa frente ao cimento Portland e ao metacaulim.

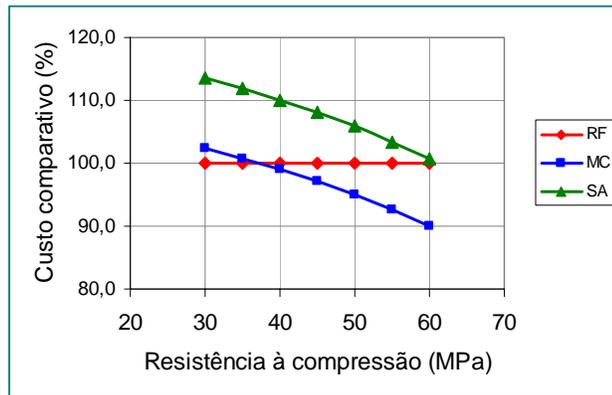


Figura 7-4 *Análise comparativa de custos dos concretos estudados, para resistência à compressão entre 30 e 60 MPa.*

Observa-se ainda na Figura 7-4 que para resistência à compressão de 60 MPa o concreto com metacaulim chega a ter um custo 10% inferior aos demais concretos.

A alta reatividade do metacaulim, proporcionando concretos mais resistentes, e o seu baixo custo, se comparado à sílica, são os principais fatores que levam o concreto com substituição de cimento por metacaulim a apresentar as melhores performances em termos de custos quando comparado aos concretos de referência e com substituição de cimento por sílica ativa.

Capítulo 8

8. Conclusões

As adições pozolânicas têm sido utilizadas desde o império romano quando principalmente cinzas vulcânicas eram incorporadas a argamassas de cal e areia para obtenção de um aglomerante hidráulico.

Esse procedimento foi levado a todas as regiões conquistadas e quando não havia possibilidade de obtenção de cinza vulcânica os romanos passaram a usar uma técnica que há muito era usada pelos egípcios, mas que estava perdida nos tempos, e que consistia em moer materiais cerâmicos, tijolos, ladrilhos, objetos, etc. e incorporá-los à argamassa. Os resultados eram semelhantes aos obtidos com a cinza vulcânica. Um resumo histórico da utilização do metacaulim pode ser visto em 2.2.

Essa técnica egípcia pode ser considerada a origem do metacaulim que, resumidamente, nada mais é do que argila caulinítica calcinada em temperaturas entre 700°C e 800°C, conforme 2.3, e que depois de moída é incorporada em concreto, como adição, somando-se ao cimento, ou, como substituição, substituindo parte do cimento, que foi a opção adotada neste estudo.

Neste estudo foram desenvolvidas três famílias de concreto sendo uma com substituição de 8% do cimento, em massa, por metacaulim; outra com substituição de 8% do cimento, em massa, por sílica ativa, e, uma terceira família onde não houve substituição, denominado concreto de referência. A família de concreto com sílica ativa também foi adotada como uma referência uma vez que essa adição, além de possuir características pozolânicas como o metacaulim, tem sido a mais utilizada na obtenção de concretos de alta resistência.

Ambas adições pozolânicas, e, quando utilizadas em substituição ao cimento exercem influência sobre o concreto, tanto no estado fresco como, e principalmente, no estado endurecido, conforme observado e analisado no Capítulo 5.

Quando um material pozolânico entra em contato com soluções alcalinas, como o hidróxido de cálcio (CaOH_2), em meio aquoso, ocorrem reações químicas, também denominadas reações pozolânicas.

Quando se faz uso de adição pozolânica no concreto, essa reação ocorre nos poros onde estão presentes água e hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento. Dessa reação resultam compostos similares ao CSH resultante da hidratação do cimento. Assim, uma nova forma aglomerante se desenvolve nos concretos melhorando as suas características de resistência e de durabilidade.

A cinética da reação pozolânica depende, segundo TAKEMOTO; UCHIKAWA³³³, entre outros fatores, da finura do material e assim sendo a sílica que apresentou área de superfície específica igual a 21.100 m^2 por quilo deveria apresentar resultados mais expressivos que o metacaulim com 15.210 m^2 por quilo, no entanto não é o que se observa. O efeito finura da sílica ativa é compensado pela reatividade pozolânica onde o metacaulim apresenta um valor de $729,4 \text{ mg CaO/mg}$ de amostra, pelo teste de Chapelle, contra $593,2 \text{ mg CaO/mg}$ de amostra da sílica ativa. Esse maior valor de reatividade pozolânica do metacaulim pode ser justificado por SOUZA SANTOS³³⁴ que mostrou que a reatividade pozolânica aumenta com o aumento do teor de Al_2O_3 e o metacaulim utilizado possui 35,3% de alumina.

Assim sendo, na inexistência de parâmetros que permitam uma avaliação da reatividade da adição pozolânica principalmente pelas inúmeras variáveis que são envolvidas conclui-se por avaliar as suas propriedades através somente de ensaios de resistência mecânica e de durabilidade como se fez neste estudo.

8.1. Concreto no estado fresco

As propriedades do concreto no estado fresco são as primeiras a sofrerem alterações com o uso de adições minerais principalmente por se tratarem de um material muito fino.

³³³ TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. **Hydration of Pozzolanic Cement**. In: 7th *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, pp. IV-2 /1-29. 1980.

³³⁴ SOUZA SANTOS, P. **Argilas para Pozolanas** *Cerâmica*, v.12, n. 47/48, set-dez/1966. pp.294-311.

O metacaulim promove uma melhora considerável na trabalhabilidade principalmente em razão do formato lamelar de suas partículas que permitem um “efeito deslizamento” de uma placa sobre a outra, funcionando assim como um ‘lubrificante’, o que resulta uma maior facilidade de mistura, lançamento, adensamento e acabamento. Já o efeito produzido pela sílica é um efeito de rolamento dado o formato esférico de suas partículas.

Outra propriedade bastante afetada pelo uso do metacaulim é a coesão. Embora o teor de argamassa dos concretos fosse o mesmo observou-se que o concreto com sílica apresentou uma elevada coesão, comparada aos demais concretos, permanecendo aderido na betoneira e nos objetos utilizados para seu manuseio exigindo assim uma energia maior para sua manipulação. Uma maior coesão, comparada ao concreto de referência, também foi observada no concreto com metacaulim, no entanto, não atingiu os mesmos níveis de aderência do concreto com sílica. Essa coesão desenvolvida pelos concretos com adição também podem ser explicada pela sua microestrutura e pelo formato de suas partículas.

A forma das partículas de metacaulim pode explicar também o fato de o concreto com substituição de cimento por metacaulim ter apresentado sempre o menor teor de ar incorporado. Acredita-se que a forma lamelar possa proporcionar um preenchimento mais eficiente dos vazios resultando em menor volume de poros.

Interessante notar que, embora o menor teor de ar incorporado tenha apresentado pelo concreto com metacaulim disso não resultou massa específica maior como era de se esperar. Isso porque esses concretos, como se observou, incorporaram maior quantidade de água para o mesmo “slump” de modo que essa água adicional compensou o preenchimento efetivo dos poros promovido pelas partículas de metacaulim.

De um modo geral, o que se observou, com relação às propriedades do concreto no estado fresco, entre as famílias de concreto estudadas, foi uma melhora significativa promovida com o uso de metacaulim. Tanto para o concreto manipulado e transportado por padiolas, como, principalmente, para o bombeado, os benefícios trazidos com o uso de metacaulim resultarão em ganho, até mesmo financeiro, tendo em vista a menor energia necessária para sua manipulação, colocação, adensamento e acabamento.

À mesma conclusão não se pode chegar com relação aos concretos com sílica ativa e o de referência. O primeiro porque a sílica produz uma coesão muito grande e, ao contrário do concreto com metacaulim, proporciona um aumento de energia de manipulação não só da força humana, com a mudança da tixotropia do material, como para bombeamento. Dificulta a limpeza de betoneiras, balões dos caminhões betoneiras, equipamentos, etc, resultando num gasto adicional. É claro que essa coesão pode ser usada para o concreto projetado que pede essa característica para evitar deslocamento e reflexão do material. No entanto, estudos realizados por FIGUEIREDO et al³³⁵ demonstraram que o metacaulim também é uma adição mineral efetiva para uso em concreto projetado.

8.2. Concreto no estado endurecido

8.2.1. Resistência Mecânica

O desenvolvimento das resistências à compressão nos concretos estudados se dá de forma diferente quando se comparam os valores para os concretos de referência e os concretos com adição. O concreto de referência nos primeiros dias apresenta valores mais elevados de resistência à compressão, que só serão alcançados pelos concretos com adição após os 7 dias de idade.

Isso se deve ao fato de que o concreto de referência, CPV-ARI Plus RS, já desenvolve rapidamente, nos primeiros dias, a maior parte de sua resistência ao passo que os concretos com adição tem o desenvolvimento de sua resistência inicial prejudicada pelos fatores que seguem:

1 - As reações pozolânicas no concreto se processam fazendo uso da água e do hidróxido de cálcio, presente nos poros, resultante da hidratação do cimento. No entanto, nas primeiras idades ainda não se tem hidróxido de cálcio suficiente para o início dessas reações. Assim, para efeito de resistência, nesse período inicial, as adições pozolânicas podem ser consideradas como adições inertes do ponto de vista aglomerante, e com isso o que realmente ocorre é uma redução na quantidade total de aglomerantes, quando se compara o concreto

³³⁵ FIGUEIREDO, A.D.; LACERDA, C.S.; GALLO, G. **Concreto Projetado Via Úmida com Metacaulim** In: 45º. Congresso Brasileiro do Concreto, Instituto Brasileiro do Concreto, III-023, 2003.

com adições ao concreto de referência, e conseqüentemente um menor valor de resistência inicial.

2 - Do ponto de vista microscópico, conforme YANEB et al³³⁶, a baixa resistência inicial dos cimentos contendo adições pozolânicas se deve ao fato de que os produtos da reação entre os grãos de pozolana e a solução supersaturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aparecem como cristais em forma de agulha que não crescem, continuamente, em tamanho e têm poucos e fracos pontos de contato.

3 - Outra causa que contribui para a menor resistência inicial, ainda segundo YANEB et al, é que as adições pozolânicas aceleram a hidratação dos silicatos do clínquer o que provoca a formação de muitos filamentos curtos com poucos pontos de contato entre eles. Mais tarde esses elementos se embaraçam formando uma estrutura densa e a pasta de cimento, então, aumenta em resistência.

Posteriormente, com as reações pozolânicas se desenvolvendo, os concretos com adição passam a apresentar resistências bem mais elevadas que o concreto de referência.

Não se observaram, em todas as idades pesquisadas, diferenças significativas entre as resistências do concreto com sílica ativa e o concreto com metacaulim. Isso porque, conforme exposto no início deste capítulo, a menor área de superfície específica do metacaulim é compensada pela sua maior reatividade pozolânica comparativamente à sílica ativa.

O uso de adições pozolânicas, principalmente o metacaulim, demonstrou melhoras na resistência à tração do concreto em parte porque as reações pozolânicas que ocorrem nos poros produzem CSH adicional que preenche os espaços e reduz as tensões nas extremidades dos poros evitando a propagação das microfissuras e ainda porque as reações pozolânicas do metacaulim reduzem o tamanho e a concentração de cristais de hidróxido de cálcio, na zona de transição, um dos principais pontos da fragilidade do concreto à tração, segundo MEHTA; MONTEIRO³³⁷.

³³⁶ YANEB, I.; RADENKOVA-YANEVA, M.; LAZAROV, I.; TCHULEVA, E. **Structure of the Products of Hydration of Cement with Shale Ash** In: 7th. *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, pp.42-47.

³³⁷ MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora PINI, 2000.

Já o módulo de elasticidade se beneficia da estrutura mais densa resultante das reações pozolânicas apresentando valores superiores nos concretos com metacaulim comparativamente ao concreto de referência.

Assim, considerando o que se avaliou neste estudo em termos de resistência mecânica, pode-se concluir que o metacaulim promove melhoras significativas, em níveis similares aos da sílica ativa.

8.2.2. Durabilidade

Os ensaios de durabilidade assim como os de resistência mecânica serviram para apresentar uma idéia da influência do metacaulim nos concretos. Os ensaios realizados foram de resistência à penetração de íons cloreto, absorção de água, índice de vazios e resistividade elétrica.

Com relação à resistência à penetração de íons cloreto, o ensaio seguiu o procedimento adotado pela ASTM C 1202 e resultou numa classificação como de muito alta resistência para os concretos com metacaulim e com sílica, o que os torna concretos duráveis e recomendáveis para aplicações em ambientes agressivos com predominância de cloretos. Interessante notar que, embora na mesma classificação, os concretos com sílica ativa apresentaram carga passante, em Coulombs, bem menores que as observada para o concreto com metacaulim.

Essa diferença observada pode ser justificada através da microestrutura resultante das reações pozolânicas que ocorrem com o metacaulim e com a sílica ativa.

Segundo TUUTI³³⁸ apud ISAIA³³⁹, as fases aluminato e ferro-aluminato do cimento, juntamente com a alumina das pozolanas, são os responsáveis pela retenção de cloretos nas pastas hidratadas. Ainda, ISAIA conseguiu estabelecer uma correlação linear positiva entre a corrente passante, em Coulombs, e o teor total de cloretos retidos, em percentagem. Daí se conclui que o metacaulim, por conter alumina (a utilizada nos estudos tem 35,3%), leva o concreto com

³³⁸ TUUTI, K. **Corrosion of Steel in Concrete** *Stockolm: Swedish Cement and Concrete Research Institute*, 1982.

³³⁹ ISAIA, G.C. **Efeitos de Misturas Binárias e Ternárias de Pozolanas em Concreto de Elevado Desempenho: Um Estudo de Durabilidade com Vistas à Corrosão da Armadura** *Tese de Doutorado*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1995.

metacaulim a uma maior retenção de cloretos e conseqüentemente uma maior carga passante em Coulombs, quando comparado ao concreto com sílica.

Dos ensaios de absorção de água observou-se claramente que parte dos concretos com metacaulim e dos concretos com sílica ativa atendem aos critérios de duráveis, com absorção menor que 4,2%, enquanto os concretos sem adições apresentam absorção de água bem superior e menor vida útil em ambientes agressivos e úmidos.

Situação similar ocorre com os resultados de índice de vazios onde os concretos com adição apresentaram menores índices de vazios. Três fatores foram considerados para justificar esses resultados:

1. As reações pozolânicas que ocorrem nos poros do concreto vão preenchendo os vazios com cristais de CSH tornando o concreto menos poroso;
2. A parte que não reagiu do metacaulim ou mesmo da sílica ativa, por ser muito fina, acaba por funcionar como "filler" preenchendo fisicamente os poros do concreto;
3. A presença de finos no concreto, no estado fresco, melhora a trabalhabilidade e conseqüentemente o adensamento torna-se mais efetivo resultando num concreto menos poroso.

Quanto à resistividade elétrica foi observado comportamento bastante similar entre os concretos com adição mineral onde ficaram numa situação de elevada resistividade elétrica, acima de 60 k Ω .cm que, segundo considerações do *fib* (CEB-FIP), podem ser considerados com baixa taxa de corrosão esperada. O mesmo não ocorreu com o concreto de referência.

Embora os concretos com adição tenham recebido essa classificação, valores significativamente mais baixos de resistividade foram observados no concreto com metacaulim comparativamente ao concreto com sílica ativa.

O metacaulim possui ferro (4,0%) e a alumina (35,3%) em sua constituição e ambos possuem alta condutibilidade elétrica, ao passo que a sílica (SiO₂), da sílica ativa, possui baixa condutibilidade elétrica. Essa diferença na constituição química das adições pode ser a responsável pelo comportamento diferenciado observado entre o concreto com sílica ativa e o concreto com

metacaulim. E, assim sendo, pode-se concluir que apresentará maior condutibilidade elétrica, ou seja, menor resistividade elétrica, o concreto com metacaulim, como ocorreu.

Mais que a resistência mecânica, a durabilidade dos concretos tem sido alvo de muita preocupação e interesse, não só pela garantia de vida útil das estruturas como também pela questão ambiental na busca de um desenvolvimento sustentável.

Por isso, os ensaios de durabilidade, aplicados às três famílias de concreto estudadas, procuraram avaliar o comportamento dos concretos principalmente com vistas à corrosão de armaduras; um dos processos mais degenerativos das estruturas locadas em ambientes agressivos.

Dos estudos de durabilidade pode-se concluir que o metacaulim consegue promover um melhora na performance do concreto com relação à penetração de agentes agressivos o suficiente para colocar o concreto numa situação de durável e pouco sujeito à corrosão.

8.2.3. Custos

Quando se analisa o custo de um concreto apenas através das suas características no estado fresco, ou seja, apenas considerando-se o consumo dos materiais empregados torna-se bastante evidente que os traços com ingredientes de custo mais elevados serão os concretos que apresentarão os custos finais mais elevados.

No entanto, quando se leva em consideração, na análise de custo, além do estado fresco, o estado endurecido, e mais ainda, uma propriedade específica, como a resistência à compressão, por exemplo, então a análise torna-se muito mais criteriosa e os custos tornam-se reais ou efetivos.

Assim, ao se analisar as três famílias de concreto estudadas, no estado fresco, é claro que o concreto com sílica ativa alcançou os custos mais elevados ao passo que o concreto de referência os custos mais baixos.

No entanto quando a análise passou de estado fresco para o estado endurecido, considerando-se a resistência à compressão aos 28 dias, então a situação mudou completamente, ficando o concreto com metacaulim com os

custos mais baixos para resistência à compressão à partir de 35,8 MPa. O concreto com sílica ativa, apesar das vantagens de ganho de resistência, continuou com os custos mais elevados, isto porque seu custo é realmente elevado, duas vezes o custo do metacaulim e quatro vezes o do cimento, a preços atuais de mercado.

A economia obtida com o uso do metacaulim relativamente ao concreto de referência e ao concreto com sílica ativa chegou a 10% para concretos com resistência à compressão de 60 MPa.

Assim, conclui-se que o uso do metacaulim é uma alternativa bastante viável do ponto de vista econômico.

8.3. Conclusão final

A sociedade moderna e capitalista na sua busca frenética pelo desenvolvimento tem enfrentado dois problemas cruciais relativamente às estruturas de concreto. Um de caráter ambiental e outro prático.

Problema de caráter ambiental

O concreto é o segundo produto mais consumido no mundo perdendo apenas para a água. Ganhou essa posição em virtude da sua versatilidade e praticidade de aplicação.

No entanto, esse elevado consumo leva a uma maior produção de cimento que por sua vez provoca sérios danos ambientais, não só na obtenção da matéria prima, mas também na sua produção em função da elevada quantidade de energia necessária. Assim, o resultado tem sido a degradação ambiental e a poluição do ar com o CO₂ resultante da queima da matéria-prima.

Cabe lembrar que uma tonelada de cimento produzida gera uma tonelada de CO₂.

A sociedade já está se conscientizando da necessidade de se manter um desenvolvimento auto-sustentável

Problema de caráter prático

O concreto tem sido aplicado, a cada dia, em ambientes mais agressivos como atmosferas marinhas, ambientes industriais, obras de saneamento, e outras. O resultado disso, com base em experiências passadas e pesquisas científicas, é a degradação das estruturas de concreto que demandam custos elevadíssimos para sua recuperação em todo o mundo. Além disso, tem-se observado a aplicação do concreto em estruturas cada vez maiores e mais esbeltas.

Solução de ambos os problemas

Em face dos problemas relatados, tornou-se imperioso o desenvolvimento de concretos especiais que pudessem atender a essas necessidades.

Então, nos últimos anos, tem-se observado um aumento considerável no interesse, uso e estudo dos concretos de alto desempenho não só pela sua maior resistência à compressão, mas também pela maior durabilidade, fruto de sua estrutura interna e natureza de seus materiais constituintes.

A obtenção desses concretos tem sido feita através dos avanços na tecnologia do concreto, e, principalmente, utilizando-se materiais cimentícios adicionais onde o metacaulim surge como uma opção.

Os resultados dos estudos realizados demonstraram que o uso do metacaulim atende às necessidades quanto às propriedades mecânicas nos mesmos níveis da sílica ativa, adição largamente utilizada na obtenção de concretos de alta resistência. Também, como visto nos estudos, o concreto com metacaulim alcança um padrão de durabilidade definido pelos órgãos de pesquisa internacionais *fib* (CEB-FIP) como de baixa taxa de corrosão e durável mesmo não apresentando resultados similares aos obtidos com a sílica ativa.

Além de atender aos quesitos de resistência mecânica e de durabilidade, o concreto com metacaulim apresentou vantagem econômica bastante significativa com redução de custos da ordem de 10% comparativamente ao concreto de referência, conforme análise descrita no Capítulo 7.

Por oportuno, cabe mencionar que a produção de metacaulim consome menor quantidade de energia dado a baixa temperatura de queima comparada ao cimento.

Assim, pode-se concluir que a utilização do metacaulim como substituto ao cimento é uma vantagem não só do ponto de vista mecânico e de durabilidade, como econômico e ambiental.

8.4. Sugestões para pesquisas futuras

O metacaulim é um material pozolânico que vem sendo utilizado desde a antiguidade e ultimamente, com os apelos ecológicos, tem assumido novos conceitos e muitos estudos têm sido realizados, de modo que se trata de um produto com boas perspectivas futuras de utilização e por isso demanda uma maior atenção por parte de pesquisadores, centros de pesquisas e comunidade técnica.

Durante a realização desta pesquisa, sobre a influência da substituição de cimento por metacaulim em concretos, se deparou com alguns pontos que merecem uma maior atenção, mas que fugiam ao escopo do trabalho, e por isso achou-se por bem aqui mencioná-los como proposta de pesquisa futura que passamos a enumerar:

1. A reatividade pozolânica por si só mostrou-se ineficiente para a caracterização do potencial de uma adição pozolânica como foi possível observar nos estudos. Pelo método de Chapelle, o metacaulim apresentou 729,4 mg CaO/mg de amostra ao passo que a sílica apresentou um resultado de 593,2 mg CaO/mg amostra o que sugeriu que o metacaulim apresentaria resultados muito melhores que a sílica o que no entanto não ocorreu, em função da diferença de área específica entre as duas pozolanas que contribuiu para compensar os efeitos da reatividade pozolânica. Assim, sugere-se que um estudo mais específico seja feito para comprovar se realmente esses dois parâmetros se influenciam significativamente os resultados e a partir daí propor um método prático de classificação e verificação do potencial das pozolanas de modo que os resultados de sua incorporação ao concreto possam ser anteriormente previstos;

2. O ensaio de resistência à penetração de íons cloreto apresentou resultados diferentes para o metacaulim e a sílica e foi sugerido que a fase

alumina do metacaulim fosse o responsável por essa diferença. Sugere-se então um estudo para comprovação de até quanto ou até que ponto essa interferência existe e o que poderia ser feito para compensá-la;

3. A modelagem teórica apresentada no Capítulo 6 mostrou um teor máximo de substituição de cimento por metacaulim da ordem de 20%. Estudos realizados por SAAD et al³⁴⁰ mostraram efeitos com 30% e 50% de substituição. Propõem-se então estudos para verificação desse teor máximo inclusive com a formulação de parâmetros e modelagem teórica que definisse esse valor, inclusive para outras adições pozolânicas;

4. Esta pesquisa desenvolveu estudos sobre algumas propriedades mecânicas e de durabilidade apenas como um passo inicial para uma averiguação mais profunda dos benefícios de utilização do metacaulim. Cabe agora ampliar a gama de ensaios não só fazendo variar os teores de substituição na busca de um valor ideal como também abrangendo outras propriedades, de durabilidade e de resistência mecânica, como, por exemplo, retração, fluência, carbonatação, abrasão, e, inclusive, ensaios de microestrutura para que se possa conhecer melhor os mecanismos do metacaulim quando em substituição ao cimento.

³⁴⁰ SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A **Properties of Mass Concrete containing an Active Pozzolan made from Clay** *Concrete International*, july, 1982.

Anexo I

I. Caracterização dos Materiais

I.1 Cimento

I.1.1 Propriedades Físico-Mecânicas³⁴¹

Ensaios		Normas	Resultados	Limites da NBR5733			
Finura – resíduo na peneira de 75µm (%)		NBR 11579	1,6	≤6,0			
Massa específica (g/cm ³)		NBR NM 23	3,03	-			
Área específica (cm²/g)		NBR NM 76	3790	≥300m ² /kg			
Água da pasta de consistência normal (%)		NBR 11580	31,0	-			
Início de pega (h:min)		NBR 11581	3:25	≥1h			
Fim de pega (h:min)		NBR 11581	5:15	≤10h			
Expansibilidade de Le Chatelier – a quente (mm)		NBR 11582	0,5	≤5			
Resistência à compressão (MPa) – (NBR 7215)							
Idade (dias)	Corpo-de-prova nº				Média	Desvio relativo máximo (%)	Limites da NBR 5733
	1	2	3				
1	12,5	13,3	12,2	13,3	12,8	4,7	≥14,0
3	28,9	29,7	28,3	29,2	29,0	2,4	≥24,0
7	38,5	36,9	37,2	36,2	37,2	3,5	>34,0

³⁴¹ Ensaios realizados no IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

I.1.2 Propriedades Químicas³⁴²

Ensaio	Normas	Resultados	Limites da NBR 5733/91
Perda ao fogo - PF	NBR 5743/89	3,59	≤4,5
Dióxido de silício total - SiO₂	NBR 8347/91	21,80	***
Óxido de alumínio - Al₂O₃	NBR 9203/85	5,63	***
Óxido de ferro - Fe₂O₃	NBR 9203/85	3,58	***
Óxido de cálcio total - CaO	NBR 9203/85	58,08	***
Óxido de magnésio - MgO	NBR 9203/85	2,76	≤6,5%
Anidrido sulfúrico - SO₃	NBR 5745/89	2,75	≤3,5%
Óxido de sódio - Na₂O	NBR 5747/89	0,12	***
Óxido de potássio - K₂O	NBR 5747/89	0,65	***
TOTAL	***	98,96	***
Anidrido carbônico - CO₂	NBR 11583/90	2,52	≤3,0%
Resíduo insolúvel - RI	NBR 5744/89	0,44	≤1,0%
Óxido de cálcio livre - CaO (livre)	NBR 7227/90	1,81	***
Equivalente alcalino em Na ₂ O (0,658 x K ₂ O% + Na ₂ O%)	***	0,55	***

³⁴² Ensaio realizado no IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

I.2 Agregados

I.2.1 Agregado Graúdo e Miúdo – Granulometria.

Granulometria (NBR 7217)			
Abertura de peneira (mm)		% retida acumulada em massa	
25		0,0	0,0
19		1,2	0,0
12,5		58,2	0,0
9,5		95,1	0,0
6,3		98,8	0,0
4,8		99,3	0,0
2,4		99,4	0,0
1,2		99,4	0,0
0,6		99,4	1,7
0,3		99,5	26,1
0,15		99,6	84,0
Fundo		100,0	99,9
Módulo de finura	NBR 7217/87 ³⁴³	6,91	2,12
Dimensão máxima característica	NBR 7217/87	19 mm	0,6 mm
Classificação	NBR 7211/83 ³⁴⁴	Graduação 1	Areia Fina
Densidade de massa aparente	NBR 7251/82 ³⁴⁵	1424 kg/m³	—
Absorção de água	NBR 9937/87 ³⁴⁶	0,87%	—
Densidade de massa específica	NBR 9776/87 ³⁴⁷ NBR 9937/87	2742 kg/m³	2650 kg/m³
Teor de materiais pulverulentos	NBR 7219/87 ³⁴⁸	1,1%	—

³⁴³ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Agregados - Determinação da composição granulométrica dos agregados - Método de ensaio. NBR 7217.** Rio de Janeiro. 1987.

³⁴⁴ ____ (ABNT). **Agregado para concreto - especificação. NBR 7211.** Rio de Janeiro. 1983.

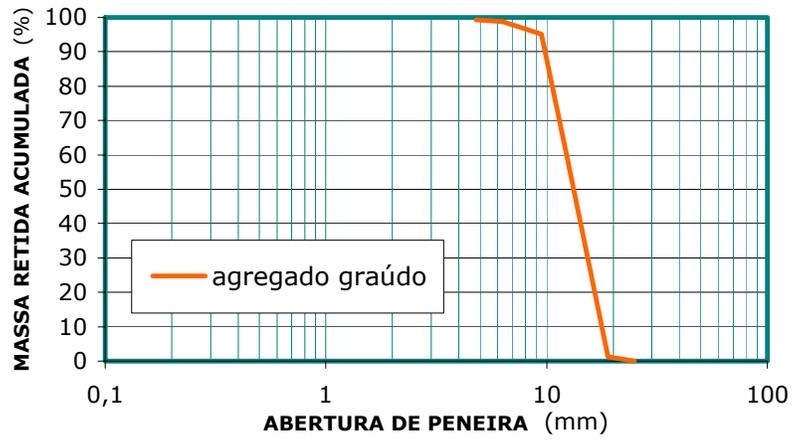
³⁴⁵ ____ (ABNT). **Agregado em estado solto - determinação da massa unitária - método de ensaio. NBR 7251.** Rio de Janeiro. 19882.

³⁴⁶ ____ (ABNT). **Agregados - determinação da absorção e da massa específica de agregado graúdo - método de ensaio. NBR 9937.** Rio de Janeiro. 1987.

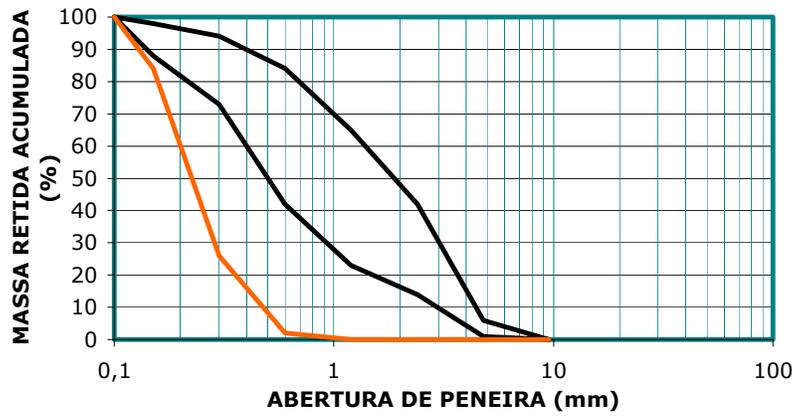
³⁴⁷ ____ (ABNT). **Agregados - Determinação da massa unitária dos agregados - Método de ensaio. NBR 9776.** Rio de Janeiro. 1987.

³⁴⁸ ____ (ABNT). **Agregados - Determinação das Impurezas orgânicas das areias para concreto - Método de ensaio. NBR 7219.** Rio de Janeiro. 1982.

I.2.2 Curva Granulométrica do Agregado Graúdo



I.2.3 Curva Granulométrica do Agregado Miúdo



I.3 Aditivo químico

I.3.1 Caracterização

Foi utilizado aditivo polifuncional com o intuito de reduzir a relação água/materiais cimentícios e melhorar a trabalhabilidade.

Função Principal	Plastificante multidosagem
Base química	Lignosulfonatos
Aspecto	Líquido
Cor	Castanho
Densidade	1,185 a 1,225 g/cm ³
PH	7 a 9
Teor de sólidos	38 a 42 %
Dosagem	0,80 litros para 100 kg de cimento (0,8% sobre a massa de cimento)

Anexo II

II. Caracterização Tecnológica do Metacaulim

II.1 Análise Química Semi-Quantitativa por Fluorescência de Raios-X



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br
TEL: (0XX11) 3818-5151, 3818-5551 e 3818-5787 FAX (0XX11) 3815-5785

RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA

CERTIFICADO: 204/02

REQ.: 221/01

DATA: 10/05/02

CLIENTE: METACAULIM DO BRASIL IND. COM. LTDA

TIPO DE ANÁLISE: Semiquantitativa, por Fluorescência de Raios-X

Resultados em % de óxidos,
base calcinada, normalizados a 100%

Nº LCT	1556/02
Amostra	Metacaulinita
PF	4,57
MgO	0,40
Al ₂ O ₃	35,3
SiO ₂	51,2
P ₂ O ₅	0,20
SO ₃	0,09
K ₂ O	0,97
CaO	2,62
TiO ₂	0,41
Cr ₂ O ₃	<<
MnO	0,16
Fe ₂ O ₃	4,00
ZnO	0,01
Ga ₂ O ₃	0,01
Rb ₂ O	0,01
SrO	0,02
Y ₂ O ₃	0,01
ZrO ₂	0,02
Nb ₂ O ₅	<<
PbO	0,02
ThO ₂	<<

DADOS OPERACIONAIS

Análise Semiquantitativa sem padrões, de Flúor a Urânio

Modo de Cálculo = % de óxidos

<< = Traços (menor que 0,01%)

pp = possível presença

PF = Perda ao Fogo a 1050°C

Campo em branco = elemento não detectado

Dra. Giuliana Ratti
Pesquisadora do LCT – EPUSP
Química - CRQ 04105009-4ªR

Prof. Dr. Henrique Kahn
Coordenador do LCT

II.2 Análise de Tamanho de Partículas



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica - LCT

Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br
TEL: (0XX11) 3091-5151, 3091-5551 e 3091-5787 FAX: (0XX11) 3815-5785

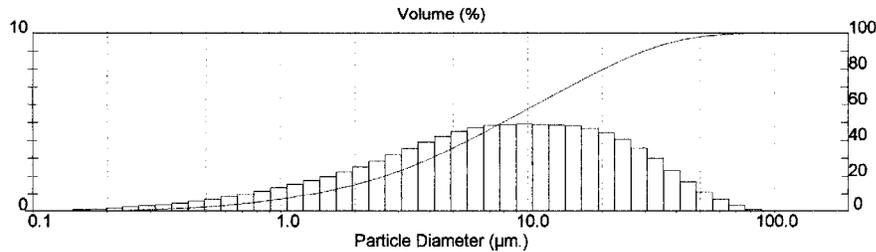
RESULTADOS DE ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Detalhes da Amostra		
Histórico: Certificado 288/02	Run Number: 17	Medida:
Arquivo: 288	Record Number: 19	Análise: 13 May 2002 18:01
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\2002\		Fonte de Resultados: Média
Notas: AMOSTRA: Granulometria		
CLIENTE: METACAULIM DO BRASIL IND. COM. LTDA		
Meio de Dispersão: água dispersante: calgon		
Veloc. bomba: 70% ultrassom: 1 min.		

Detalhes do Sistema			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler:	Obscuration: 13.2 %
Presentation: 3CJD	[Particle R.I. = (1.5295, 1.0000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	Residual: 0.507 %
Analysis Model: Polydisperse	Modifications: None		

Resultados Estatísticos			
Tipo de Distribuição: Volume	Concentração= 0.0054 %Vol	Densidade= 2.650 g / cub. cmÁrea Superf. Espec.= 0.7384 sq. m / g	
Diâmetros Médios:	D (v, 0.1) = 1.34 µm	D (v, 0.5) = 7.86 µm	D (v, 0.9) = 29.65 µm
D [4, 3] = 12.40 µm	D [3, 2] = 3.07 µm	Span = 3.599E+00	Uniformidade = 1.130E+00

Diâm. Inferior (µm)	No Intervalo %	Diâm. Superior (µm)	Acum. Abaixo %	Diâm. Inferior (µm)	No Intervalo %	Diâm. Superior (µm)	Acum. Abaixo %
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	4.84	7.72	49.41
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	4.91	9.00	54.32
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	4.93	10.48	59.25
0.08	0.01	0.09	0.01	10.48	4.91	12.21	64.16
0.09	0.01	0.11	0.03	12.21	4.87	14.22	69.03
0.11	0.03	0.13	0.05	14.22	4.82	16.57	73.85
0.13	0.05	0.15	0.10	16.57	4.68	19.31	78.53
0.15	0.08	0.17	0.18	19.31	4.44	22.49	82.97
0.17	0.13	0.20	0.31	22.49	4.08	26.20	87.05
0.20	0.19	0.23	0.50	26.20	3.59	30.53	90.64
0.23	0.26	0.27	0.76	30.53	3.00	35.56	93.64
0.27	0.31	0.31	1.08	35.56	2.35	41.43	95.98
0.31	0.37	0.36	1.44	41.43	1.70	48.27	97.69
0.36	0.46	0.42	1.91	48.27	1.13	56.23	98.82
0.42	0.58	0.49	2.48	56.23	0.67	65.51	99.48
0.49	0.68	0.58	3.17	65.51	0.34	76.32	99.82
0.58	0.84	0.67	4.00	76.32	0.11	88.91	99.93
0.67	0.99	0.78	4.99	88.91	0.01	103.58	99.94
0.78	1.17	0.91	6.16	103.58	0.00	120.67	99.95
0.91	1.36	1.06	7.51	120.67	0.00	140.58	99.95
1.06	1.56	1.24	9.07	140.58	0.01	163.77	99.96
1.24	1.76	1.44	10.83	163.77	0.01	190.80	99.97
1.44	1.98	1.68	12.82	190.80	0.01	222.28	99.98
1.68	2.23	1.95	15.05	222.28	0.01	258.95	99.99
1.95	2.53	2.28	17.57	258.95	0.01	301.68	100.00
2.28	2.85	2.65	20.43	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	3.21	3.09	23.63	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	3.57	3.60	27.20	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	3.92	4.19	31.12	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	4.24	4.88	35.36	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	4.51	5.69	39.87	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	4.71	6.63	44.58	754.23	0.00	878.67	100.00



Malvern Instruments Ltd.
Malvern, UK
Tel: +[44] (0)1684-892456 Fax: +[44] (0)1684-892789

Mastersizer S long bed Ver. 2.19
Serial Number: 33544-299

p. 1
14 May 02 12:27

Prof. Dr. Henrique Kahn
Coordenador de LCT-EPUSP

Assinatura
Geol. M. Manoel M. L. Fassina
Pesquisadora do LCT - EPUSP

II.3 Análise por Difractometria de Raios-X



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br
TEL: (0XX11) 3091-5151, 3091-5551 e 3091-5787 FAX (0XX11) 3615-5785

RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X**CERTIFICADO: 083/02****DATA: 21/05/2002****CLIENTE: METACALIM DO BRASIL IND. COM. LTDA****AMOSTRA: CAULIM****IDENT. LCT: 115-0766.DI****1. METODOLOGIA**

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios-X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (Sets 1-45).

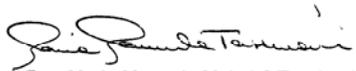
2. RESULTADOS

Os resultados obtidos estão listados na tabela abaixo:

N.º ICDD	Nome do Composto	Fórmula Química	Nome do Mineral	Obs
33-1161	Sílica	SiO ₂	Quartzo	
29-1488	Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Caolinita	
34-0159	Flogopita	KMg ₃ Si ₃ AlO ₁₀ (F,OH) ₂	Flogopita	
33-0664	Hematita	Fe ₂ O ₃	Hematita	pp
29-0733	Ilmenita	FeTiO ₃	Ilmenita	pp

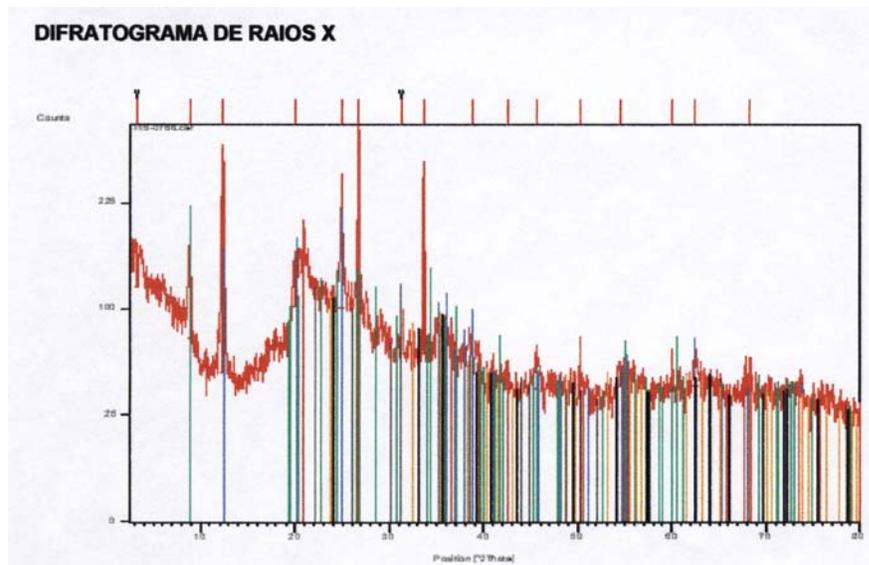
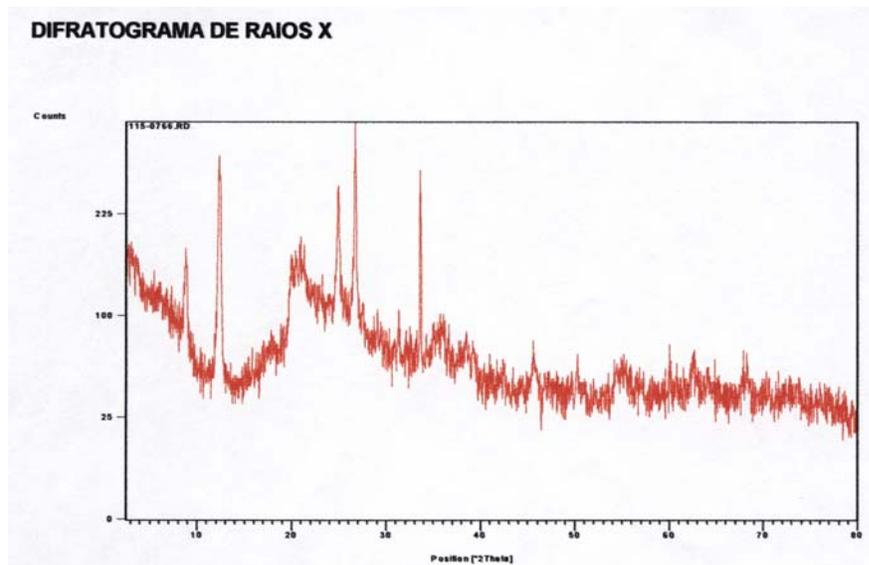
pp = possível presença

Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondentes às várias fases identificadas (cada fase em uma cor distinta).


Dra. Maria Manuela Maia Lé Tassinari
Pesquisadora do LCT – EPUSP


Prof. Dr. Henrique Kahn
Coordenador do LCT

II.3.1 Difratoogramas do Metacaulim



II.4 Determinação de Atividade Pozolânica – Método de Chapelle Modificado

Identificação da amostra		Resultado de atividade pozolânica à (90±5)°C (mg CaO/g amostra)
Dados do Cliente	LQM N.º	
"Metacaulim (argila caulinítica calcinada)"	14.901	729,4

Ensaio realizado pelo Laboratório de Química de Materiais do IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT/LQM/AMCC/DEC).

Anexo III

III. Resultados dos Ensaios

III.1 Resultados dos Ensaios de Resistência à Compressão a 1, 7, 28, 63, 91 e 182 dias. (NBR 5739³⁴⁹)

	1 dia		7 dias		28 dias		63 dias		91 dias		182 dias	
	f_{cm} (MPa)	δ	f_{cm} (MPa)	δ	f_{cm} (Mpa)	δ	f_{cm} (MPa)	δ	f_{cm} (MPa)	δ	f_{cm} (MPa)	δ
	34,0	1,1	47,6	4,0	60,0	2,9	61,7	3,0	61,9	4,2	66,6	2,2
1:3	27,6	3,0	58,0	2,6	68,8	1,6	72,1	1,4	76,4	2,3	78,2	0,3
	28,1	0,8	62,8	0,9	69,0	3,3	74,0	0,6	76,4	6,6	79,3	0,2
	32,3	0,7	40,3	0,3	49,9	0,8	50,7	4,0	51,9	2,5	55,6	1,1
1:4	21,6	1,9	50,5	3,3	56,7	3,6	59,6	0,8	62,2	0,1	65,0	3,1
	20,2	0,1	51,5	1,2	57,2	0,6	60,0	0,9	63,9	0,1	66,9	2,1
	24,9	1,3	35,4	3,4	40,3	2,5	41,9	1,3	45,6	1,4	48,2	1,0
1:5	23,9	0,4	38,2	2,4	42,8	1,5	52,4	0,0	55,3	1,9	61,5	0,6
	20,1	0,1	38,4	2,0	43,5	1,3	52,8	1,1	56,8	0,9	62,2	1,1
f_{cm} : resistência média à compressão (Média de dois cilindros de 10x20 cm) ● concreto de referência ● concreto com 8% de metacaulim ● concreto com 8% de sílica ativa												

³⁴⁹ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Concreto – Ensaio de Compressão de Corpos-de-Prova Cilíndricos – NBR 5739**. Rio de Janeiro, 07/1994.

III.2 Resultados dos Ensaios de Resistência à Tração por Compressão Diametral, aos 7, 28, 63, 91 e 182 dias. (NBR 7222³⁵⁰)

	7 dias		28 dias		63 dias		91 dias		182 dias	
	f_{ctm} (MPa)	δ	f_{ctm} (MPa)	δ	f_{ctm} (MPa)	δ	f_{ctm} (MPa)	δ	f_{ctm} (MPa)	δ
	3,9	0,4	4,4	6,6	4,5	2,1	4,5	5,3	4,7	2,0
1:3	4,1	3,3	4,7	4,2	4,9	2,3	5,5	7,4	5,7	10,1
	4,0	1,0	4,3	7,6	4,9	1,6	5,5	4,0	5,7	7,3
	3,5	2,6	4,1	0,9	4,2	6,1	4,3	2,3	4,5	4,1
1:4	4,1	5,3	4,2	0,1	4,3	3,2	4,7	5,8	4,8	5,3
	4,0	4,1	4,1	2,1	4,3	5,4	4,6	3,3	4,7	4,6
	3,2	2,7	3,9	0,6	4,0	2,1	4,1	7,1	4,3	1,3
1:5	3,8	3,1	4,0	1,8	4,1	5,4	4,5	10,3	4,6	2,1
	3,7	0,2	3,9	4,3	4,1	0,1	4,5	8,4	4,7	0,3
f_{ctm} : resistência média à tração (média de dois cilindros de 10x20 cm) δ : desvio padrão ● concreto de referência ● concreto com 8% de metacaulim ● concreto com 8% de sílica ativa										

³⁵⁰ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Argamassa e Concreto – Determinação da Resistência à Tração por Compressão Diametral de Corpos-de-prova Cilíndricos – NBR 7222**. Rio de Janeiro, 03/1994.

III.3 Resultados dos Ensaios de Módulo de Elasticidade, aos 7 e 28, 91 e 182 dias. (NBR 8522³⁵¹)

	7 dias		28 dias		91 dias		182 dias	
	Média (GPa)	δ	Média (GPa)	δ	Média (GPa)	δ	Média (GPa)	δ
	37,6	12.7	40,8	16.7	41,7	7.4	43,1	2.7
1:3	39,4	7.7	43,0	8.3	44,8	6.2	46,7	5.5
	39,8	3.0	41,6	5.0	42,9	8.0	44,7	4.2
	33,1	7.9	35,7	5.5	38,6	4.7	40,2	2.2
1:4	34,5	4.6	37,6	10.6	39,6	1.4	41,9	3.8
	34,2	9.7	37,5	2.9	39,2	5.9	41,6	2.9
	27,9	6.2	29,8	15.1	30,8	4.2	32,1	2.1
1:5	29,7	12.1	32,4	6.8	33,5	4.8	34,8	8.5
	29,4	6.4	32,2	6.7	33,2	8.3	34,7	5.0
	<p>Média: média dos valores obtidos em 4 "strain gauges", sendo dois para cada corpo-de-prova ensaiado δ: desvio-padrão ● concreto de referência ● concreto com 8% de metacaulim ● concreto com 8% de sílica ativa</p>							

³⁵¹ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Concreto – Determinação do Módulo de Deformação Estática e Diagrama Tensão-Deformação – NBR 8522** Rio de Janeiro, 05/1984.

III.4 Resultados dos Ensaios de Resistência à Penetração de Íons Cloreto, aos 28, 63 e 91 dias. (ASTM C 1202³⁵²)

	28 dias				63 dias				91 dias			
	cp	Topo (*)	Fundo (*)	Média (*)	cp	Topo (*)	Fundo (*)	Média (*)	cp	Topo (*)	Fundo (*)	Média (*)
	A1	2105	1997		A3	1810	1796		A5	1307	1172	
	A2	2051	2136	2072	A4	2110	1725	1860	A6	1386	1353	1304
1:3	B1	835	740		B3	743	689		B5	668	599	
	B2	754	728	764	B4	760	692	721	B6	637	623	632
	C1	330	322		C3	311	294		C5	267	237	
	C2	335	326	328	C4	316	296	304	C6	281	256	260
	D1	2261	2095		D3	1817	1909		D5	1559	1419	
	D2	2258	2038	2163	D4	1850	2011	1897	D6	1622	1488	1522
1:4	E1	999	887		E3	865	736		E5	733	716	
	E2	1046	843	943	E4	811	825	809	E6	715	657	705
	F1	421	394		F3	375	324		F5	366	300	
	F2	427	359	400	F4	361	358	355	F6	389	328	346
	G1	2610	2206		G3	1985	2111		G5	2069	1577	
	G2	2096	2219	2283	G4	2107	2087	2073	G6	1919	1619	1796
1:5	H1	764	1061		H3	917	811		H5	725	733	
	H2	1158	1025	1002	H4	946	787	865	H6	783	704	736
	I1	570	551		I3	494	565		I5	418	386	
	I2	586	562	567	I4	480	573	528	I6	406	415	406
<p>* Valores expressos em carga passante, em Coulombs. Topo: corpo-de-prova obtido da metade superior do cilindro 10x20 cm. Fundo: corpo-de-prova obtido da metade inferior do cilindro 10x20 cm. ● concreto de referência ● concreto com 8% de metacaulim ● concreto com 8% de sílica ativa</p>												

³⁵² AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) **Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration; C 1202.** In: *Annual Book of ASTM Standards*, v.04.02. 1997.

III.5 Resultados dos Ensaios de Resistividade Elétrica, aos 28, 63 e 91 dias. (ASTM G 57³⁵³)

	28 dias			63 dias			91 dias		
	RF (kΩ.cm)	MC (kΩ.cm)	SA (kΩ.cm)	RF (kΩ.cm)	MC (kΩ.cm)	SA (kΩ.cm)	RF (kΩ.cm)	MC (kΩ.cm)	SA (kΩ.cm)
	31,8	71,7	178,3	36,2	91,4	180,6	39,3	103,4	170,0
	29,8	68,1	176,0	36,8	94,6	181,3	40,2	115,5	176,0
	32,6	66,1	182,3	35,6	93,3	175,7	36,9	114,2	179,3
	29,5	67,0	150,1	34,1	98,1	168,7	36,5	100,0	167,2
1:3	30,1	80,1	172,6	37,9	88,7	164,6	36,2	112,1	176,6
	28,9	75,0	180,6	37,9	88,2	166,6	38,3	100,4	179,8
	29,8	75,8	174,6	36,9	91,4	164,5	38,9	102,8	175,1
	32,8	75,7	161,9	36,3	93,2	173,3	35,7	105,9	169,9
Média	30,7	72,4	172,1	36,5	92,4	171,9	37,8	106,8	174,2
δ	1,5	5,0	10,9	1,5	3,7	4,7	1,3	6,0	5,1
	31,8	74,9	138,3	28,7	71,0	125,4	36,3	82,6	134,4
	28,8	74,4	120,7	35,2	73,0	142,1	34,9	83,4	133,5
	32,2	67,3	139,3	37,1	82,1	120,2	32,9	81,5	142,6
	29,5	71,2	130,2	35,1	80,9	140,7	35,0	81,1	142,9
1:4	30,4	72,9	134,2	39,6	70,0	143,5	33,6	82,3	144,1
	30,6	64,8	133,0	37,1	68,8	127,6	32,1	80,6	145,0
	29,8	71,5	122,3	32,8	89,8	128,7	34,5	80,7	142,0
	30,6	73,0	128,1	33,0	78,1	119,5	35,4	78,5	143,6
Média	30,5	71,3	130,8	34,8	76,7	131,0	34,3	81,3	141,0
δ	1,1	3,5	6,8	2,7	7,9	10,1	1,3	1,3	1,1
	28,1	69,4	113,9	30,5	68,4	127,6	42,2	77,5	119,0
	28,0	56,6	117,1	27,4	70,8	111,3	46,5	76,4	117,0
	25,1	70,5	96,0	27,5	69,2	113,5	43,0	75,8	109,8
	27,8	58,6	110,5	31,2	75,6	113,4	46,0	74,0	112,4
1:5	27,1	62,7	127,8	36,0	75,2	120,2	45,7	71,2	119,7
	27,3	57,4	115,4	34,3	74,3	117,0	47,3	69,0	121,2
	24,6	63,3	110,4	33,1	64,2	121,9	45,1	76,0	119,8
	25,7	58,8	116,6	32,2	72,2	122,8	41,5	75,7	118,9
Média	26,7	62,2	113,5	31,5	71,2	118,5	44,7	74,5	117,2
δ	1,4	5,4	8,9	2,9	4,4	4,1	2,1	2,9	4,7

Obs.: O ensaio de resistividade apresentou variações entre corpos-de-prova do mesmo traço, o que se deve à vários fatores como a variação na umidade da ponta de prova, a umidade e imperfeições superficiais do corpo-de-prova, a presença de agregado, etc. Por não ser um ensaio destrutivo tomou-se vários pontos que foram tratados estatisticamente para minimizar os erros.

RF: concreto de referência
MC: concreto com 8% de metacaulim
SA: concreto com 8% de sílica ativa

³⁵³ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) **Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method; G 57** - In: *Annual book of ASTM Standards*, v.03.02. 1995a (2001).

III.6 Resultados dos Ensaios de Absorção de Água por Imersão e do Índice de Vazios, aos 28 dias. (ASTM C 642³⁵⁴)

28 dias				
	Absorção de água %	δ	Índice de vazios	δ
	5,1	2,44	12,5	9,25
1:3	4,0	0,71	9,6	8,24
	4,2	3,54	10,1	5,94
	5,7	5,47	13,7	12,02
1:4	4,4	2,83	10,5	3,69
	4,5	8,54	10,8	2,38
	6,1	9,41	14,5	6,36
1:5	5,2	3,74	12,2	5,41
	5,5	4,95	12,9	7,27
<ul style="list-style-type: none"> ● concreto de referência ● concreto com 8% de metacaulim ● concreto com 8% de sílica ativa 				

³⁵⁴ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) **Standard Test Method for Density, Absorption and Voids in Hardened Concrete; C 642**. In: *Annual book of ASTM Standards*, v. 04.02. 1997.

Referências bibliográficas

ACI COMMITTEE 226 REPORT **Use of Fly Ash in Concrete-ACI 226.3R-87**, American Concrete Institute, 1987.

AİTCIN, P.C **Cement and Concrete Development from an Environmental Perspective** in: *Concrete Technology for a Sustainable Development in the 21st Century*, Odd E.Gjørv & Koji Sakai (Editors) E&FN Spon, London, 2000.

AİTCIN, P.C.; NEVILLE, A. **How the Water-Cement Ratio Affects Concrete Strength** *Concrete International*, v.25, n.8, August/2003. pp.51-58.

ALONSO, S.; POLOMO, A. **Alkaline Activation of Metakaolin and Calcium Hydroxide Mixtures: Influence of Temperature, Activator Concentration and Solids Ratio** *Materials Letters*, v.47, January/2001. pp.55-62.

AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PÉRA, J. **Pozzolanic Behavior of Thermally Activated Kaolin** in: *4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE*. ACI SP-132, Istanbul, Turkey, 1992. pp. 731-745.

AMBROISE, J.; MAXIMILIEN, S.; PERA, J. **Properties of Metakaolin Blended Cements** *Advanced Cement Based Materials*, v.1, n.4, 1994. pp.162-168.

AMBROISE, J.; MURAT, M.; PERA, J. **Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals. IV-Experimental Conditions for Strength Improvement on Metakaolinite Minicylinders.** *Cement and Concrete Research*, v.15, 1985. pp.83-88.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE **Cement and Concrete Terminology ACI 116-00**. Farmington Hills, Michigan, USA.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete (Using Simple Beam with Third-Point Loading) – C 78 : 2002**. In: *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohoecken, PA, v. 04.02.

_____(ASTM) **Ceramic Glazed Structural Clay Facing Tile, Facing Brick and Solid Masonry Units. C 125**. In: *Annual Book of ASTM Standards*. v.04.02, Philadelphia, 1991.

_____(ASTM) **Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in Portland-Cement Concrete – C 311:2004**. in: *Annual book of ASTM Standards*. Philadelphia. V.04.02.

_____(ASTM) **Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete; C 618**. *2003 Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, v. 04.02.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) **Standard Test Method for Density, Absorption and Voids in Hardened Concrete; C 642**. In: *Annual book of ASTM Standards*, West Conshohoecken, PA,v. 04.02. 1997.

_____(ASTM). **Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration; C-1202-97** .In: *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohoecken, PA, v. 04.02, 1997.

_____(ASTM) **Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method; G 57** – In: *Annual book of ASTM Standards*, West Conshohoecken, PA,v.03.02. 1995a (2001).

ANDRADE, C. **Calculation of Chloride Diffusion Coefficients in Concrete from Ionic Migration Measurements** *Cement and Concrete Research*, v.23, 1993. pp. 724-742.

ANDRADE, C. **Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras** *Editora PINI*, set/2002.

ANDRIOLO, F.R. **A Utilização de Pozolana na Construção do Conjunto Hidroelétrico de Urubupungá** *Centrais Elétricas*, São Paulo, 1975.

AQUINO, W.; LANGE, D.A.; OLEK, J. **The Influence of Metakaolin and Sílica Fume on the Chemistry of Alkali-Silica Reaction Products** *Cement and Concrete Composites*, v.23, 2001. pp.485-493.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Concreto-Procedimento para Moldagem e Cura de Corpos-de-Prova NBR 5738** Rio de Janeiro, 12/2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Concreto – Ensaio de Compressão de Corpos-de-Prova Cilíndricos – NBR 5739**. Rio de Janeiro, 07/1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Materiais Pozolânicos – Determinação da Atividade Pozolânica com Cimento Portland – Índice de Atividade Pozolânica com Cimento: NBR 5752** Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Agregados-Determinação do Diâmetro Máximo dos Agregados: Método de Ensaio_NBR 6465**. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Agregado para Concreto_NBR 7211**. Rio de Janeiro, 05/1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Agregados - Determinação da composição granulométrica dos agregados - Método de ensaio. NBR 7217**. Rio de Janeiro. 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____.(ABNT). **Agregados - Determinação das Impurezas orgânicas das areias para concreto - Método de ensaio. NBR 7219**. Rio de Janeiro. 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Argamassa e Concreto – Determinação da Resistência à Tração por Compressão Diametral de Corpos-de-prova Cilíndricos - NBR 7222.** Rio de Janeiro, 03/1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Agregado em estado solto – determinação da massa unitária - método de ensaio. NBR 7251.** Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Concreto – Determinação dos Módulos Estáticos de Elasticidade e de Deformação e da Curva Tensão-Deformação - NBR 8522.** Rio de Janeiro, 12/2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Agregados - Determinação da massa unitária dos agregados - Método de ensaio. NBR 9776.** Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Concreto Fresco-Determinação da Massa Específica e do Teor de Ar pelo Método Gravimétrico NBR 9833** Rio de Janeiro, 05/1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Agregados – determinação da absorção e da massa específica de agregado graúdo - método de ensaio. NBR 9937.** Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Materiais Pozolânicos NBR 12653** Rio de Janeiro, 06/1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Agregado Graúdo-Determinação da Massa Específica, Massa Específica Aparente e Absorção de Água_NBRNM 53.** Rio de Janeiro, 07/2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Agregados-Determinação da Massa Unitária e dos Espaços Vazios_NM 45.** Rio de Janeiro, 09/2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Concreto-Determinação do Teor de Ar em Concreto Fresco-Método Pressométrico NM 47** Rio de Janeiro, 12/2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Concreto-Determinação da Consistência pelo Abatimento do Tronco de Cone_NM 67.** Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) _____. **Agregados-Determinação da Composição Granulométrica_NM 248.** Rio de Janeiro, 04/2001.

BARATA, M.S. **Concreto de Alto Desempenho no Estado do Pará: Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica de Produção de Concreto de Alto Desempenho com os Materiais Disponíveis em Belém através do Emprego de Adições de Sílica Ativa e Metacaulim** *Dissertação de Mestrado*, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

- BARROW, R.S.; HADCHITI, K.M.; CARRASQUILLO, P.M.; CARRASQUILLO, R.L. **Temperature Rise and Durability of Concrete Containing Fly Ash** in: *Proceedings of the 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI SP-114, Trondheim, 1989. pp. 1-43.
- BERRY, E.E.; HEMMINGS, R.T.; LANGLEY, W.S.; CARETTE, G.G. **Beneficiated Fly Ash: Hydration, Microstructure and Strength Development in Portland Cement Systems** in: *3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE USE OF FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE*, ACI SP-114, Trondheim, 1989. Proceedings. p. 241.
- BIER, T.A. **Influence of Type of Cement and Curing on Carbonation Progress and Pore Structure of Hydrated Cement Paste** *Materials research Society Symposium*, 85, pp.123-34, 1987.
- BILODEAU, A.; CARETTE, G.G.; MALHOTRA, V.M. **Mechanical Properties of Non Air-entrained, High Strength Concrete Incorporating Supplementary Cementing Materials** *Division Report MSL 89-129, CANMET, energy, Mines and Resources*, Canada, 1989.
- BODDY, A.; HOOTON, R.D.; GRUBER, K.A. **Long-Term Testing of the Chloride-Penetration Resistance of Concrete Containing High-Reactivity Metakaolin** *Cement and Concrete Research*, v.31,2001. pp.759-765.
- BRANDÃO, A.M.S. **Qualidade e Durabilidade das Estruturas de Concreto Armado:Aspectos Relativos ao Projeto** *Dissertação de Mestrado*, Escola de Engenharia de São Carlos(EESC), São Carlos, 1998.
- BROOKS, J.J.; MEGAT JOHARI, M.A. **Effect of Metakaolin on Creep and Shrinkage of Concrete** *Cement and Concrete Composites*, v.23, 2001. pp.495-502.
- BROOKS, J.J.; MEGAT JOHARI, M.A.; MAZLOOM, M. **Effect of Admixtures on the Setting Times of High-Strength Concrete** *Cement and Concrete Composites*, v.22, 2000. pp.293-301.
- CABRERA, J.; ROJAS, M.F. **Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system** *Cement and Concrete Research*, v. 31, 2001. pp.177-182.
- CALDARONE, M.A; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. **High-Reactivity Metakaolin: a New Generation Mineral Admixture** *Concrete International*, v.16, n.11, 1994. pp.37-40.
- CAPMAS, A. **Experiencia de la Industria del Cemento Francesa en el Uso de Combustibles Alternativos** *Cemento Hormigón*, V.75, No. 861, abr/2004.
- CARETTE, G.G.; MALHOTRA, V.M. **Long-term Strength Development of Silica Fume Concrete** in: *Proceedings, 4th International Conference on Fly Ash, Slag and Silica Fume*, ACI Special Publication SP-132, 1992.
- CASCUDO, O. **O Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto – Inspeção e Técnicas Eletroquímicas** *Editora PINI*, São Paulo, ago/1999.

CASTELEIN, O.; SOULESTIN, B.; BONNET, J.P.; BLANCHART, P. **The Influence of Heating Rate on the Thermal Behaviour and Mullite Formation from a Kaolin Raw Material** *Ceramics International*, v.27, 2001. pp.517-522.

CASTRO, A.; FERREIRA, R.; LOPES, A.N.M.; CASCUDO, O.; CARASEK, H. **Durabilidade de Concretos com Adições Minerais Frente a Carbonatação e ao Ataque por Cloretos** In: 46^o. Congresso Brasileiro do Concreto, Florianópolis (SC), CBC 0334, p. VI-662-80, 2004.

CEB-FIP (Comite Euro-International du Beton – Federation Internationale de La Precontrainte) **Model Code 90 Model Code for Concrete Structures**, Paris, 1990.

COLEMAN, N.J.; PAGE, C.L. **Aspects of the Pore Solution Chemistry of Hydrated Cement Pastes Containing Metakaolin** *Cement and Concrete Research*, v.27, n.1, January/1997. pp.147-154.

CORDEIRO, G.C. **Concreto de Alto Desempenho com Metacaulinita** *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ, 2001. 123p.

CORDEIRO, G.C.; DÉ SIR, J.M. **Estudo da Potencialidade de Metacaulim para Utilização em Concreto de Alto Desempenho** in: 43^o CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, Foz do Iguaçu, 2001.

CURCIO, F.; DEANGELIS, B.A.; PAGLIOLICO, S. **Metakaolin as a Pozzolanic Microfiller for High-Performance Mortars** *Cement and Concrete Research*, v.28, n.6, June/1998. pp.803-809.

DAL MOLIN, D.C.C. **Contribuição ao Estudo das Propriedades Mecânicas dos Concretos de Alta Resistência Com e Sem Adições de Microsílica.** *Tese (Doutorado)*_Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1995.

DAVIDOVITS, J. **CO₂-Greenhouse Warming! What Future for Portland Cement?** In: *Emerging Technologies Symposium on Cement and Concrete in the Global Environment*, Mar/93

DAVIS, R.E; CARLSON, R.W.; KELLY, J.W.; DAVIS, H.E. **Properties of Cement and Concretos Containing Fly Ash** *ACI Journal*, n.33, 1937. pp.577-612.

DE LARRARD, F. **Creep and Shrinkage of High-Strength Field Concretos** *ACI Special Publication SP-121*, 1990. PP.309-330. Editor: W.T.Hester.

DE SILVA, P.S.; GLASSER, F.P. **Hydration of Cements based on Metakaolin: Thermochemistry** *Advances in Cement Research*, v.3, n. 12, oct-1990. pp.167-177.

DE SILVA, P.S.; GLASSER, F.P. **Pozzolanic Activation of Metakaolin** *Advances in Cement Research*, v.4, n.16, Oct/1992. pp.167-178.

DETWILER, R.J.; BHATTY, J.I.; BARGER, G.; HANSEN, E.R. **Durability of Concrete Containing Calcined Clays** *Concrete International*, v.23, n.4, April/2001. pp.43-47.

Environmental Council of Concrete Organizations (ECCO) www.ecco.org

FERREIRA, R.; CASTRO, A.; COUTO, A.P.; BRAUN, V.; CASCUDO, O. **Avaliação da Resistência à Compressão, Módulo de Deformação e Absorção de Água de Concretos Contendo Adições Minerais** In: 46^o. Congresso Brasileiro do Concreto, Florianópolis (SC), CBC 0318, p. VI-367-83, 2004.

FIGUEIREDO, A.D.; LACERDA, C.S.; GALLO, G. **Concreto Projetado Via Úmida com Metacaulim** In: 45^o. Congresso Brasileiro do Concreto, Instituto Brasileiro do Concreto, III-023, 2003.

FREYERMUTH C.L. **Life-Cycle Cost Analysis** *Concrete International*, ACI, v.23, n.2, Fev 2001. p.89-95

FRÍAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I.; CABRERA, J. **The Effect that the Pozzolanic Reaction of Metakaolin has on the Heat Evolution in Metakaolin-Cement Mortars** *Cement and Concrete Research*, v.30, 2000. pp.209-216.

FRÍAS, M.R.; CABRERA, J. **The Effect of Temperature on the Hydration Rate and Stability of the Hydration Phases of Metakaolin-Lime-Water Systems** *Cement and Concrete Research*, v.32, 2002. pp.133-138.

FTIKOS, C.; PARISSAKIS, G. **A Study on the Mechanism of the Reaction of Santorin Earth During Its Hydration with Portland Cements**. In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v. IV, Theme IV, pp.250-255.

GITAHY, H.S. **O Problema dos Agregados para os Concretos da Barragem de Jupuí** *Centrais Elétricas de Urubupungá S.A. (Usina Jupuí)/IPT-SP*, mar/1963.

GJØRV, O.E. **Durability of Concrete Containing Condensed Silica Fume** *American Concrete Institute, Special Publication SP-79*, pp.695-708. Editor; V. M. Malhotra.

GRIM, R.E. **Propriedades de Argilas** *Cerâmica*, v.9, n. 35, 1963.

GRUBER, K.A.; RAMLOCHAN, T.; BODDY, A.; HOOTON, R.D.; THOMAS, M.D.A. **Increasing Concrete Durability with High-Reactivity Metakaolin** *Cement and Concrete Composites*, v.23, 2001. pp.479-484.

HELENE, P. **Durabilidade das Estruturas de Concreto Armado** in: *Seminário Internacional de Patologia de La Construcción*, Quito, 1996.

HELENE, P. R.L. **La Agressividad del Medio y la Durabilidad del Hormigón, Hormigón**, AATH, n. 10, p. 25-35, ago. 1983.

HELENE, P., TERZIAN, P. **Manual de Dosagem e Controle do Concreto** Editora PINI, São Paulo, out/1998.

HELENE, P.R.L. **Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado** *Tese (Livre Docência) Escola Politécnica – Universidade de São Paulo*, São Paulo, 1993.

IBRACON – Instituto Brasileiro do Concreto. www.ibracon.org.br

ISAIA, G.C. **Efeitos de Misturas Binárias e Ternárias de Pozolanas em Concreto de Elevado Desempenho: Um Estudo de Durabilidade com Vistas à Corrosão da Armadura** *Tese de Doutorado*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1995.

JAHREN, P.A. **Fire Resistance of High Strength/Dense Concrete with Particular Reference to the Use of Condensed Silica Ativa – A Review** in: *Proceedings of the 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI SP-114, v.2, Trondheim, 1989. pp. 1013-1049.

JOHN, V.M. **Reciclagem de Resíduos na Construção Civil-Contribuição à Metodologia de Pesquisa e Desenvolvimento** *Tese (Livre Docência)*, Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E. **Thermal Treatment of Kaolin: the Effect of Mineralogy on the Pozzolanic Activity** *Applied Clay Science*, v.20, 2001. pp.73-80.

KHATIB, J.M.; WILD, S. **Pore Size Distribution of Metakaolin Paste** *Cement and Concrete Research*, v.26, n.10, 1996. pp.1545-1553.

KHATIB, J.M.; WILD, S. **Sulphate Resistance of Metakaolin Mortar** *Cement and Concrete Research*, v.28, n.1, January/1998. pp.83-92.

KRAUSHAAR, J.J.; RISTINEN, R.A. **Energy and Problems of a Technical Society** *John Wiley & Sons*, Revised Edition, 516p.,USA, 1998.

LACERDA, C.S.; HELENE, P.R.L. **Estudo da Durabilidade, Frente à Penetração de Íons Cloreto, em Concretos de Alto Desempenho com Metacaulim** In: *45^o. Congresso Brasileiro do Concreto*, Vitória (ES), III-020, 2003.

LACERDA, C.S.; HELENE, P.R.L. **Estudo da Resistência Mecânica em Concretos de Alto Desempenho com Metacaulim** In: *45^o. Congresso Brasileiro do Concreto*, Instituto Brasileiro do Concreto, Vitória (ES), I-070, 2003.

LARBI, J.A.; BIJEN, J.M. **Effect of Mineral Admixtures on the Cement Paste-Aggregate Interface** in: *4th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI-SP 132. Istanbul, Turkey, may/1992. Proceedings. v.2, pp.1471-1490.

LEA, F.M. **The Chemistry of cement and concrete** Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1971. 3rd.edition.

LEIKEN, R. **Environmental Benefits from the Use of Scrap Tires as a Supplement to Coal in a Cement Kiln in California** in: *Emerging Technologies Symposium on Cement and Concrete in the Global Environment*, Chicago, Illinois, mar/93.

MALHOTA, V.M. **Making Concrete “Greener”with Fly Ash** *Concrete International*, V.21, No.5, May/99,pp.61-66.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

MARKESTAD, A. **An Investigation of Concrete in Regard to Permeability Problems and Factors Influencing the Results on Permeability Tests** Report STF 65 A 77027, the Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Norway, 1977.

MASSAZZA, F. **Structure of Pozzolana and Fly Ash and The Hydration of Pozzolanic and Fly-Ash Cements.** In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings.** v. IV, Theme IV, pp.85-96.

MCCARTHY, G.J.; SWANSON, K.D.; KELLER, L.P.; BLATTER, W.C. **Mineralogy of Western Fly Ash** *Cement and Concrete Research*, v.14, 1984. p.471-478.

MEDEIROS, M.H.F.; HELENE, P.R.L.; GALLO, G. **Metacaulim x Sílica Ativa: Análise de Rendimento** In: 46^o. Congresso Brasileiro do Concreto, Florianópolis (SC), CBC 0387, p. II-1261-75, 2004.

MEHTA, P.; MANMOHAN, D. **Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes** In: 7th. INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, France, 1980. **Proceedings.** v.III, pp.VII-1 a VII-5.

MEHTA, P.K. **Advancements in Concrete Technology** *Concrete International* V.21, No.6, Jun/99, pp.69-76.

MEHTA, P.K. **Concrete Technology for Sustainable Development** *Concrete International* V.21, No.11, Nov/99, pp.47-53

MEHTA, P.K. **Durability-Critical Issues for the Future** *Concrete International*, V.19, No.7, Jul/1997, pp.27-33

MEHTA, P.K. **Greening of the Concrete Industry for Sustainable Development** *Concrete International* V.24, No.7, Jul/02, pp.23-28.

MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious By-products in Concrete – Another Look** in: *Proceedings of the 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE USE OF FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE*, ACI SP-114, Trondheim, 1989. pp. 1-43.

MEHTA, P.K. **Reducing the Environmental Impact of Concrete** *Concrete International*, ACI, v.23,n.10,Oct.2001. p.61-66

MEHTA, P.K. **Studies on Blended Portland Cements Containing Santorin Earth** *Cement and Concrete Research*, v.11, 1981. pp.507-518.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais** Editora Pini Ltda., 1^a edição, São Paulo, jun/2000.

MEYERS, M.A. **Mechanical behavior of materials** Prentice Hall, 1999.

- MONTEIRO, P.J.M **Caracterização da Microestrutura do Concreto: Fases e Interfaces, Aspectos de Durabilidade e de Microfissuração** *Tese (Livro Docência)*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- MONTEIRO, P.J.M.; HELENE, P.R.L.; KANG, S.H. **Designing Concrete Mixtures for Strength, Elastic Modulus and Fracture Energy** *Materials and Structures*, v.26, n.162. 1993.
- MORSY, M.S.; GALAL, A.F.; ABO-EL-ENEIN, S.A. **Effect of Temperature on Phase Composition and Microstructure of Artificial Pozzolana-Cement Pastes Containing Burnt Kaolinite Clay** *Cement and Concrete Research*, v.28, n.8, August/1998. pp.1157-1163.
- MORTUREUX, B.; HORNAIN, H.; GAUTIER, E.; REGOURD, M. **Comparison of the Reactivity of Different Pozzolanas** In: 7th *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, Theme IV, pp.110-115.
- MOULIN, E.; BLANC, P.; SORRENTINO, D. **Influence of Key Cement Chemical Parameters on the Properties of Metakaolin Blended Cements** *Cement and Concrete Composites*, v.23, 2001. pp.463-469.
- MURAT, M. **Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals. I – Preliminary Investigation on Metakaolinite.** *Cement and Concrete Research*, v. 13, 1983. pp.259-266.
- MURAT, M. **Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals II – Influence of Mineralogical Properties of the Raw-Kaolinite on the Reactivity of Metakaolinite** *Cement and Concrete Research*, v.13, n.4, April/1983. pp.511-518.
- MURAT, M.; COMEL, C. **Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals III – Influence of Calcination Process of Kaolinite on Mechanical Strengths of Hardened Metakaolinite** *Cement and Concrete Research*, v.13, n.5, May/1983. pp.631-637.
- NAIK, T.R. **Greener Concrete Using Recycled Materials** *Concrete International*, v.24, n.7, July-2002. pp.45-49.
- NAIK, T.R.; SINGH, S.S.; THARANIYIL, M.P.; WENDORF, R.B. **Application of Foundry By-Product Materials in Manufacture of Concrete and Masonry Products** *ACI Materials Journal*, v.93, n.1, Jan-Feb,1996. pp.41-50.
- NEVILLE, A. **Maintenance and Durability of Structures** *Concrete International*, V.19, No.11, Nov/1997, pp.52-56
- NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto** *Editores PINI*, 2^a edição, mar/1997.
- NONAT, A.; MUTIM, J.C. **From Hydration to Setting** in: *Hydration and Setting of Cements*, E&FN SPON, 1992.
- NOUMOWE, A.N.; CLASTRES, P.; DEBICKI, G.; BOLVIN, M. **High Temperature on High Performance Concrete (70-600°C) – Strength and Porosity** in: 3rd *International Conference on Durability of Concrete – ACI-SP 145*, Nice, France, 1994. pp.157-172.

- PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M.T.; GRANIZO, M.L.; PUERTAS, F.; VAZQUEZ, T.; GRUTZEC, M.W. **Chemical Stability of Cementitious Materials based on Metakaolin** *Cement and Concrete Research*, v.29, 1999. pp.997-1004.
- PAPADAKIS, V.G. **Effect of Fly-Ash on Portland Cement Systems. Part I – Low-Calcium Fly-Ash.** *Cement and Concrete Research*, v.29, n.11, 1999. pp.1727-36.
- PAPADAKIS, V.G. **Experimental Investigation and Theoretical Modeling of Sílica Fume Activity in Concrete.** *Cement and Concrete Research*, v.29, n.01, 1999. pp.79-86.
- PAPADAKIS, V.G.; FARDIS, M.N.; VAYENAS, C.G. **Hydration and Carbonation of Pozzolanic Cements** *ACI Materials Journal*, v.89, n.2, 1992. pp.119-130.
- PERA, J. **Metakaolin and Calcined Clays** *Cement and Concrete Composites*, 23, iii, 2001.
- PETRUCCI, E.G.R. **Materiais de construção** Editora Globo S.A., 11ª. edição, São Paulo, 1998.
- PING, X.; BEAUDOIN, J.J.; BROUSSEAU, R. **Effect of Aggregate Size on the Transition Zone Properties at the Portland Cement Paste Interface** *Cement and Concrete Research*, v.21, n.6, 1991. pp.999-1005.
- PLANTE, P.; BILODEAU, A. **Rapid Chloride Ion Permeability Test: Data on Concretes Incorporating Supplementary Cementing Materials** in: *Proceedings of the 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI SP-114, v.1, Trondheim, 1989. pp. 625-644.
- POWERS, C. **Properties of fresh concrete** John Wiley and Sons, Inc., New York, 1968.
- RAASK, E. **Utilization of Pozzolanic and Cenospheric Ashes** In: 7th *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, theme IV, pp.1-6.
- RAMLOCHAN, T.; THOMAS, M.; GRUBER, K.A. **The Effect of Metakaolin on Alkali-Silica Reaction in Concrete** *Cement and Concrete Research*, v.30, 2000. pp.339-344.
- RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLIERE, A.M.; DRON, R. **Appréciation de L'activité Pouzzolanique Des Constituants Secondaires** 7^e. *CONGRÈS INTERNATIONAL DE LA CHIMIE DES CIMENTS*, Paris, 1980. **Proceedings** Vol. III, IV-36/41
- RILEM 73-SBC Committee **Siliceous By-Products for Use in Concrete** *Materials and Structures*, Jan., 1988. pp. 69-80.
- RIXOM, R. **The Economic Aspects of Admixture Use** *Cement and Concrete Composites*, v. 20, 1998. pp.141-147.

SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A. **Properties of Mass Concrete Containing an Active Pozzolan Made from Clay** *Concrete International*, v.4, n.7, jul/1982. pp.59-65.

SAMPAIO, J.; COUTINHO, J.S.; SAMPAIO, M.N. **Melhoria do Desempenho de Betões pelo Metacaulino** in: *43° CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO*, Foz do Iguaçu, 2001.

SERSALE, R. **Structure and Characterization of Pozzolans and of Fly Ashes** in: *7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, Theme IV, pp. 1/4 a 1/18.

SHA, W.; PEREIRA, G.B. **Differential Scanning Calorimetry Study of Ordinary Portland Cement Paste Containing Metakaolin and Theoretical Approach of Metakaolin Activity**. *Cement and Concrete Composites*, 23, 2001. pp.455-461.

SHIRLEY, S.T.; BURG, R.G.; FIORATO, A.E. **Fire Endurance of High-Strength Concrete Slabs** *ACI Material Journal*, v.85, n.2, mar-apr/1988, pp.102-108.

SOUZA SANTOS, P. **Argilas para Pozolanas** *Cerâmica*, v.12, n. 47/48, set-dez/1966. pp.294-311.

SOUZA, P.S.L. **Verificação da Influência do Uso de Metacaulim de Alta Reatividade nas Propriedades Mecânicas do Concreto de Alta Resistência** *Tese de doutoramento, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.*

STEWART, R.D. **Cost Estimating**. John Wiley & Sons, Inc., 2d.edition, 1991.

TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. **Hydration of Pozzolanic Cement**. In: *7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.I, pp. IV-2 /1-29. 1980.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry** *Thomas Telford Publishing*, 2nd edition, London, 1997..

TUUTI, K. **Corrosion of Steel in Concrete** *Stockolm: Swedish Cement and Concrete Research Institute*, 1982.

UCHIKAWA, H. **Influence of Pozzolana on the Hydration of C₃A** In: *7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v. III, Theme IV, pp.24-29.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME(UNEP)-**Ozone Secretariat Handbook for the International Treaties for the Protection of the Ozone Layer-The Vienna Convention 1985 and The Montreal Protocol 1987**, 6th edition, 2003.

VAN VLACK, L.H. **Princípio de Ciência dos Materiais** *Editora Edgard Blücher Ltda*, São Paulo, 1970.

VERHASSELT, A. **Caractérisation de la Pouzzolanicité de Cendres Volantes** In: *7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, Theme IV, pp.116-120.

WALTERS, G.V.; JONES, T.R. **Effect of Metakaolin on Alkali-Silica Reaction in Concrete Manufactured with reactive Aggregate** in: 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF CONCRETE – ACI-SP 126, Montreal, Canada, 1991. pp.941-953.

WILD, S.; KHATIB, J.M. **Portlandite Consumption in Metakaolin Cement Pastes and Mortars** *Cement and Concrete Research*, v.27, n.1, January/1997. pp.137-146.

WILD, S.; KHATIB, J.M.; JONES, A. **Relative Strength, Pozzolanic Activity and Cement Hydration in Superplasticised Metakaolin Concrete** *Cement and Concrete Research*, v.26, n.10, October/1996. pp.1537-1544.

WORLD CEMENT **Annual Review 1997** *World Cement* V.28, No.7, Jul/1997

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO) The Vienna Convention (www.wmo.org)

YANEB, I.; RADENKOVA-YANEVA, M.; LAZAROV, I.; TCHULEVA, E. **Structure of the Products of Hydration of Cement with Shale Ash** In: 7th. *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Paris, France, 1980. **Proceedings**. v.III, pp.42-47.

ZAMPIERI, V.A. **Mineralogia e Mecanismos de Ativação e Reação das Pozolanas de Argilas Calcinadas**. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho** *Tese de Doutorado*, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

Apêndice

Modelagem teórica da atividade pozolânica em concreto

Um resumo da modelagem teórica desenvolvida por PAPADAKIS^{355, 356}, e aplicada por SHA; PEREIRA³⁵⁷ para concretos com metacaulim, é apresentada a seguir:

A modelagem toma por base um metro cúbico de concreto composto por cimento Portland (c), água (W), agregados (a) e pozolana (p). O cimento portland e as pozolanas podem ser analisados quimicamente em termos dos óxidos constituintes: SiO_2 (S), Al_2O_3 (A), Fe_2O_3 (F), SO_3 (\bar{S}), $\text{CaO}_{\text{total}}$ (C) e outras impurezas ou óxidos (R). Denotam-se as frações em peso do constituinte i ($i = C, S, A, F, \bar{S}$ e R) por $f_{i,c}$ e $f_{i,p}$ respectivamente, para o cimento portland e a pozolana.

Quando a pozolana está presente no concreto, além da reação de hidratação do cimento portland ocorrem as reações pozolânicas. Daí duas situações podem ocorrer dependendo do total de gipso presente.

Se a quantidade de gipso presente é maior que a necessária para a hidratação completa do cimento e a efetivação das reações pozolânicas, isto é, se ocorre

$$C\bar{S}H_2 > (1,689f_{A,c} - 1,078f_{F,c})C + 1,689\gamma_A f_{A,p} P \quad \text{[A-1]}$$

ou

$$f_{\bar{S},c} > 0,785f_{A,c} - 0,501f_{F,c} + 0,785\gamma_A f_{A,p} \left(\frac{P}{C}\right) \quad \text{[A-2]}$$

³⁵⁵ PAPADAKIS, V.G. **Effect of Fly Ash on Portland Cement Systems Part I. Low-calcium Fly Ash** *Cement and Concrete Research*, 29, 1999. pp. 1727-1736.

³⁵⁶ PAPADAKIS, V.G. **Experimental Investigation and Theoretical Modeling of Sílica Fume Activity in Concrete** *Cement and Concrete Research*, 29, 1999. pp. 79-86.

³⁵⁷ SHA, W.; PEREIRA, G.B. **Differential Scanning Calorimetry Study of Ordinary Portland Cement Paste Containing Metakaolin and Theoretical Approach of Metakaolin Activity** *Cement and Concrete Composites*, 23, 2001. pp.455-461.

então a quantidade dos compostos finais produzidos pelas reações pozolânicas e de hidratação do cimento (CH, CSH, CA \bar{S} H e CAFH) podem ser calculados, em kg/m³, como segue:

$$CH = \{1,321(f_{C,c} - 0,7 f_{\bar{S},c}) - (1,851 f_{S,c} + 2,182 f_{A,c} + 1,392 f_{F,c})\}C - (1,851 \gamma_S f_{S,p} + 2,182 \gamma_A f_{A,p})P \quad [A-3]$$

$$CSH = 2,85(f_{S,c} C + \gamma_S f_{S,p} P) \quad [A-4]$$

$$CA\bar{S}H = (6,106 f_{A,c} - 3,898 f_{F,c})C + 6,106 \gamma_A f_{A,p} P \quad [A-5]$$

$$R = (f_{R,c} + 1,7 f_{\bar{S},c} - 1,689 f_{A,c} + 1,078 f_{F,c})C + (1 - \gamma_S f_{S,p} - 2,689 \gamma_A f_{A,p})P \quad [A-6]$$

$$H = \{0,321(f_{C,c} - 0,7 f_{\bar{S},c}) + 1,236 f_{A,c} - 0,113 f_{F,c}\}C + 1,236 \gamma_A f_{A,p} P \quad [A-7]$$

onde

CH = hidróxido de cálcio (CA(OH)₂),

CSH = silicato de cálcio hidratado (C-S-H),

CA \bar{S} H = C₄A \bar{S} H₁₂ = monossulfato,

R = constituintes remanescentes

H = água das reações.

Para que a reação pozolânica se conclua, a Eq.8 deve resultar valor positivo. Caso contrário não haverá suficiente solução de hidróxido de cálcio para reagir com toda a sílica (S) e Alumina (A). Se CH=0 na Eq.8 a quantidade máxima de pozolana que pode reagir com todo hidróxido de cálcio produzido durante a hidratação do cimento, P_{max} , pode ser obtido pela Eq.13.

$$P_{max} = \frac{\{1,321(f_{C,c} - 0,7 f_{\bar{S},c}) - (1,851 f_{S,c} + 2,182 f_{A,c} + 1,392 f_{F,c})\}C}{(1,851 \gamma_S f_{S,p} + 2,182 \gamma_A f_{A,p})} \quad [A-8]$$

Se a quantidade de gipso é menor que aquela necessária para a hidratação do cimento e a completa reação pozolânica, isto é

$$CSH_2 < (1,689f_{A,c} - 1,078f_{F,c})C + 1,689\gamma_A f_{A,p} P \quad [A-9]$$

ou

$$f_{\bar{S},c} < 0,785f_{A,c} - 0,501f_{F,c} + 0,785\gamma_A f_{A,p} \left(\frac{P}{C}\right) \quad [A-10]$$

então a quantidade dos compostos finais produzidos pelas reações pozolânicas e de hidratação do cimento (CH, CSH, CA \bar{S} H e CAH) podem ser calculados como segue:

$$CH = (1,321 f_{C,c} - 1,851 f_{S,c} - 2,907 f_{A,c} - 0,928 f_{F,c})C - (1,851 \gamma_S f_{S,p} + 2,907 \gamma_A f_{A,p})P \quad [A-11]$$

$$CSH = 2,85(f_{S,c} + \gamma_S f_{S,p} P) \quad [A-12]$$

$$CA\bar{S}H = 7,774 f_{\bar{S},c} C \quad [A-13]$$

$$CAH = (5,497 f_{A,c} - 3,509 f_{F,c} - 7,0 f_{\bar{S},c})C + 5,497 \gamma_A f_{A,p} P \quad [A-14]$$

$$R = (f_{R,c} - 0,45 f_{\bar{S},c})C + (1 - \gamma_S f_{S,p} - \gamma_A f_{A,p})P \quad [A-15]$$

$$H = (0,321 f_{C,c} - 0,675 f_{\bar{S},c} + 1,590 f_{A,c} - 0,339 f_{F,c})C + 1,590 \gamma_A f_{A,p} P \quad [A-16]$$

onde

CH = hidróxido de cálcio (CA(OH)₂),

CSH = silicato de cálcio hidratado (C-S-H),

CA \bar{S} H = C₄A \bar{S} H₁₂ = monosulfato,

CAH = C₄AH₁₃ = aluminato tetracálcico hexagonal hidratado,

R = constituintes remanescentes,

H = água das reações.

E para esse caso a quantidade máxima de pozolana que pode reagir com todo hidróxido de cálcio produzido durante a hidratação do cimento, P_{max} , pode ser obtido pela eq. 22.

$$P_{max} = \frac{(1,321 f_{C,c} - 1,851 f_{S,c} - 0,928 f_{F,c})C}{(1,851 \gamma_S f_{S,p} + 2,182 \gamma_A f_{A,p})} \quad \text{[A-17]}$$