UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS CONCRETOS
DE ELEVADO DESEMPENHO:
PROPRIEDADES MECÂNICAS, DURABILIDADE E
MICROESTRUTURA**

Isac José da Silva

DEDALUS - Acervo - EESC

31100036733

Tese apresentada à Área Interunidades:
Ciência e Engenharia de Materiais, como
requisito para obtenção do título de Doutor
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Benedicto Libardi Liborio

**São Carlos
2000**

Class.	SE-CCSC
Crit.	5391
Tombo	0013101

Silva, Isac José da

Contribuição ao estudo dos concretos de elevado
Desempenho: propriedades mecânicas, durabilidade e
Microestrutura/Isac José da Silva.—São Carlos, 2000.
279 p.

Tese (Doutorado)—Ciência e Engenharia de Materiais, 2000.

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Benedicto Libardi Liborio

1. Materiais. 2. Sílica ativa. 3. Microestrutura. 4. Durabilidade.
5. Concreto de elevado desempenho. 6. Resistência mecânica.
I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal, 369 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

Tel.: (0xx16) 273-9589 - Fax: (0xx16) 273 9777 E-mail: erica@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ISAC JOSÉ DA SILVA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES, ÁREA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 11/10/2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. **JEFFERSON B. LIBARDI LIBÓRIO** - RESC/USP (Orientador)

Dr. **AUGUSTO CARLOS VASCONCELOS**

Prof. Dr. **JOÃO BENTO DE HANAI** - EESC/USP

Prof. Dr. **MILTON FERREIRA DE SOUZA** - IFSC/USP

Prof. Dr. **JASSON RODRIGUES DE FIGUEIREDO FILHO** - UFSCar

A minha mãe Maria José e às minhas
sobrinhas Michelle e Suellen companheiras
nos momentos difíceis, manifestando sempre
amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Jefferson Benedicto Libardi Liborio, pela sua orientação, pelas inúmeras e valiosas contribuições e correções, pelo incentivo cotidiano que não me deixou desanimar ao longo da realização deste trabalho, e a quem, durante esse tempo, pude acompanhar e aprender a admirar o empenho com o qual se dedica às suas causas e atividades, multiplicando as horas para ser, ao mesmo tempo, amigo, pai, irmão, professor, consultor, mas, acima de tudo, um ser humano inigualável.

Aos técnicos do Laboratório de Construção Civil – LCC-SAP, Sérgio Aparecido Trevelin e Paulo Wanderley Prata, pela colaboração durante os ensaios laboratoriais.

Aos técnicos do Centro de Caracterização de Desenvolvimento de Materiais, Klever, Marcelo, Kleber (vulgo Minhoca), Marcelo e Rogério; aos técnicos do Laboratório de Multi-Usuário – IFSC, Manoel e Geraldo; e à Dra. Susete do Laboratório de Tecnologia em Polímeros e Química Analítica pela força na realização de ensaios específicos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP que, através da concessão de uma bolsa de estudos tornou possível a minha dedicação ao doutorado e que, através dos recursos complementares de Auxílio à Pesquisa, permitiu que este trabalho alcançasse os seus objetivos.

Aos Grupos Holdercim S/A, Sika S/A, à Empresa Microsílica Tecnologia Ind. e Com. Ltda. e, à Empresa Vibrato Serviços de Concretagem Ltda., pela doação de materiais para a pesquisa.

Aos amigos pós-graduandos, principalmente ao Dr. Aluísio Braz de Melo, pela companhia nas longas horas de estudos e pelas preciosas discussões.

A Deus, em quem está a minha proteção e que, acredito eu, fez o Céu e a Terra e é responsável por tudo, inclusive por ter nos colocados juntos para viver e compartilhar todos esses momentos.

Publicações (produção científica)

- SILVA, I. J.; LIBORIO, J. B. L.; MELLO, A B. de; e AMARAL, C. K.** - Alguns cuidados a serem observados na execução de pisos industriais e elementos estruturais de edifícios em concreto de alto desempenho. 39ª REIBRAC – In: Anais do IBRACON, 1997, São Paulo - SP - Volume II.
- SILVA, I. J.; LIBORIO, J. B. L.; MELLO, A B. de; e MASSONI, R. F. de A P.** - El Enconfrado Incorporable A Los Elementos Estructurales De Concreto, Como Una Alternativa A Los Sistemas De Enconfrado Tradicionales. I Seminário Internacional sobre mejoramiento y Reordenamiento de Asentamientos Urbanos Precarios MejorHab – 1997. In: Anais, Caracas - Venezuela.
- SILVA, I. J.; LIBORIO, J. B. L.; MELLO, A B. de** - La Producción De Prefabricados Livianos, Mediante Secado Térmico (Vapor) Bajo Presión Atmosférica, Destinados A Elementos Estructurales. I Seminário Internacional Mejoramiento y Reordenamiento de Asentamientos Urbanos Precarios - MejorHab – 1997. In: Anais, Caracas - Venezuela.
- SILVA, I. J.; LIBORIO, J. B. L.; MELLO, A B. de** - Aspectos Tecnológicos Para La Producción De Concretos De Alto Rendimiento - Un Medio Para La Calificación De Un Equipo De Alto Rendimiento. I Seminário Internacional Mejoramiento y Reordenamiento de Asentamientos Urbanos Precarios - MejorHab – 1997. In: Anais, Caracas - Venezuela.
- SILVA, I. J. da; MELO A. B de; LIBÓRIO, J. B. L.; SOUZA, M. F. de** - A Influência do Teor de Adição e do Tipo de Sílica Ativa nas Propriedades Mecânicas do Concreto de Cimento Portland. 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 4º Ibero-Americano de Cerâmica, Vidrios y Refractarios, 1998, In: Anais, Poços de Calda - MG.
- SILVA, I. J. da; MELO A. B de; LIBÓRIO, J. B. L.; SOUZA, M. F. de; YAMAMOTO*, J.; BATISTA, P.S.** - Sílica da Casca de Arroz em Cimento de Alto Desempenho. 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 4º Ibero-Americano de Cerâmica, Vidrios y Refractarios, 1998, In: Anais, Poços de Calda - MG.
- SILVA, I. J. da; MELO A. B de; LIBÓRIO, J. B. L.; SOUZA, M. F. de** - A Sílica Ativa na Produção de Concretos Resistentes. 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 4º Ibero-Americano de Cerâmica, Vidrios y Refractarios, 1998, In: Anais, Poços de Calda - MG.
- SILVA, I. J. da; MELO A. B de; LIBÓRIO, J. B. L.; SOUZA, M. F. de** - Influência do Teor de Adição de Sílica Amorfa (de ligas Ferro-Silício) nas Propriedades Mecânicas em Pastas de Cimentos Portland de Alta Resistência Inicial. 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 4º Ibero-Americano de Cerâmica, Vidrios y Refractarios, 1998, In: Anais, Poços de Calda - MG.
- SILVA, I. J. da; LIBÓRIO, J. B. L.; MELO A. B de;** - Medida da Estrutura Porosa de Pasta e Concreto de Cimento Portland - 41ª. REIBRAC IBRACON - Instituto Brasileiro do Concreto –1999, In: Anais, Salvador – BA.

- SILVA, I. J.; MELO, A. B. e LIBORIO, J. B. L. –** Influência da temperatura de cura no desenvolvimento da resistência à compressão de matrizes de cimentos Portland com adições: cálculos aproximados das contribuições parciais e individuais da escória de alto forno e da sílica ativa. 5º Congresso Brasileiro de Cimento. In: Anais. São Paulo, Brasil 1999.
- SILVA, I. J & LIBORIO, J. B. L. -** A estrutura porosa de pasta, argamassa e concreto de cimento Portland e sua influência na durabilidade do concreto, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4º Congresso de Cerâmica do Mercossul, 1999. In: Anais, Florianópolis.
- SILVA, I. J & LIBORIO, J. B. L. –** Hidratação do concreto de alto desempenho e suas propriedades mecânicas. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4º Congresso de Cerâmica do Mercossul, Florianópolis, 1999. In: Anais, Florianópolis.
- SILVA, I. J.; MELO, A. B. & LIBORIO, J. B. L –** Evidências da perda de resistência mecânica final devido à cura térmica observadas através de imagens de microscopia eletrônica de varredura. 42ª. REIBRAC IBRACON - Instituto Brasileiro do Concreto – In: Anais, Fortaleza – CE, 2000.
- SILVA, I. J. da; LIBÓRIO, J. B. L.; MELO A. B de & AMARAL, C. K -** “Influência de Algumas Sílicas - Ativa na Resistência à Compressão de Concretos de Alto Desempenho - CAD”, XIX Jornadas Sudamericanas de Ingeniería Estructural “Jubileo don Julio Ricaldoni”, 2000. In: Anais. Uruguai.
- SILVA, I. J.; MELO, A. B. & LIBORIO, J. B. L -** “Relação entre porosidade da pasta de cimento portland e resistência à compressão do concreto de alto desempenho submetido a elevada temperatura nas idades iniciais”, XIX Jornadas Sudamericanas de Ingeniería Estructural “Jubileo don Julio Ricaldoni”, Uruguai, 2000.
- SILVA, I. J.; Marelli, L. M.; MELO, A. B. & LIBORIO, J. B. L** “A tecnologia dos concretos de alto desempenho aplicada na execução de reatores anaeróbios (UASB) utilizados para o tratamento de esgoto doméstico”, XIX Jornadas Sudamericanas de Ingeniería Estructural “Jubileo don Julio Ricaldoni”, 2000. In: Anais. Uruguai.
- SILVA, I. J.; MELO, A. B. & LIBORIO, J. B. L -** “Influência da estrutura porosa da pasta e concretos de cimento portland na durabilidade das estruturas”, XIX Jornadas Sudamericanas de Ingeniería Estructural “Jubileo don Julio Ricaldoni”, 2000. In: Anais Uruguai.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE QUADROS	XII
LISTA DE ABREVIACÕES	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. Introdução	1
1.1. Objetivos da pesquisa	7
2. O Concreto de Elevado Desempenho	10
2.1. Definição	10
2.2. Desenvolvimento do concreto de elevado desempenho	14
2.3. Evolução da aplicação do concreto de elevado desempenho	17
2.4. A aplicação da sílica em concreto de elevado desempenho	23
3. Materiais e componentes	27
3.1. Cimento Portland	27
3.1.1. Definição do Processo de Produção	28
3.1. 2. Mecanismo de Hidratação	28
3.1.2.1. Hidratação da Fase Silicato de Cálcio	29
3.1.2.2. Hidratação da Fase intersticial	32
3.1.3. Hidratação do Cimento Portland	34
3.2. Sílica Ativa	37
3.2.1. Produção da sílica ativa	37
3.2.2. Composição química	40
3.2.2.1. Carbono	41
3.2.2.2. Dióxido de silício SiO ₂	42
3.2.2.3. Ferro	42
3.2.2.4. Álcalis	42
3.2.3. Propriedades físicas da sílica ativa	43
3.2.3.1. Finura	43

3.2.3.2. Área específica	45
3.2.3.3. Massa Unitária	46
3.2.3.4. Massa específica	47
3.2.4. Eficiência da sílica ativa	47
3.3. Aditivos	49
3.3.1. Apresentação	49
3.3.2. Superplastificante	52
3.3.2.1. Ação e efeito do aditivo superplastificante	54
3.4. Agregados	59
3.4.1. O efeito do tipo de agregados	60
3.4.2. O efeito da dimensão máxima do agregado	63
3.4.3. Resistência mecânica	64
3.4.4. Resistência da ligação pasta-agregado (tipos de ligação)	65
3.4.5. Forma das partículas e textura	66
3.4.6. Reações expansivas entre o cimento e os agregados	67
4. Característica do concreto de elevado desempenho	69
4.1. Efeito da sílica ativa nas propriedades físicas do concreto	69
4.2. Durabilidade	71
4.2.1. Resistência química	71
4.2.2. Resistência à abrasão	78
5. Microestrutura	80
5.1. Apresentação	80
5.2. Estrutura da pasta endurecida	81
5.2.1. Características do sistema poroso	82
5.2.2. Métodos para medir a porosidade	86
5.3. Ação da sílica ativa no desenvolvimento da microestrutura da pasta	91
5.3.1. Influência da sílica ativa na porosidade	97
5.4. Microestrutura da zona de transição pasta - agregado	100
6. Aspectos relacionados à produção do concreto de elevado desempenho	104
7. Síntese da Investigação Experimental	112
7.1. Plano de ensaio e metodologia	113
7.2. Programa de ensaios e justificativas das dosagens estudadas	115
7.2.1. Ensaios em pastas de cimento com e sem sílica ativa	118

7.2.2. Ensaios em concreto	119
7.2.2.1 Verificação da resistência dos concretos frente às soluções agressivas	120
7.2.2.2 Resistência à abrasão	122
8. Resultados e Discussão dos Ensaios	124
8.1 Resistência à compressão	124
8.2. Módulo de elasticidade	126
8.3. Resistência à tração na flexão	127
8.4. Resistência química	131
8.5. Resistência ao desgaste superficial – Abrasão	138
8.6. Difração de Raio - X	144
8.6.1 Difração de Raio-X para pastas de CP V ARI PLUS	146
8.6.2. Difração de Raio-X para pastas de CP V ARI RS	154
8.6.3. Difração de Raio-X para pastas de CP II E 32	160
8.7. Termogravimetria	166
8.7.1. Termogravimetria para amostras de CP V ARI PLUS	169
8.7.2. Termogravimetria para amostras de pastas com CP V ARI RS	173
8.7.3. Termogravimetria para amostras de pastas com CP II E 32.	177
8.8. Porosimetria por intrusão de nitrogênio (BET) para pastas	181
8.9. Porosimetria por intrusão de mercúrio para pastas e concretos	182
8.10. Microscopia Eletrônica de Varredura	192
9. Conclusões	233
10. SUGESTÕES PARA O PROSSEGUIMENTO DA PESQUISA	239
11. ANEXOS	241
11.1. Métodos para ensaios específicos	241
ANEXO A	241
A1. Difração de Raio-X (DRX)	241
ANEXO B	243
B1. Termogravimetria - TG	243
ANEXO C	245
C1. Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)	245
Preparação de amostras para PIM	247

ANEXO D	249
D1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV com EDS)	249
ANEXOS E	255
Caracterização dos materiais	255
E1. Cimentos e adições	255
E2. Agregados	256
E3. Caracterização do aditivo superplastificante (SP)	259
E4. Caracterização da sílica ativa	260
E5. Caracterização do calcário (filer)	262
12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	264

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Representação esquemática das mudanças que ocorrem no sistema C_3S ($a/c < 1,0$).</i>	31
<i>Figura 2 - Curva calorimétrica do C_3A na presença da gipsita.</i>	34
<i>Figura 3 - Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland.</i>	37
<i>Figura 4 - Representação esquemática da formação de sílica ativa em forno elétrico a arco.</i>	39
<i>Figura 5 - Distribuição de tamanho de partícula de sílica ativa sem utilização de ultra-som para separar os grumos formados pelas partículas.</i>	45
<i>Figura 6 - Distribuição de tamanho de partícula de sílica ativa após sonificação através de ultra-som para separar os grumos formados pelas partículas.</i>	45
<i>Figura 7 - Dependência do abatimento na adsorção de SNF em pastas de cimento.</i>	57
<i>Figura 8 - Influência da hidratação nas curvas do volume acumulado da porosimetria ($a/c=0,45$).</i>	86
<i>Figura 9 - a) Classificação das isotermas de adsorção em sólidos contendo poros de raio (r) e energia de adsorção E_1 no intervalo indicado. b) Tipos de histerese de adsorção - dessorção em sólidos com poros de morfologia distinta.</i>	88
<i>Figura 10 - Quantidade de água combinada e $Ca(OH)_2$ de concreto convencional, elevado e elevadíssimo desempenho (Cimento tipo II ASTM).</i>	96
<i>Figura 11 - Atuação da sílica ativa na interface agregado-pasta dos concretos.</i>	103
<i>Figura 12 - Modelo de dosagem do concreto de elevado desempenho para fim específico.</i>	111
<i>Figura 13- Resistência à tração na flexão de concretos com CP VARI RS e adição de 10% de SA.</i>	128
<i>Figura 14 - Resistência à tração na flexão de concretos com CP VARI RS sem adição de SA.</i>	128
<i>Figura 15 - Resistência à tração na flexão de concretos com CP II E 32 com adição de 10% de SA.</i>	129
<i>Figura 16 - Resistência à tração na flexão de concretos produzidos com CP II E 32 sem adição de SA.</i>	129
<i>Figura 17 - Resistência à tração na flexão de concretos com CP VARI Plus e adição de 10% de SA.</i>	130
<i>Figura 18 - Resistência à tração na flexão de concretos com CP VARI Plus sem adição de SA.</i>	130

<i>Figura 19 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP VARI Plus) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.</i>	132
<i>Figura 20 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP VARI Plus) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.</i>	133
<i>Figura 21 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP II E 32) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.</i>	133
<i>Figura 22 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP II E 32) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.</i>	133
<i>Figura 23 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP VARI RS) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.</i>	134
<i>Figura 24 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP VARI RS) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.</i>	134
<i>Figura 25 - Resultados de perda de massa por abrasão superficial de corpos-de-prova de concretos.</i>	139
<i>Figura 26 - Resultados de perda de massa por abrasão superficial de corpos-de-prova de concretos.</i>	139
<i>Figura 27 - Resultados de perda de massa por abrasão superficial de corpos-de-prova de concretos.</i>	139
<i>Figura 28 - Difratoograma para CP VARI Plus na condição anidro.</i>	145
<i>Figura 29 - Difratogramas para amostras de cimento anidro e pasta de CP VARI Plus sem sílica ativa ($a/agl. = 0,3$).</i>	148
<i>Figura 30 - Difratogramas de amostras de pasta de CP VARI Plus sem sílica ativa ($a/agl. = 0,4$).</i>	149
<i>Figura 31 - Difratogramas para amostras de pasta de CP VARI Plus sem sílica ativa ($a/agl. = 0,5$).</i>	150
<i>Figura 32 - Difratogramas para amostras de pasta de CP VARI Plus com adição de 10% de sílica ativa ($a/agl. = 0,3$).</i>	151
<i>Figura 33 - Difratogramas para amostras de pasta de CP VARI Plus com adição de 10% de sílica ativa ($a/agl. = 0,5$).</i>	152
<i>Figura 34 - Difratogramas para amostras de pasta de CP VARI Plus com adição de 10% de sílica ativa ($a/agl. = 0,4$).</i>	153
<i>Figura 35 - Difratogramas de amostras de CP VARI RS anidro e pasta sem sílica ativa ($a/agl. = 0,3$).</i>	155
<i>Figura 36 - Difratogramas para amostras de pasta de CP VARI RS sem sílica ativa ($a/agl. = 0,4$).</i>	156

<i>Figura 37 - Difratogramas para amostras de pasta de CP V ARI RS sem e com adição de sílica ativa (a/agl. = 0,5 e 0,4).</i>	157
<i>Figura 38 - Difratogramas para amostras de pasta de CP V ARI RS com 10% de adição de sílica ativa (a/agl. = 0,4).</i>	158
<i>Figura 39 - Difratogramas para amostras de pasta de CP V ARI RS com 10% de adição de sílica ativa (a/agl. = 0,5).</i>	159
<i>Figura 40 - Difratogramas para amostras de CP II E 32 anidro e pasta sem sílica ativa (a/agl. = 0,3).</i>	161
<i>Figura 41 - Difratogramas para amostras de pasta de CP II E 32 sem sílica ativa (a/agl. = 0,4).</i>	162
<i>Figura 42 - Difratogramas para amostras de pasta de CP II E 32 com adição de 10% de sílica ativa (a/agl. = 0,3).</i>	163
<i>Figura 43 - Difratogramas para amostras de pasta de CP II E 32 com adição de 10% de sílica ativa (a/agl. = 0,4).</i>	164
<i>Figura 44 - Difratogramas para amostras de pasta de CP II E 32 com adição de 10% de sílica ativa (a/agl. = 0,5).</i>	165
<i>Figura 45 – Exemplo mostrando as curvas TG e DTG.</i>	166
<i>Figura 46 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,3) sem adição de SA.</i>	170
<i>Figura 47- DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,4) sem adição de SA.</i>	170
<i>Figura 48 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,5) sem adição de SA.</i>	171
<i>Figura 49 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,3) com adição de 10% de SA.</i>	171
<i>Figura 50 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,4) com adição de 10% de SA.</i>	172
<i>Figura 51 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,5) com adição de 10% de SA.</i>	172
<i>Figura 52 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI RS (a/agl. = 0,3) sem adição de SA.</i>	174
<i>Figura 53 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI RS (a/agl. = 0,4) sem adição de SA.</i>	174
<i>Figura 54 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI RS (a/agl. = 0,5) sem adição de SA.</i>	175
<i>Figura 55 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI RS (a/agl. = 0,3) com 10% de adição de SA.</i>	175
<i>Figura 56 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI RS (a/agl. = 0,4) com 10% de adição de SA.</i>	176

<i>Figura 57 - DTG para amostra de pasta de CP VARI RS (a/agl. = 0,5) com 10% de adição de SA.</i>	176
<i>Figura 58 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,3) sem adição de SA.</i>	178
<i>Figura 59 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,4) sem adição de SA.</i>	178
<i>Figura 60 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,5) sem adição de SA.</i>	179
<i>Figura 61 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,3) com adição de 10% de SA.</i>	179
<i>Figura 62 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,4) com adição de 10% de SA.</i>	180
<i>Figura 63 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,5) com adição de 10% de SA.</i>	180
<i>Figura 64 - Distribuição porosa e histerese de adsorção dessorção para amostra de pasta de CP VARI RS sem adição de sílica ativa.</i>	182
<i>Figura 65 - Distribuição porosa e histerese de adsorção dessorção para amostra de pasta de CP VARI RS com adição de 10% de sílica ativa.</i>	182
<i>Figura 66 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP VARI RS e sem SA para a idade de 28 dias.</i>	184
<i>Figura 67 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP VARI RS e com 10% de SA para a idade de 28 dias.</i>	185
<i>Figura 68 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP II E 32 com 10% de SA na idade de 28 dias.</i>	185
<i>Figura 69 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP II E 32 sem adição de SA na idade de 28 dias.</i>	185
<i>Figura 70 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP VARI Plus com 10% de SA na idade de 28 dias.</i>	186
<i>Figura 71 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP VARI Plus sem SA na a idade de 28 dias.</i>	186
<i>Figura 72 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de pasta de cimento sem SA.</i>	187
<i>Figura 73 - Resultado de porosidade obtido por PIM para pasta de CP VARI Plus com SA.</i>	188
<i>Figura 74 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de pastas de cimentos CP VARI RS, CP II E32 E CP VARI Plus, com e sem SA.</i>	189
<i>Figura 75 - Estudo semi-quantitativo das fases presentes em pastas de cimento Portland no MEV.</i>	195
<i>Figura 76 - Curva granulométrica da areia.</i>	257

<i>Figura 77 - Micrografia obtida com elétrons retroespalhados na amostra de pasta de cimento.</i>	
.....	260
<i>Figura 78 - Evolução da resistência à compressão simples para corpos-de-prova em pasta, submetidos à cura em câmara úmida.</i>	
.....	261
<i>Figura 79 - Resultado do DRX na amostra de calcário utilizado para preparar o filer adicionado nos cimentos pesquisados.</i>	
.....	262
<i>Figura 80 - Micrografia da amostra em pedra calcária com presença de SiO₂ (80% Si e 20% O - por EDS sobre a região cinza escuro) e pirita (pontos brancos).</i>	
.....	263

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Sequência da hidratação da fase C_3S</i>	32
<i>Tabela 2 - Massa unitária de sílica ativa</i>	46
<i>Tabela 3 - Característica mecânica de alguns tipos de rochas</i>	65
<i>Tabela 4 - Classes de agressividade ambiental</i>	74
<i>Tabela 5 - Classe de agressividade do ambiente em função das condições de exposição</i>	75
<i>Tabela 6 - Classificação da agressividade ambiental visando à durabilidade do concreto</i>	76
<i>Tabela 7 - Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto</i>	76
<i>Tabela 8 - Efeitos de alguns produtos químicos comuns sobre o concreto</i>	77
<i>Tabela 9 - Classificação dos tamanhos de poros na pasta de cimento endurecida</i>	85
<i>Tabela 10 - Composição química (%) de C-S-H em concreto, medido em microscópio de baixa magnificação</i>	96
<i>Tabela 11 - Grau de hidratação necessário para se conseguir a descontinuidade dos poros para várias relações água/aglomerante e % de sílica ativa</i>	99
<i>Tabela 12 - Dosagens dos concretos e suas referidas pastas avaliadas nesta pesquisa</i>	118
<i>Tabela 13 - Resistência à compressão dos concretos produzidos com CP V ARI RS, com e sem adição de sílica ativa</i>	125
<i>Tabela 14 - Resistência à compressão dos concretos produzidos com CP V ARI Plus, com e sem adição de sílica ativa</i>	125
<i>Tabela 15 - Resistência à compressão dos concretos produzidos com CP II E 32, com e sem adição de sílica ativa</i>	126
<i>Tabela 16 - Resultados de módulo de elasticidade para concretos curados até a idade de 28 dias</i>	127
<i>Tabela 17- Resultados da resistência à tração na flexão de concretos, produzidos com cimento</i>	128
<i>Tabela 18- Resultados da resistência à tração na flexão de concretos, produzidos com CP II E 32 com e sem adição de 10% de sílica ativa</i>	129
<i>Tabela 19 - Resultados da resistência à tração na flexão de concretos com CP V ARI Plus</i>	130
<i>Tabela 20 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP V ARI Plus) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva</i>	131
<i>Tabela 21 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP II E 32) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva</i>	131
<i>Tabela 22 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP V ARI RS) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva</i>	131

<i>Tabela 23 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP VARI Plus) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.</i>	<i>132</i>
<i>Tabela 24 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP II E 32) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.</i>	<i>132</i>
<i>Tabela 25 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP VARI RS) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.</i>	<i>132</i>
<i>Tabela 26 – Resultados de perda de massa por abrasão superficial de corpos-de-prova de concretos.....</i>	<i>138</i>
<i>Tabela 27 - Resumo de resultados de TG corrigidos para todas as amostras de CP VARI Plus.</i>	<i>167</i>
<i>Tabela 28 - Resumo de resultados de TG corrigidos para todas as amostras de CP VARI RS.</i>	<i>168</i>
<i>Tabela 29 - Resumo de resultados de TG corrigidos para todas as amostras de CP II E 32. .</i>	<i>168</i>
<i>Tabela 30 - Porosidade total de concretos com e sem adição de sílica ativa (28 dias de cura).</i>	<i>184</i>
<i>Tabela 31 - Porosidade total de pastas com e sem adição de sílica ativa (3dias e 28dias de cura).</i>	<i>184</i>
<i>Tabela 32 - Propriedades químicas do clínquer e adições.....</i>	<i>255</i>
<i>Tabela 33 - Propriedades químicas dos cimentos avaliados.....</i>	<i>256</i>
<i>Tabela 34 - Composição dos cimentos avaliados.....</i>	<i>256</i>
<i>Tabela 35 - Composição granulométrica do agregado miúdo (rio Mogi Guaçu).....</i>	<i>257</i>
<i>Tabela 36 - Composição granulométrica brita 1.....</i>	<i>258</i>
<i>Tabela 37 - Composição granulométrica brita 2.....</i>	<i>258</i>
<i>Tabela 38 - Massa unitária e massa específica do agregado graúdo.....</i>	<i>258</i>
<i>Tabela 39 - Determinação da composição “ideal” entre brita n.º 1 e brita n.º 2 através da massa unitária no estado seco compactado</i>	<i>259</i>
<i>Tabela 40 - Resultado qualitativo e semi-quantitativo por MEV com microanálise na amostra de SP (1997)</i>	<i>260</i>
<i>Tabela 41 – Consumo teórico das composições utilizadas nesta pesquisa.</i>	<i>263</i>

LISTA DE QUADROS

<i>QUADRO 1 - Relação entre dimensão das partículas de cimento Portland e tempo de hidratação, sob condições normais de cura</i>	<i>36</i>
<i>QUADRO 2 - Forma de diferentes geometrias de poros.</i>	<i>89</i>
<i>QUADRO 3 - Variação dimensional dos poros em matrizes endurecidas e seus métodos de medidas</i>	<i>91</i>
<i>QUADRO 4 - Relação entre os ensaios propostos e os respectivos graus de contribuição e objetivos para as análises.....</i>	<i>115</i>
<i>QUADRO 5 – Resumo dos ensaios para as condições anidro, pasta e concreto.</i>	<i>115</i>
<i>QUADRO 6 - Resumo dos ensaios específicos para pastas de cimento Portland.</i>	<i>119</i>
<i>QUADRO 7 - Identificação das fases presentes no cimento anidro e na condição hidratada.</i>	<i>145</i>
<i>QUADRO 8 - Discriminação das fases presentes na pasta de cimento hidratada pelos tons cinza.</i>	<i>194</i>
<i>QUADRO 9 - Temperaturas de referência (DTA) para a identificação dos fenômenos.....</i>	<i>243</i>
<i>QUADRO 10 - Temperaturas de referência (DTG) para quantificação dos fenômenos correspondentes.</i>	<i>244</i>

LISTA DE ABREVIACÕES

A = Al_2O_3

Al = Al_2O_3

Ali = Alita

a/agl. = Relação água/aglomerante

ABNT = Associação Brasileira de Normas técnicas

AC = Água quimicamente combinada

AFm = monossulfoaluminato de cálcio

AFt = Trissulfoaluminato de cálcio (etringita)

AFtp = Etringita primária

AFts = Etringita secundária

ASTM = American Society for Testing and Materials

BET = Método para determinação da área específica (superficial) de sólidos a partir de isotermas de adsorção de gás

BSE = Elétrons retroespalhados

C = CaO

$\overline{\text{C}}$ = CO_2

C_2S = Silicato Dicálcico

C_3A = Aluminato tricálcico

C_3S = Silicato tricálcico

C_4AF = Ferroaluminato Tetracálcico

CED = Concreto de elevado desempenho

CEDMATE = Grupo de pesquisa em concreto de elevado desempenho, materiais e tecnologia - EESC-USP

Ca(OH)_2 = Hidróxido de cálcio

C-A-H = Aluminato de cálcio

CaPNS = Sulfonado poli-nafetileno de cálcio

CH = Hidróxido de cálcio

CP = Cimento Portland

CP V ARI Plus = Cimento de alta resistência inicial

CP V ARI RS = Cimento de alta resistência inicial e resistente a sulfatos

CP II E 32 = Cimento composto com escória

CSH = C-S-H = Silicato de cálcio hidratado

DRX = Difração de raio-X

DTA = Análise térmica diferencial

DTG = Termogravimetria derivada

E = Módulo de elasticidade

EDS = Espectroscopia por dispersão de energia

EN = CP II E 32 sem adição de sílica ativa

ES = CP II E 32 com adição de sílica ativa

F = F_2O_3

f_{ck} = Resistência característica do concreto

f_{cj} = Resistência à compressão simples a j dias

f_{ctM} = Resistência à tração na flexão

FT – IR = Espectroscopia no infravermelho

H = Água

ICDD = International Centre for Diffraction Data

K = Fator de eficiência da sílica ativa

KS = Fator de saturação da cal ($=2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3$)

MA = Módulo alumina (fundente = Al_2O_3/Fe_2O_3)

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

MS = Módulo de sílica ($SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3$)

NaPMS = Poli-melamina sulfonado de sódio

NaPNS = Poli-naftaleno sulfonado de sódio

^{29}NMR – Ressonância magnética nuclear

OPH = Outros produtos hidratados (outros Hidratados)

PIM = Porosimetria por intrusão de mercúrio

PF = Perda ao fogo

PN = CP V ARI Plus sem adição de sílica ativa

PS = CP V ARI Plus com adição de sílica ativa

QBSD = Elétrons retroespalhados

RAA = Reação álcali-agregado

RI = Resíduo insolúvel

RSN = CP V ARI RS sem adição de sílica ativa

RSS = CP V ARI RS com adição de sílica ativa

S = SiO_2

$\overline{S}$ = SO_3

SA = Sílica ativa

SE = Elétrons secundários

S_{BET} = Área superficial BET

SMF = Formaldeído melamina sulfonado

SP = Superplastificante

TG = Termogravimetria

TGA = Análise termogravimétrica

UR = Umidade relativa

WDS = Espectrômetro de dispersão de comprimento de onda

RESUMO

Isac José da Silva (SILVA, 2000) – Contribuição ao estudo dos concretos de elevado desempenho: propriedades mecânicas, durabilidade e microestrutura.

O concreto de elevado desempenho (CED) é aquele que atende aos requisitos de durabilidade e de resistência mecânica da construção, produzido a partir de materiais selecionados, com equipamentos eficientes e procedimentos controlados. Desenvolveu-se, assim, um estudo experimental, tendo como objetivo principal analisar e estabelecer correlações a partir de propriedades mecânicas e de durabilidade com a microestrutura da matriz. Para tanto, considera-se: a) emprego de agregados da região de São Carlos - SP, analisando as suas características fundamentais; b) o emprego de cimentos Portland CP II E 32, CP V ARI Plus e CP V ARI RS em conformidade com ABNT, estabelecendo uma sinergia com os outros materiais envolvidos; c) o estabelecimento de dosagens buscando uma maior compacidade; d) a relação entre os constituintes, correlacionando-os com as formas produtivas e características de aplicações; e) o acompanhamento do desenvolvimento da hidratação e da microestrutura das composições estabelecidas e da influência adição da sílica ativa na matriz como um todo. A análise da microestrutura fundamentou-se em ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, porosimetria por adsorção de gás nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e difração de raio-X. Os resultados indicam que a sílica ativa tem forte influência na qualidade dos concretos de alto desempenho, principalmente quando em associação com escória de alto forno, indicando a possibilidade de se produzir concretos duráveis. Da mesma forma, os resultados mecânicos sugerem excelentes perspectivas na produção do CED, com altas resistências à compressão, na faixa de até 110MPa, à tração na flexão da ordem de 10MPa e resistência à abrasão cerca de 40% superior a dos concretos convencionais.

Palavras- chave: Materiais, sílica ativa, concreto de elevado desempenho, resistência mecânica, resistência à abrasão, durabilidade, porosidade, microestrutura.

ABSTRACT

Isac José da Silva (SILVA, 2000) – Contribution to the study of high performance concretes: mechanical properties, durability and microstructure

High performance concrete (HPC) is concrete that meets the requisites of hardness and mechanical strength of construction applications, and is produced with selected materials, efficient equipment and controlled procedures. An experimental study was carried out with the main purpose of analyzing and establishing correlations based on mechanical properties and durability of the matrix's microstructure. To this end, the following factors were taken into consideration: a) the use of aggregates available in the region of São Carlos, SP, analyzing their fundamental characteristics; b) the use of Portland CP II E 32, CP V ARI Plus and CP V ARI RS cements according to the ABNT code, establishing a synergy with the other materials involved; c) the establishment of dosages in the search for greater compactness; d) the relation among the constituents, correlating them with the forms of production and characteristics of application; e) follow-up of the development of hydration and of the microstructures of the compositions established, and the influence of the addition of active silica in the matrix as a whole. The microstructural analysis was based on tests of porosity by mercury intrusion, porosity by adsorption of nitrogen gas, scanning electron microscopy, thermogravimetry and X-ray diffraction. The results indicate that active silica exerts a strong influence on the quality of high performance concretes, particularly when associated with slag, indicating the possibility of producing durable concretes. Similarly, the mechanical findings suggest excellent prospects for HPC production, with high compressive strength in the range of up to 110MPa, flexural strength in the order of 10MPa, and abrasive strength approximately 40% superior to that of conventional concretes.

Key words: Materials, active silica, high performance concrete, mechanical strength, abrasive strength, durability, porosity, microstructure.

1. Introdução

Atualmente tanto a resistência mecânica quanto a durabilidade vêm influenciando na seleção dos materiais utilizados na Construção Civil. A crescente tendência da verticalização, com estruturas mais altas, esbeltas e arrojadas, de maiores vãos, tem exigido dos pesquisadores a investigação de novos materiais, dotados de propriedades adequadas a essas crescentes exigências.

Esse desenvolvimento contínuo há muito se faz sentir nos materiais cerâmicos, metálicos e plásticos. Nos materiais cerâmicos, observou-se que a redução da porosidade diminuía a sua fragilidade e aumentava a sua resistência. Acreditou-se, então, que a aplicação deste princípio ao concreto convencional poderia gerar idênticos benefícios, pois este era um material ainda susceptível de aperfeiçoamento. Ultimamente são os concretos de elevado desempenho e de alta resistência mecânica que têm merecido grande destaque no meio técnico, demonstrando ser de utilização promissora e crescente, embora, até então, as aplicações no Brasil ainda que apontem para uma perspectiva de aumento, sejam tênues.

Apesar de muito divulgado ultimamente, o concreto de elevado desempenho tem sido entendido de maneira falha pela falta de conhecimento dos parâmetros intervenientes e pelo rigor com o qual deve ser realizado. De maneira geral, o concreto de elevado desempenho é caracterizado apenas quanto a sua capacidade resistente.

É interessante observar o quanto é fecunda a problemática, porquanto envolva questões ainda por se aclarar e procedimentos a se estabelecer a fim de tornarem resoluções rápidas e que contemplem aplicações correntes de forma adequada para esse concreto. Por esse motivo, o enfoque não pode mais estar direcionado a uma única área

ou setor, mas abranger as diversas especialidades dentro da própria Engenharia Civil, inter-relacionado-as com outras áreas afins, especialmente porque, uma vez pautado nos conhecimentos da Ciência e Engenharia de Materiais, é possível se obter o máximo de proveito das propriedades que este material tem a oferecer.

O desenvolvimento do concreto deu-se em meados do século passado, data em que passou a configurar-se um gênero de primeira necessidade para a construção. Os primeiros edifícios em concreto armado foram construídos há pouco mais de um século, e desde então, o concreto permaneceu uma mistura de cimento, agregados de vários tipos e água. Por mais de um século, portanto, o concreto estrutural tem sido rotineiramente produzido para obtenção de resistência aos 28 dias de idade numa faixa que varia de 15MPa a 25MPa, ou até para níveis acima de 30MPa. Porém essa perspectiva encontra-se em franca evolução e certamente no início do século vindouro será antieconômico projetar estruturas com concretos de $f_{ck} \leq 50\text{MPa}$, especialmente em edifícios altos e em obras-de-arte de várias tipologias.

Essa evolução ocorrida nas características mecânicas dos concretos vem também, e principalmente, acompanhada de uma evolução positiva nas suas demais propriedades, sobretudo aquelas relacionadas à durabilidade. Ocasionalmente, esse aumento de durabilidade era conseguido através de resistências mais elevadas, produzindo-se o chamado *concreto de alta resistência*. Ora, para se conseguir um concreto com resistência mais elevada é necessário, entre outras, a redução do volume total de poros, principalmente os poros capilares. Tal procedimento leva, na maioria dos casos, a um concreto de alta resistência e uma baixa permeabilidade, o que pode ser considerado um concreto de elevado desempenho, dependendo, no entanto, da finalidade para a qual ele foi produzido e o lugar onde ele será inserido.

Uma das principais aplicações do concreto de alta resistência na construção civil tem sido em edifícios altos, pavimentos de rodovias, pisos industriais e obras de arte. Seu uso viabiliza a redução nas seções dos pilares, podendo aumentar o espaço útil dos diversos pavimentos, principalmente dos andares próximos ao térreo. Além disso, com a utilização do concreto de alta resistência é possível aumentar a velocidade de execução desse edifício, reduzir a carga permanente da estrutura, nas fundações; e, quando otimizado, reduzir a utilização de sistemas de formas e, aumentar a durabilidade do concreto.

Apesar de todos esses benefícios e outros ainda não citados, passar de uma

resistência usual (cotidiano nos edifícios) de 16MPa em 1940 para 25MPa em 1990 e, além disso, atingir pelo menos 45MPa no ano 2000 não é tarefa simples no Brasil. Para isso há que convergir uma série de fatores conjunturais, culturais e técnicos, tais como: viabilidade econômica de estruturas mais esbeltas, solicitações mais elevadas, treinamento e especialização de mão-de-obra, uniformidade no controle e garantia de qualidade dos materiais componentes, equipamentos de mistura, transporte e adensamento mais eficientes, desenvolvimento de aditivos, produção de adições pozolânicas com eficiência comprovada, refinamento dos métodos de introdução da segurança no projeto estrutural e nos correspondentes modelos de comportamento dos materiais atualmente adotados, etc..

As considerações de todos esses fatores além de outros se faz necessário visto que muitos engenheiros, projetistas e outros profissionais que atuam no setor da construção civil ainda consideram o concreto de elevado desempenho como um material com diferenças fundamentais em relação ao concreto até então conhecido, chegando a suspeição de que haja um certo “mistério” na produção do concreto de elevado desempenho e que possivelmente haja uma receita “secreta” para produzi-lo. Na realidade, o “mistério” encontra-se no desafio em se dominar os conceitos e fundamentos básicos da tecnologia do concreto e dos materiais nele empregados, bem como na sua aplicação, e de um controle, de fato, dos materiais empregados e de todo um processo interveniente na produção e execução do concreto de elevado desempenho. Deve-se enfatizar a falta de conhecimento e informações sobre o concreto de elevado desempenho, muito embora as diferenças, até previsíveis, do concreto de elevado desempenho em relação ao concreto convencional sejam evidentes. Esse desconhecimento fica evidenciado quando se verifica um grande relacionamento do concreto de elevado desempenho apenas com a propriedade de resistência mecânica, mais precisamente com a resistência à compressão, não considerando todos os outros parâmetros e atributos, principalmente os de durabilidade e meio ambiente que conjuntamente com as propriedades mecânicas caracterizam o CED como um todo.

Assim, considera-se natural e correto referir-se aos concretos com resistências superiores aos obtidos nos concretos convencionais como concretos de alta resistência. Deve-se ressaltar, porém, que alta resistência não é sinônimo de elevado desempenho ou vice versa, ou seja, pode-se ter um concreto de alta resistência produzido por um cimento contendo elevado teor de C_3A e C_3S que durante a sua hidratação produz entre

outras fases hidratadas grande quantidade de etringita, portlandita e possibilidade de produção do monossulfoaluminato, reduzindo muito o seu campo de aplicação. Portanto, o enfoque tem que abranger de forma gradual e global outros atributos, além da resistência à compressão, tais como o módulo de elasticidade, elevada compacidade, reduzida permeabilidade, resistência a agentes agressivos, resistência à abrasão, etc.. Assim, torna-se lógico denominar este concreto com um termo mais abrangente, ou seja, *concreto de elevado desempenho* ou *concreto de alto desempenho*. No mais, faixas de resistência são facilmente mutáveis.

Além desses atributos, os concretos de elevado desempenho apresentam características microestruturais bastante diferentes dos concretos convencionais e dos concretos de elevada resistência: morfologia das fases, características das fases presentes, características morfológica e distribuição do sistema poroso, matriz mais compacta, redução da quantidade de grandes cristais frágeis de hidróxido de cálcio e aumento das fases mais resistentes como vários tipos de C-S-H (tipo I, II, III e IV), entre outros.

Muitos são, enfim, os benefícios decorrentes da utilização do concreto de elevado desempenho, hoje aplicado em edifícios altos, pontes, pisos industriais, pavimentos rodoviários, pré-moldados, pré-fabricados e estruturas submetidas a condições severas de agressividade. Sendo surpreendente que, além da utilização de uma adição de pozolana (como a sílica ativa por ex.) e o uso de um aditivo superplastificante, a diferença entre os concretos convencional e de elevado desempenho seja, tão somente, o controle e um pequeno acréscimo no custo do concreto de elevado desempenho em função da utilização de sílica ativa e superplastificantes, posto que os outros componentes de um bom concreto são os mesmos e não há trabalho adicional para a produção de ambos os tipos de concreto desde que se tenha o conhecimento de como fazê-lo. Sob esse aspecto, o concreto de elevado desempenho é referenciado como uma evolução tecnológica dos concretos tradicionais (ou convencional), fruto da pesquisa aplicada e resultado da introdução conjunta, no elenco das matérias primas básicas dos concretos, de dois novos componentes: as adições minerais e os aditivos químicos.

A sinergia obtida entre a utilização de adições de superpozolanas (sílica ativa) e aditivos superplastificantes com os outros materiais empregados na fabricação do concreto (principalmente o cimento), conduz a um material de qualidade ímpar e bem

diferenciado do concreto convencional, tanto quando se considera o seu estado fresco como o estado endurecido. O produto dessa composição é mais compacto e impermeável aumentando a vida útil do material e seu comportamento é similar a de um compósito, o que irá caracterizar também uma microestrutura diferenciada, tanto no que se refere a fases presentes (fases com maior poder cimentante – C-S-H) quanto a sua morfologia porosa, assim como será diferenciado o sistema de produção, mistura, etc..

Essas considerações conduzem a uma abordagem do âmbito da Ciência e Engenharia dos Materiais, na tentativa de encontrar explicações que sustentem o entendimento das características macroscópicas e microscópicas (características das fases presentes, distribuição do sistema poroso, hidratação, influência da adição da sílica ativa, etc.), o relacionamento das propriedades mecânicas com o desenvolvimento microestrutural. Procura-se, além disso, atender às necessidades e reclamos dos usuários: construções mais funcionais, duráveis e econômicas.

Assim, considera-se que, para a realização do concreto de elevado desempenho, vários parâmetros devem ser criteriosamente estudados e efetivamente controlados, em função: a) das hipóteses de projeto; b) da tipologia das obras; c) das disponibilidades e viabilidade dos empreendimentos; d) da viabilidade e disponibilidade de materiais, e) da viabilidade e disponibilidade de equipamento e, f) da viabilidade e disponibilidade de mão-de-obra. Somente assim o produto desenvolvido e estudado em laboratório terá, de fato, eficiência quando aplicado em campo.

É importante enfatizar que, para a elaboração e aplicação de concreto de elevado desempenho, os técnicos envolvidos não estão perfeitamente familiarizados com o comportamento pleno do material, (considerando-se a transposição das hipóteses de projeto em papel para as aplicações práticas) necessitando sempre do envolvimento de especialistas (que são poucos) a um elevado custo e, muitas vezes, sem repasse de/e transferência de conhecimentos necessários a fim de que as próximas obras possam ganhar a notoriedade de obras correntes. Assim, a pesquisa tecnológica inter-relacionada à Ciência dos Materiais permite um estudo integrado da conexão microestrutura-propriedades dos materiais aplicados na Engenharia Civil, em particular os materiais cimentantes que apresentam grandes barreiras devido à dificuldade de discernimento que se tem das relações intrínsecas, interconectadas e interdependentes entre as diversas fases presentes, associando às interações que ocorrem entre os agentes do meio ambiente e a estrutura interna do material.

O domínio dessas variáveis e o seu entendimento possibilitará obter materiais cada vez mais duráveis e uma visão mais abrangente do produto, não apenas sob a ótica macroscópica, mas também microscópica, o que permitirá uma avaliação de composição e desenvolvimento da estrutura que será criteriosamente estudada e pré-determinada para alcançar as propriedades desejadas.

Esse conhecimento é especialmente relevante quando da utilização de materiais disponíveis no mercado e comumente empregáveis nas edificações correntes.

A tese está estruturada em 11 capítulos. Nos cinco primeiros deles apresentam-se uma revisão bibliográfica e análise conceitual sobre o tema especificamente, analisando a forma como o concreto de elevado desempenho surgiu e foi caracterizado principalmente pela sua resistência mecânica. Nesses capítulos iniciais estão presentes, ademais, um breve histórico de obras e da aplicação da sílica ativa, e uma abordagem sobre os materiais e sobre as características do concreto de elevado desempenho, da sua microestrutura e dos aspectos relacionados à produção desse concreto. Os capítulos 6 e 7 versam sobre o conjunto das propriedades ensaiadas, em que se procura justificar o programa e análise dos ensaios específicos, seguidos imediatamente da apresentação dos resultados experimentais com respectivas discussões. Os capítulos 8, 9, 10 e 11 apresentam as conclusões, sugestões para continuidade da pesquisa, os anexos e a referência bibliográfica, respectivamente.

O capítulo 1 versa sobre o concreto de elevado desempenho de uma forma geral. São estabelecidas conceituações e diferenciação entre concreto de alta resistência e concreto de elevado (ou alto) desempenho, bem como o desenvolvimento e a evolução do campo de aplicação desse concreto a partir de um breve histórico, e da utilização da sílica ativa.

Os aspectos concernentes aos materiais empregados são abordados no capítulo 2, onde são tratados os aspectos referentes às propriedades e potencialidades desses materiais ao serem empregados no concreto de elevado desempenho. Verifica-se, então, o comportamento que cada material pode apresentar e as implicações desse fator.

O capítulo 3 apresenta uma abordagem das características do concreto de elevado desempenho, tais como o efeito da sílica ativa nas suas propriedades no estado fresco modificando suas propriedades reológicas, bem como uma discussão das características de durabilidade, de agressividade do meio e a perda de massa por abrasão.

O capítulo 4 trata dos aspectos relacionados à microestrutura da pasta e concreto de elevado desempenho. Aborda a ação da sílica ativa na microestrutura da pasta através do efeito filler e efeito pozzolânico e, conseqüentemente, a ação da sílica ativa na microestrutura do concreto, as modificações impostas ao seu comportamento, a alteração da interface pasta-agregado e da estrutura porosa como um todo. A característica do sistema poroso e métodos para sua determinação também são considerados nesse momento.

O capítulo 5 faz uma breve referência aos fatores e aspectos relacionados à produção do concreto de elevado desempenho. O capítulo 6 é dedicado ao delineamento da investigação propriamente dita. Trata do programa de ensaios e suas justificativas, bem como a apresentação, de forma concreta, dos objetivos, além das questões referentes ao plano, metodologia e programa de ensaios.

O capítulo 7 contém os resultados dos ensaios e apresenta uma discussão geral das propriedades mecânicas e da durabilidade. Faz-se uma análise qualitativa e quantitativa desses ensaios obtidos em nível macro e microscópico. São discutidos os dados de ensaios de determinação do teor de hidróxido de cálcio, análise da difração de raio-X, porosimetria e microscopia.

No capítulo 8, são apresentadas as conclusões extraídas da síntese feita das análises e discussões de forma integrada dos resultados do presente trabalho.

No capítulo 9 faz-se a proposição das sugestões para futuras investigações.

O capítulo 10 contém os anexos onde de “A” a “D” faz-se uma abordagem a cada tipo específico de ensaio, atuação e forma de emprego na realização da pesquisa. No anexo “E”, finalmente, estão presentes as caracterizações dos materiais aqui empregados.

1.1. Objetivos da pesquisa

A partir de vários questionamentos levantados sobre o tema *concreto de elevado desempenho* em 1995, adotou-se, nesta pesquisa, uma abordagem relacionada a aspectos da produção, comportamento das propriedades mecânicas e de durabilidade, além do estudo da microestrutura desses concretos. Para isso, foram estudadas e selecionadas algumas dosagens, baseadas nos conhecimentos práticos e teóricos da literatura.

Assim, os objetivos gerais desta pesquisa são:

- estudar concretos de elevado desempenho com adição de sílica ativa em teor de 10% com relação à massa de cimento Portland, comparando-os a concretos sem adição de sílica ativa e utilizando-se de composição de agregados graúdos (brita 1 e brita 2, segundo classificação da ABNT) com dimensão máxima característica $\leq 25\text{mm}$. Tal composição é comumente empregada em concretos convencionais na região do interior do Estado de São Paulo;
- abordar os aspectos físico-químicos e/ou físico-mecânicos da produção e controle da qualidade dos concretos de elevado desempenho e análise de algumas variáveis que influenciam a resistência mecânica e a durabilidade do concreto de alto desempenho: resistência à compressão, resistência à tração na flexão, módulo de elasticidade, resistência do concreto à agentes agressivos e resistência à abrasão;
- verificar o desenvolvimento da microestrutura e o seu relacionamento com as propriedades mecânicas e de durabilidade, analisando a influência da sílica ativa, a evolução da hidratação e observação das fases presentes, bem como a estrutura porosa das amostras, através de técnicas de ensaios como: difração de raio-X (DRX), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e porosimetria por intrusão de mercúrio(PIM).

Delimitados os objetivos gerais, os mesmos foram desdobrados em outros específicos e conexos como se segue:

- a) estudo dos fatores influentes nos processos de execução, em consequência da capacidade instalada na região central do Estado de São Paulo (embora possa ser estendido a outras regiões do País) e em função da disponibilidade de materiais, equipamentos convencionais das concreteiras, associando-se à possibilidade de execução de edifícios e pavimentos destinados a pisos industriais, aeródromos e rodovias;
- b) estudo de composições de concreto de elevado desempenho com os agregados da região atendendo aos requisitos de resistência mecânica à compressão (f_{cj}), compreendida entre 40MPa a 110MPa, e de resistência à tração na flexão maior que 4MPa até valores da ordem de 8MPa;
- c) avaliação da resistência dos concretos produzidos frente a soluções ácidas (sulfúrico e acético) e alcalina (NaOH);
- d) avaliação o concreto quanto à sua capacidade de resistência à abrasão comparativa com concretos convencionais;

- e) avaliação dos sistemas hidratados dos concretos investigados pelo estudo da variação do teor de água combinada e variação do hidróxido de cálcio, além de outros compostos hidratados detectados pela técnica de raio-X, termogravimetria e microscopia.
- f) avaliação da estrutura porosa e sua distribuição verificando-se a contribuição da sílica ativa, relação água aglomerante e idade.
- g) avaliação das fases presentes a partir da sua morfologia e distribuição, com auxílio de microscopia eletrônica de varredura.

2. O Concreto de Elevado Desempenho

2.1. Definição

De forma geral o termo *concreto de elevado desempenho* (CED) não possui uma definição única, sendo invariavelmente atribuído a ele apenas o requisito de resistência mecânica, o que passa a confundi-lo com o termo concreto de alta resistência (CAR). Esse fato (CED = CAR) pode ser constatado em várias publicações tanto nacionais como internacionais como se observa na seqüência, principalmente no início de sua utilização. Com o passar do tempo, porém, e atualmente, sobretudo, além do atributo de resistência para denominar um concreto de elevado desempenho são necessários requisitos especiais, tais como desempenho global ao meio ao qual está inserido, resistência à abrasão, resistência ao congelamento, resistência à penetração de agentes agressivos como íons cloretos, carbonatação, lixiviação, perda de massa, estabilidade volumétrica, etc., caracterizando, assim, os requisitos de durabilidade desse material.

Segundo o Comitê 363 do American Concrete Institute (ACI, 1990), o desenvolvimento do concreto de elevado desempenho vem sendo progressivo através dos anos, apesar de, muitas vezes, ser considerado um material relativamente novo. Como o seu desenvolvimento mantém-se contínuo, o termo *concreto de elevado desempenho* vem sofrendo variações em sua definição. Na década de 1950 o concreto com resistência à compressão de 34MPa foi considerado concreto de alta resistência. Na década de 1960 a resistência do concreto de alta resistência usado comercialmente passou para o intervalo de resistência de 41MPa a 52MPa. No início dos anos 70 o concreto de alta resistência foi produzido com uma resistência de 62MPa. Mais

recentemente, vem sendo usado em construção de edifícios concretos com uma resistência à compressão de aproximadamente 138MPa, conforme relato de E. M. do Amaral Filho (AMARAL FILHO, 1993).

Hiroshi Uchikawa (UCHIKAWA, 1993) ressalta que a definição do concreto de elevado desempenho não é suficientemente clara. Para o autor, a classificação de resistência à compressão para concreto convencional, de alto desempenho e ultra-alto desempenho é a que está na faixa de 45MPa ou inferior, de 45MPa a 90MPa, e superior a 90MPa, respectivamente.

A Coutinho (COUTINHO, 1988) define como concreto de elevado desempenho o concreto que apresenta uma resistência à compressão no intervalo de 50 MPa a 100 MPa, e, por sua vez, considera concreto de ultra alto desempenho aquele que possui uma resistência à compressão acima de 100 MPa.

P. K. Mehta e P. Monteiro (MEHTA & MONTEIRO, 1994) consideram que, para dosagens feitas com agregados convencionais, os concretos de alto desempenho são aqueles que têm resistência à compressão maior que 40MPa (*6000p.s.i.*). De acordo com P. Shah (SHAH, 1981¹) dois argumentos foram usados para justificar essa definição de concreto de alto desempenho:

- a) a maioria dos concretos convencionais está na faixa de 21MPa a 42MPa. Para produzir concretos com mais de 42MPa, são necessários controles de qualidade severos e mais cuidado na seleção e na dosagem dos materiais (plastificantes, aditivos minerais, tipo e tamanho dos agregados, etc.). Então, para se distinguir esse concreto especialmente formulado que tem uma resistência superior a 42MPa, deve-se chamá-lo de *concreto elevado desempenho*;
- b) estudos experimentais mostraram que, em muitos aspectos, a microestrutura e as propriedades do concreto com resistência à compressão acima de 42MPa são consideravelmente diferentes das dos concretos convencionais. Fornecendo estes últimos a base para a prática corrente do concreto (por exemplo, a equação empírica para a estimativa do módulo de elasticidade a partir da resistência à compressão), o projetista estará alerta para o fato de que, quando se tratar de um concreto de mais de 42MPa, o mesmo será considerado como pertencente a uma

¹ Shah, P. S., 1981- *apud* Mehta e Monteiro (op. cit, 1994)

classe diferente.

Já segundo C. K. Amaral (AMARAL 1988), é razoável adotar as seguintes faixas de valores de resistência à compressão características para os concretos:

- Baixa resistência $f_c < 20\text{MPa}$
- Média resistência $20\text{MPa} < f_c < 40\text{MPa}$
- Alta resistência $40\text{MPa} < f_c < 85\text{MPa}$
- Ultra-Alta resistência $f_c > 85\text{MPa}$

Na evolução dos conhecimentos a respeito do material em questão, E. M. Amaral Filho (AMARAL FILHO, 1990) alterou o valor “Ultra-Alta Resistência” para uma faixa compreendida entre os seguintes valores: $90\text{MPa} < f_c < 400\text{MPa}$

Outras classificações são citadas por outros autores, em que as faixas apresentadas variam de 35MPa a 70MPa e os concretos produzidos em condições especiais, acima de 70MPa.

Como vem sendo enfatizado, tem-se realçado apenas o parâmetro de resistência, como o fator que caracteriza de fato o concreto de alta resistência e não o concreto de elevado desempenho. Posteriormente surgiram outras definições que associaram o conceito de elevado desempenho a outros parâmetros, tais como durabilidade, tipo de estrutura, tipo e forma de carregamentos, considerações de meio ambiente etc., estabelecendo-se, então, os concretos propriamente ditos de elevado desempenho.

Dessa forma, a definição do termo “concreto de elevado desempenho”, para S. Foster (FOSTER, 1994), deve considerar três tipos de influências: a estrutura em que o concreto será utilizado incluindo as sobrecargas; a micro região (ambiente) em que o concreto será moldado; e o número e forma de carregamento aos quais a estrutura será submetida. Além disso, outros fatores adicionais e essenciais devem ser considerados: materiais e dosagem, boa prática de construção, e a interação do concreto à pequena idade com o meio ambiente e condições de solicitação. Finalmente, Foster (op. cit.) define o CED como um concreto produzido com materiais apropriados e bem selecionados combinados de acordo com um bom estudo (projeto) de dosagem. É um concreto corretamente misturado, transportado, lançado, adensado e curado de forma que a estrutura resultante do mesmo apresente um excelente desempenho no ambiente ao qual será exposto e nas solicitações para as quais será sujeitado durante sua vida útil.

Seguindo essa linha de raciocínio, Mehta & Monteiro (op. cit.) comentam que os concretos de alto desempenho contendo superplastificante e baixa relação água/cimento,

alto teor de cimento e uma pozolana de boa qualidade têm uma grande potencialidade de uso, cuja impermeabilidade e durabilidade e não a resistência são as características principais.

Por sua vez, J. Liborio (LIBORIO, 1996) considera que, num primeiro instante, inúmeras obras realizadas no Brasil na década de 70 e 80, principalmente aquelas destinadas a obras-de-arte (pontes, viadutos, canais, túneis etc.) foram realizadas com concretos que atendem ao conceito de máximo desempenho do ponto de vista da durabilidade, realçando-se os parâmetros adequados em cada caso (abrasão, baixa permeabilidade, resistência a ácidos, sais, etc.). Num segundo momento, tais obras foram realizadas aproveitando-se das elevadas resistências mecânicas dos concretos dosados com adições (pozolanas ou escória, por exemplo) e aditivos especiais, sem sílica ativa, para efeito de dimensionamento. Salienta-se que naquela época, fim da década de 70 e início da década de 80, o conceito de elevado desempenho não era ainda empregado no País.

Segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 1996), o concreto de elevado desempenho é um concreto com propriedade superior àqueles concretos tradicionais, sobretudo quanto à durabilidade e à resistência. Considera ainda:

Concreto tradicional: 15MPa a 35MPa.

Concreto de alto desempenho > 35MPa.

Esta faixa apresenta-se mais apropriada para nossa realidade. Mesmo havendo ênfase ao requisito resistência à compressão, já se fazem considerações quanto à durabilidade. Assim, podem ser considerados concretos de elevado desempenho aqueles concretos que, além de apresentarem resistência à compressão acima dos padrões usuais, também apresentam características especiais de durabilidade em função do meio ambiente ou micro-região viciada onde a obra ou suas partes estejam inseridas².

C. Goodspeed, S. Vanikar e R Cook (GOODSPEED, VANIKAR & COOK, 1996) comentam que a “*Federal Highway Administration*” (FHWA), com base nos resultados de pesquisa da SHRP C-103 e SHRP C-205, propuseram critérios para quatro graus diferentes de desempenho do CED. Esses critérios são expressos em termos de

² Outros autores também tratam da classificação dos concretos de elevado desempenho, veja-se mais: EZELDIN, S. & AÏTCIN, 1991; DONONE, P. L. J. and SOUTSOS, M. N. 1995; NEVILLE, ADAM; MALIER, YVES, 1992; CARRASQUILLO, R. C.; SLATE, F. O.; NILSON, A. H., 1981; CARRASQUILLO, R. L.; SLATE, F. O.; NILSON, A. H., 1981; LARRARD, F. & MALIER, Y., 1992.

oito características de desempenho tais como resistência, elasticidade, durabilidade ao gelo/degelo, permeabilidade a íons cloreto, resistência à abrasão, retração, e fluência (deformação lenta), etc.. Assim, ficou demonstrado que além da preocupação com a resistência mecânica, deverá haver considerações quanto a durabilidade.

O ACI (op. cit.) apresenta uma definição mais abrangente do CED, em que o concreto de elevado desempenho é definido como concreto que atenda aos requisitos de uniformidade e apresente desempenho especial. Tais requisitos nem sempre podem ser obtidos de forma rotineira apenas com o emprego de material e práticas convencionais de mistura, moldagem e cura. Por outro lado, esses requisitos podem realçar características como moldagem (lançamento) e adensamento sem segregação, propriedades mecânicas em longo prazo, resistência elevada a pequenas idades, estabilidade volumétrica, bom desempenho quando submetido a ambientes severos.

Portanto, resistência mecânica elevada é apenas uma entre as várias características notáveis do CED, sendo que a ausência ou redução da segregação e exsudação, alta aderência ao concreto velho, baixíssima permeabilidade, alta resistividade elétrica, boa resistência a ataques de meios agressivos, retração e fluência reduzidas, alta resistência a pequenas idades, características microestrutural diferenciada, são algumas das propriedades que caracterizam o CED, que, por vezes podem ser muito mais importantes do que o fato de vir a apresentar resistências elevadas. Finalmente, I. J. da Silva e J. B. L. Liborio (SILVA & LIBORIO, 1999) ressaltam que o concreto de elevado desempenho deve ser visto, caracterizado e definido em função das suas características globais, que são evidenciadas pelo seu comportamento através das avaliações das propriedades mecânicas, da durabilidade, da característica da microestrutura e do meio ao qual está inserido.

2.2. Desenvolvimento do concreto de elevado desempenho

O desenvolvimento do concreto de elevado desempenho, como observado anteriormente, confunde-se com o de concreto de alta resistência, muito embora não sejam iguais, principalmente quanto às questões de durabilidade.

P. Mehta e P. C. Aïtcin (MEHTA & AÏTCIN, 1990) comentam que o concreto, de maneira bem simples, é um material composto que consiste de dois componentes, normalmente pasta de cimento e agregados. A pasta de cimento é o aglomerante para os

agregados, agregados estes que constituem a fase descontínua. Como uma primeira aproximação, a permeabilidade, a resistência, estabilidade dimensional, e outras propriedades do concreto dependem igualmente da relação aglomerante/agregado e da qualidade de cada um dos dois componentes.

Esses autores prosseguem dizendo que uma mistura seca bem graduada de agregados finos e agregados graúdos contém um volume de vazios de aproximadamente 21% a 22% que pode ser preenchido pelo aglomerante. Entretanto, na prática, 25% de volume de pasta de cimento são necessários para produzir misturas trabalháveis de concretos. Os agregados normalmente usados em concretos são densos e resistentes, portanto a permeabilidade e a resistência do concreto são determinadas pela porosidade e pelo tipo de produtos de hidratação na pasta de cimento. Pastas de cimento hidratadas com grandes quantidades de água são usualmente frágeis e permeáveis, pois elas contêm um alto volume de grandes poros capilares, grandes cristais de produtos hidratados (especialmente o hidróxido de cálcio), e microestrutura não homogênea. Isto posto, pode se dizer que para atenuar a porosidade intrínseca do concreto seriam desejáveis duas ações não necessariamente estanques: a redução da dosagem de água e/ou preenchimento dos vazios.

Tendo em vista essas duas ações, iniciou-se então a busca de mecanismos capazes de aprimorar a qualidade do concreto convencional, tornando-o mais resistente aos esforços mecânicos e à ação de agentes agressivos. Para se conseguir tais objetivos foram tomadas iniciativas, tais como alterar os materiais componentes do concreto, através da impregnação do concreto com enxofre ou resina, como comenta Coutinho (op. cit.) e, aplicação de novas técnicas, processos e equipamentos de produção, como compactação do concreto em alta temperatura e alta pressão conforme H. Rodrigues Filho e M. Santos (RODRIGUES FILHO e SANTOS, 1988); ou mesmo a interação de novos materiais, técnicas, processos e equipamentos Ivan R. Almeida (ALMEIDA, 1990).

Praticamente todas essas iniciativas apresentaram inconvenientes para aplicações correntes tais como: alto custo, durabilidade não satisfatória em alguns casos, e execução não adequada. Em contrapartida, o desenvolvimento de produtos químicos empregados no concreto (como os aditivos, por exemplo) e a compreensão de seus efeitos nas propriedades do concreto, tanto no estado fresco como no estado endurecido, poderiam ser modificados com vantagens, tornou-se possível alcançar, significativas

melhorias nas propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto. Em síntese, o emprego de aditivos pode resultar em um grande mecanismo de aperfeiçoamento do concreto

Além dos aditivos químicos, a utilização de materiais pozolânicos naturais devidamente processados e a descoberta de muitos subprodutos com potenciais propriedades pozolânica e cimentante tais como cinzas volantes, cinza da casca do arroz, sílica ativa da casca de arroz, sílica ativa advinda de produção de ligas metálicas e silício metálico, entre outros, tornaram-se rapidamente uma fonte de adições minerais para o concreto. Assim, esses materiais pozolânicos denominados de *adições minerais*, com controle de qualidade adequado, podem ser incorporados ao concreto em grande quantidade, promovendo excelentes melhorias às propriedades do concreto, como maior resistência mecânica e uma maior durabilidade. A utilização desses materiais, além de resultar numa economia significativa de energia e custo, colabora para a minimização de problemas de poluição ambiental, que poderiam ser gerados com o acúmulo de tais subprodutos.

Mehta & Monteiro (idem, ibidem) comentam que as adições minerais, especialmente as pozolanas altamente reativas (sílica ativa da casca de arroz e sílica ativa de Fe-Si e Si), são capazes de produzir resistências elevadas no concreto, tanto nas primeiras idades quanto nas idades posteriores, sobretudo quando um agente redutor de água foi adicionado com esse propósito. De acordo com os autores, se a eliminação dos poros grandes e a redução do hidróxido de cálcio são elementos necessários à produção de concretos de elevada resistência à compressão, as adições minerais são adequadas para desempenhar bem um papel chave na produção de concretos de elevado desempenho, independentemente de serem empregados como substitutos do cimento ou do agregado miúdo, ou ambos.

Segundo a ABCP (idem, ibidem), a qualidade do concreto de elevado desempenho é obtida pela otimização da sua composição e pelo uso de adições e aditivos que permitem a redução da relação água/cimento, com grande influência na melhoria da impermeabilidade e da resistência. Dessa forma, as estruturas construídas com o concreto de elevado desempenho são mais adequadas ao meio ambiente no qual serão inseridas; além de proporcionar ganho de área útil, redução do número de pilares, redução da massa da estrutura e conseqüentemente menor tempo.

A. Silva Filho (SILVA FILHO, 1996) comenta que com o advento do concreto

de alto desempenho constituído pela adição de sílica ativa, ocorre um salto tecnológico qualitativo em termos da concepção estrutural de edifícios, concebendo-se estruturas bem mais simples. Além disso, com a utilização do concreto de alto desempenho, também seria possível obter grandes vantagens em termos de redução da seção de pilares sujeitos a elevadas cargas de compressão, consolos e zonas especiais.

Pode-se dizer, portanto, que foi a utilização conjunta dos aditivos químicos e adições minerais que notadamente promoveram a obtenção de concretos de elevado desempenho.

2.3. Evolução da aplicação do concreto de elevado desempenho

Por muitos anos, o concreto com resistência característica acima de 42MPa ($\sim 6092 p.s.i.$) pôde ser aplicável em poucas localidades. Entretanto, nos anos mais recentes, a aplicação de concreto de elevado desempenho aumentou, sendo utilizado, atualmente, em várias partes do mundo e realçando sobremaneira os aspectos de durabilidade.

P. C. Aïtcin e A. Neville (AÏTCIN & NEVILLE, 1993) relatam que os benefícios do concreto de elevado desempenho são muitos, mas eles não são plenamente explorados. Esses mesmos autores comentam que as estruturas de concreto produzidas com resistência aos 28 dias na faixa de 20MPa a 30MPa vêm sendo rotineiramente produzidas por quase um século; e, ocasionalmente, quando circunstâncias especiais exigiram, os concretos, definidos como de alto desempenho, foram produzidos com resistências elevadas, ainda que de forma tênue, esse tipo de concreto venha sendo explorado principalmente em edifícios altos, em pontes, e em estruturas sob condições severas de exposição. Desde os anos trinta a designação de alto desempenho foi aplicada para concretos com uma resistência acima de 40MPa ou por volta dessa resistência, mas, recentemente, as resistências ultrapassam as barreiras dos 50MPa ou 60MPa. Prosseguem observando que, apesar de o concreto de elevado desempenho não ser produzido correntemente, nos últimos 15 anos esse tipo de concreto tem entrado no setor da construção de edifícios de grande altura e nas pontes, porém com destaque para o parâmetro de resistência.

Em 1965, um concreto de 50MPa foi produzido industrialmente pela primeira vez nos EUA na produção de pilares do edifício Lake Point Tower em Chicago. Ainda

em Chicago, em 1970, utilizou-se um concreto com 60MPa de resistência na fabricação de pilares nos primeiros vinte e oito pavimentos dos setenta e nove existentes no edifício Water Tower; também no edifício River Plaza, utilizou-se concreto com resistência de 75MPa. Em Chicago, 1982, no edifício Chicago Mercantile especificou-se inicialmente um concreto com resistência de 100MPa e, posteriormente, o ensaio em concreto retirado de um pilar apresentou resistência de 117MPa. No decorrer da década de 80, alguns edifícios altos (em Nova Iorque e Texas, especificamente) apresentaram elementos estruturais compostos com concreto com resistência de 50MPa a 80MPa. O edifício Nova Scotia Plaza em Toronto e o edifício Two Union Square em Seattle contêm elementos de concreto com resistência de 95MPa e 120MPa, respectivamente.

D. Tachibana, M. Imai, N. Yamazaki, et al (TACHIBANA, IMAI, YAMAZAKI, et al, 1990) relatam que no Japão as pesquisas em concreto de elevado desempenho têm sido empreendidas há muito tempo. Na década de 1930, YOSHIDA³ [1940] produziu, em laboratório, concreto com resistência à compressão por prensagem, de 103MPa, aos 28 dias. Subseqüentemente, foram desenvolvidas grandes pesquisas com agentes redutores de água, tornando possível obter concreto com boa trabalhabilidade moldado no local. Isso permitiu serem construídos, na década de 70, elementos protendidos para pontes usando concreto de elevado desempenho com uma resistência de dosagem acima de 60MPa. Quanto aos edifícios, recentemente tem-se produzido concretos com resistência de dosagem de 45MPa para edifícios de grande altura. Com uma séria avaliação da situação do solo em áreas metropolitanas, os edifícios serão cada vez mais altos e, conseqüentemente, concretos de bom desempenho serão exigidos.

G. Ridout (RIDOUT, 1990) afirma que, embora as pesquisas sobre concreto de elevado desempenho no Reino Unido tenham se iniciado nos anos 60, os resultados permaneceram firmemente nos âmbitos dos laboratórios, não havendo sobre esse ponto vista, portanto, um esforço real para o uso desse material em outra coisa senão a própria pesquisa acadêmica. Ridout prossegue dizendo que, em comparação com os Estados Unidos, esta situação apresenta um grande contraste, já que em meados da década de 60 noticiou-se que concretos com resistência de 52MPa foram utilizados pela primeira vez em um edifício de 70 pavimentos em Chicago e essa resistência do concreto manteve-se

³ YOSHIDA, T., 1940 – *apud* TACHIBANA, IMAI, YAMAZAKI, et al, 1990

em contínuo crescimento nos últimos 25 anos e sendo empregados pelo projetistas americanos em edifícios altos principalmente em Chicago e Seattle.

Para o CEB-FIP 197 (CEB, 1990), o concreto de elevado desempenho vem sendo largamente utilizado em pilares de edifícios de grande altura. Pilares de grandes dimensões em planta, inaceitáveis em pavimentos inferiores dos edifícios devido à grande área ocupada pela sua seção transversal, podem ser evitados com a utilização de concreto de alto desempenho.

Nos últimos anos observou-se uma expressiva evolução na resistência do concreto à compressão, possibilitando implementar a técnica em um número significativo de edifícios de grande altura.. A motivação para o uso do concreto de elevado desempenho é muitas vezes a exigência de um alto módulo de elasticidade conforme destaca o CEB-FIP (op. cit.). Assim, durante o período de 1986-1988 foi construído um edifício de grande altura em Paris (“Grande Arche de la Défense”) com uma resistência característica do concreto especificado em 50MPa. Devido à densa taxa de armadura (acima de 300kg/m^3) e grande distância de bombeamento (acima de 370m na horizontal e 130m na vertical), foram utilizados concretos com diferentes características, um para o “deck” inferior e outro para o “deck” superior, conforme G. Cadoret e P. Richard (CADORET & RICHARD, 1992); e, de 1988 a 1989, dois edifícios de grande altura foram construídos em Seattle, o “Two Union Square” com 58 pavimentos e o “Pacific First Center” de 44 pavimentos.

O CEB-FIP (op. cit.) relaciona, finalmente, uma serie de informações sobre a evolução da utilização do concreto de elevado desempenho em edifícios de grande altura.

Muitas outras edificações altas ou não já foram executadas empregando o concreto de elevado desempenho em vários países, dos quais citam-se duas grandes torres executadas em Kuala Lumpur, na Malásia, com uma altura em torno de 450 metros. O concreto para essa edificação foi projetado com uma resistência de 80MPa para a base e de 40MPa para a parte superior (topo). Um outro campo onde o concreto de elevado desempenho tem sido muito utilizado são os pré-moldados, em especial os elementos pré-moldados protendidos para pontes, tais como vigas protendidas.

Esse aspecto é realçado por Mehta & Monteiro (op. cit.), onde comentam que nas indústrias de concreto pré-fabricado e protendido, o uso de concreto de elevado desempenho resultou em uma rápida reutilização de moldes, uma maior produtividade e

uma menor perda de produtos durante o manuseio e o transporte. Resaltam ainda que em função de suas características e por apresentar uma permeabilidade bastante baixa, os concretos de elevado desempenho também encontraram aplicação onde a durabilidade do concreto convencional é afetada desfavoravelmente, devido à abrasão, à erosão, ou a vários ataques químicos.

G. Chardin (CHARDIN, 1992), comenta que na França os fabricantes de pré-moldados vêm utilizando o concreto de elevado desempenho na pré-fabricação de componentes protendidos para construção, tais como lajes protendidas, vigas protendidas para edifícios e pontes e elementos pré-moldados para fechamento de galpões industriais. De acordo com a estimativa apresentada pelo autor, de um total de 12 milhões de metros lineares de pré-moldados produzidos na França, cerca de 8 a 9 milhões de metros lineares desses pré-moldados utilizaram-se do concreto de alto desempenho.

Aluísio B. de Melo (MELO, 2000) comprovou que a utilização da uma cura acelerada em concreto de elevado desempenho com sílica ativa beneficia a reação da sílica favorecendo a melhoria da microestrutura. Além disso, sua utilização pode aumentar a reutilização de fôrmas na produção de pré-moldados de pequena espessura.

E. M. do Amaral Filho (op. cit.) relata vários casos de estruturas de edifícios feitas no Brasil com o CAR e com o CED, entre os quais destacam-se a estrutura principal do edifício CNEC, onde a resistência chegou a 138MPa; e, a sala do mezzanino da Estação Consolação da linha paulista de metrô, entre outros, além de inúmeras obras de reparos de estruturas de concretos com a utilização do CED.

A. Pinto e R. Rochlitz (PINTO & ROCHLITZ, 1966), relataram a execução do Edifício Trianon, com concretos de resistência $f_{c28} = 55\text{MPa}$, no Brasil.

SILVA FILHO (op. cit.) relata o emprego de concreto de elevado desempenho na Bahia, datando de 1991 as primeiras obras a utilizarem esse material. Reporta ainda que no período de 1975 a 1978 foram construídas na Bahia as três primeiras plataformas "off-shore" de concreto do Brasil, que seriam destinadas à perfuração, produção e armazenamento de petróleo, na costa do Rio Grande do Norte, utilizando-se de concretos com resistências características de 35MPa e chegando a valores de resistência que se situaram acima de 50MPa ao longo da obra. Da mesma forma, o autor comenta que o primeiro edifício a utilizar o concreto de elevado desempenho, na Bahia, foi o Centro Empresarial Previnor - CEMPRE, em 1992, constituído de dois blocos de 18

pavimentos cada, utilizando-se concreto de resistência à compressão de 60MPa na região dos pilares de canto. O edifício “Banco de Tokyo”, também na Bahia, constituído de 16 pavimentos utilizou concreto de resistência média à compressão de 70MPa em pilares centrais até o quinto pavimento. Outro edifício a utilizar concreto de elevado desempenho foi o “Edifício Suarez Trade Center”, 1992 e 1994, constituído de 30 pavimentos, utilizando-se concreto com resistência média à compressão de 75MPa, nos pilares centrais até o décimo primeiro pavimento.

Jefferson Liborio (op. cit., 1984, 1986, 1996) relata que vários elementos estruturais em concreto protendido destinados à superestrutura de pontes e viadutos atingiram resistências à compressão de 50MPa ou mais. Comenta ainda que em 1960, na Escola de Engenharia de São Carlos, já se utilizavam concretos e argamassas com resistência acima de 40MPa. Da mesma forma cita estudos de dosagem de concretos e argamassas com e sem adição de sílica ativa apresentando um $f_{ck} = 50\text{MPa}$ já em 1986 para CDH e, mais recentemente, estudos de concreto para concreteiras e para reparos em obra no interior do estado de São Paulo com resistência $f_{ck} = 60\text{MPa}$. Jefferson Liborio, Aluísio Melo, Isac Silva et al (LIBORIO, MELO, SILVA, et. al, 1995) ressaltam a execução de pisos industriais e de aeroportos em concreto com resistência acima de 40MPa, os quais vem sendo amplamente empregados, além da execução, em 1995, de mais 30 mil metros quadrados de piso industrial em concreto de elevado desempenho com uma resistência à tração na flexão de 7MPa (atingindo-se até 14MPa) e resistência à compressão média de 65MPa (atingindo-se até 82MPa) na cidade de São Carlos-SP.

E. Silva (SILVA, 1996) reporta que no Edifício do Superior Tribunal de Justiça, em Brasília, empregou-se concreto de elevado desempenho com resistência característica de 60MPa no setor dos Plenários por razões estruturais. O Edifício dos Plenários possui vãos da ordem de 60 metros, cujo concreto de elevado desempenho foi aplicado nos pilares mais solicitados e em regiões críticas, de forma que o volume total consumido foi de 4.978 m³ com adição de sílica ativa, chegando a valores de resistência à compressão da ordem de 90MPa aos 28 dias.

Outra obra de destaque no emprego do concreto de elevado desempenho foi o Centro Empresarial Nações Unidas, em especial a torre norte, em que se utilizaram concretos de alto desempenho com f_{ck} entre 35MPa (lajes e vigas) e 50MPa (pilares).

Ivan Almeida (op. cit., 1996) relaciona dezenas de trabalhos, pesquisas e estudos

de diversas instituições, centros de pesquisas e pesquisadores versando sobre concreto ou argamassa de alto desempenho, bem como obras com essa tecnologia.

Diversos autores ainda relatam que a aplicação em larga escala do concreto de elevado desempenho teve vários obstáculos, tais como a reduzida trabalhabilidade das composições inicialmente desenvolvidas, o conservadorismo de arquitetos e engenheiros, a pequena disponibilidade comercial em centrais pré-misturadoras, as limitações impostas pelos códigos de obra ou de cálculo estrutural, o desconhecimento do comportamento ao longo do tempo do material, etc., até atingir o estágio que atualmente desfruta: bom material de construção, cujo consumo começa a aumentar⁴.

Apesar dessa gama de obras citadas empregando concreto de elevado desempenho e do crescente volume de publicações e pesquisas a esse respeito, o concreto de elevado desempenho ainda é uma certa incógnita para uma grande quantidade de técnicos, engenheiros (empreiteiros e calculistas) e arquitetos que trabalham com concreto, excetuando-se os grandes centros de pesquisas e grandes empresas. Mesmo em alguns centros de ensino de engenharia o cálculo estrutural ainda é ensinado partindo-se de resistências características da ordem de 15MPa a 25MPa. Isso evidencia o quão longe ou pouco dominado está o concreto, embora, para se sair dos 15MPa para os 40MPa, o custo seja superior em apenas US\$11,00/m³, além de melhor organização como relatam Isac J. Silva, Jefferson B. L. Liborio e Aluísio B. Melo (SILVA, LIBORIO e MELO, 1997).

Com relação às experiências sobre concreto de elevado desempenho, nos últimos anos um número crescente de artigos tem sido publicado e relatado no meio técnico, demonstrando o interesse profícuo pelo material. Entretanto, é salutar destacar o fato de que muitas interrogações ainda pairam sobre esse material, configurando a ausência de consenso em várias frentes quanto a algumas questões, tais como relação resistência x módulo de elasticidade, dimensão máxima de agregados a serem utilizados, tipo de cimento Portland, mistura, planejamento de lançamento, etc. e por

⁴ Sobre essa questão, veja-se mais: MALIER, Y., 1992; CARRASQUILLO, R. C.; SLATE, F. O.; NILSON, A. H, 1981(a) e 1981 (b); LARRARD, F. & MALIER, Y, 1992; RAMACHANDRAN, V. S.; FELDEMAN, R. F.; BEAUDOIN, J. J., 1981; UCEDA, E. P, 1982 e 1989; JERATH, S.; YAMANE, L. C, 1987; Henry G. Russell (RUSSELL, 1999); Basile G. Rabbat & Sunnel N. Vanikar (RABBAT & VANIKAR, 1999); Rachel J. Detwiler, tony Kojundic & Per Fidjestol (DETWILER, KOJUNDIC & FIDJESTOL, 1997).

fim, uma definição única, padronizada e relacionada a todas as suas características e não apenas com a resistência à compressão, porém, pode-se definir um concreto de alto desempenho como o concreto que atenda além da resistência mecânica os parâmetros de durabilidade a que as obras ou suas partes sejam submetidas ao longo de sua vida útil projetada conforme relatam Jefferson Liborio, I. José da Silva e A. Bráz de Melo (op. cit., 1996).

2.4. A aplicação da sílica em concreto de elevado desempenho

Os primeiros estudos de utilização da sílica ativa tiveram motivação na busca por soluções para a poluição que os rejeitos industriais causavam ao meio ambiente e nos controles de poluição ambiental cada vez mais rigorosos. No concreto, a aplicação da sílica ativa constituiu uma alternativa de encapsulamento daquele material. Assim, há pouco tempo atrás, a sílica ativa era considerada um rejeito sem valor econômico, mas que possuía excelente qualidade pozolânica e poderia, portanto, ser empregada na indústria do cimento e na produção de concreto. A utilização da sílica ativa, então, foi impulsionada pelo benefício econômico que proporcionava, visto que um concreto com uma dada resistência podia ser produzido com menor quantidade de material cimentício se a sílica ativa fosse utilizada na mistura (nessa época o custo da sílica ativa era baixo). Mais recentemente, estuda-se o benefício da utilização da sílica ativa como material que proporcione um empacotamento melhor das falhas ocasionadas pela porosidade de sistemas cimentícios, o que, assim, permite a produção de um concreto de altíssima compacidade.

As primeiras pesquisas para a utilização da sílica ativa iniciaram-se na Universidade Técnica da Noruega, na década de 50. Anteriormente, da mesma forma, o Japão já registrava a utilização de sílica ativa em argamassas especiais e concretos leves, conforme relato de vários autores⁵. As pesquisas norueguesas indicaram que a sílica ativa poderia substituir parcialmente o clínquer no processo de produção de cimento, sem que a mesma necessitasse ser sinterizada, promovendo, assim, uma grande economia de energia.

⁵ Leia mais: RADJY, F. F. et al, 1986; TRAETTEBERG, A, 1978; MITCHELL, C., 1998; KIHARA, Y., 1984; DIAMOND, S.; 1984.

E. Sellevold (SELLEVOLD, 1984) e E. Sellevold & M. Nilsen (SELLEVOLD & NILSEN, 1986) relatam que o primeiro registro de uso da sílica ativa em concreto estrutural deu-se em 1971, com a construção de uma usina de fundição de minérios, a Fiskaa, na Noruega. Da mesma forma, D. Parker (PARKER, 1985) e P. C. Aïtcin & M. Regourd (AÏTCIN & REGOURD, 1985) comentam que na década de setenta a sílica ativa começou a ser, também, empregada em maior escala, em vários países, como a Suécia em usina de concreto de Gotemburgo, bem como na Dinamarca, Finlândia e Noruega, que passaram a produzir e a utilizar a sílica ativa em escala comercial. Também na década de 70 a Noruega estabeleceu parâmetros padrões para seus cimentos e concretos com sílica ativa.

Pesquisas sistemáticas de laboratórios sobre a utilização de sílica ativa, conduzida pela Universidade Técnica da Noruega e pela Alborg Portland Company of Denmark, tiveram grande influência no desenvolvimento de novas técnicas de utilização de concreto com sílica ativa, culminando com a primeira aplicação em 1977, na Noruega, do concreto projetado com sílica, conforme o relato de Sellevold & Nilsen (op. cit., 1986).

Na Islândia as pesquisas com sílica ativa tiveram início em 1972, com o objetivo de reduzir os intensos problemas causados pelas reações álcalis-agregados, produzindo, em caráter exploratório, um cimento com 7,5% de sílica ativa. Na Europa diversas outras aplicações foram realizadas, produzindo-se blocos estruturais e telhas de coberturas a elementos estruturais de plataforma de petróleo no Mar do Norte. Na América do Norte, a sílica ativa vem sendo utilizada há mais de vinte anos pelas indústrias de cimento e produtores de concreto. No setor da construção civil, no final da década de 80, notou-se o crescimento da utilização da sílica ativa em concreto de alta resistência em construção de edifícios de grande altura. Os Estados Unidos apresentam registros da aplicação da sílica ativa a partir dos anos 70. F. Radjy (RADJY, 1984) relata o registro, no início da década de 80, tanto da execução de obras de grande importância, especificadas pelo “U. S. Corps of Engineers”, como da recuperação da Bacia de Kinzua e a estabilização da superfície da rocha do Lago Lin, que resultou em grande sucesso e despertou o interesse pelo uso da sílica ativa pelos norte-americanos. Em 1978 a “Norcem Concrete Products”, do Canadá, já fornecia produtos embalados, consistindo principalmente de sílica ativa, cimento resistente a sulfatos e superplastificante em pó.

A primeira utilização da sílica ativa no Canadá foi em concreto para bases de máquinas, “piers” e na construção de 1.860m^2 do piso de um armazém de estocagem de fertilizante à base de nitrato de amônia e cianeto em St. Catherines, Ontário, em 1978. Em 1980, indústrias e armazéns de algumas cidades (McMasterville em Québec, Calgary e Brandon, em Manitoba, por exemplo) também utilizaram concreto contendo sílica ativa.

Em 1980, P. C. Aïtcin (AÏTCIN, 1984), da Universidade de Sherbrooke, começou a desenvolver um programa de aplicação em campo de concreto com sílica ativa em colaboração com “S.K.W.”, Canadá. As primeiras aplicações foram a construção de calçadas na fábrica da “S.K.W.” em Bécancour, Canadá, conforme Aïtcin (op. cit.) e J. Skrastins & N. Zoldners (SKRASTINS & ZOLDNERS, 1983). As calçadas em Bécancour foram executadas no outono de 1980, utilizando 11 diferentes misturas de concretos, com quantidade de cimento que variaram de 140kg/m^3 a 400kg/m^3 e um consumo de sílica variando de 10% a 40% em relação à massa de cimento. Em 1981, na construção da plataforma no Mar de Beaufort, utilizou-se concreto leve e adição de sílica ativa. Seguindo o exemplo da Islândia, o Canadá começou a fabricar o cimento com adição de sílica ativa, sendo a “Lafarge Canada Inc.” a primeira fábrica a produzir esse tipo de cimento na América do Norte.

Uma diferença importante do desenvolvimento da sílica ativa entre o Canadá e os Estados Unidos está no método da adição da sílica no concreto. No Canadá, a tendência tem sido direcionada à mistura ou adição da sílica ao cimento, ou seja, vários cimentos compostos com adição de sílica ativa. Em contrapartida, os Estados Unidos têm favorecido a adição de sílica ativa durante a produção do concreto.

Alguns pesquisadores defendem que a sílica ativa adicionada ao cimento na respectiva fábrica produtora seja a forma mais fácil e conveniente de introduzi-la no concreto em termos de manuseio e desempenho final, pois o processo, assim configurado, não exige equipamentos especiais. O grupo de pesquisadores em São Carlos argumenta que os dois processos são viáveis, no entanto tal escolha é dependente da tipologia da obra e a geografia relacionada com fornecedor e produtor. Dependendo da situação, é mais acertado, por exemplo, misturar-se a adição de sílica ativa no local da obra, salvaguardadas todas as implicações existentes⁶.

⁶ Um histórico mais detalhado sobre a utilização sílica ativa é apresentada na literatura internacional e

nacional por vários autores, sobre o tema veja-se mais: MALHOTRA, V. M. et al, 1987; MEHTA, P. K., 1986; MAK, S. L., DARVALL, P. Le P. and ATTARD, M. M., 1989; KUNZE, W. E, 1989; BURNETT, I., 1990(a) e 1990(b); SANDVIK, M.; HAUG, A K.; HUSBEDT, O. S. and MOSKSNES, J. 1989; JOHNSTON, C. D., 1989; TELFORD, T., 1990; MORGAN, D. R; NEIL, J.; MCASKILI, N. and DUKE, N., 1987; FELDMAN, R. F. & CHENG-YI, H., 1985; Cimento e Concreto, São Paulo, 1987; SARKAR, S. L. & AÍTCIN, P. C.; 1987, Jornal do Brasil, 1990; Construção Hoje, 1990, KUENNEN, T., 1996; ACI 234R-96, 1996.

3. Materiais e componentes

Esta é uma etapa muito importante na produção do concreto de alto desempenho, pois é a fase em que se faz a seleção dos materiais utilizados os quais têm influência significativa no resultado final do concreto de elevado desempenho.

3.1. Cimento Portland

O cimento Portland é um material de construção barato, adaptável a uma ampla variedade de condições ambientais e relativamente isento de problemas maiores quando colocado em serviço de forma adequada. A escolha pela sua utilização deve ser feita em função de todas as variáveis envolvidas, ou seja, não apenas em função da disponibilidade de mercado, mas também das propriedades que o concreto a ser produzido poderá ter. Soma-se a isso a sinergia com os outros constituintes químicos, como os aditivos e adições.

P. C. Aïtcin e Adam Neville (op. cit. cap. 1), comentam que o cimento mais adequado para a produção do concreto de elevado desempenho seria um cimento não muito fino, com baixo teor de C_3A (Aluminato de Tricálcico) e com a reatividade da fase intersticial facilmente controlada por íons sulfatos, estes sendo derivados da dissolução de sulfatos presentes no cimento.

Tal argumento se fundamenta no fato de que, no caso do concreto de alto desempenho, o problema da compatibilidade cimento-aditivo é muito mais significativo do que no concreto convencional. Assim, o teor de C_3A , C_4AF (Ferro Aluminato Tetracálcico), o sulfato de cálcio no cimento e presença de materiais carbonáticos

poderão afetar as características defloculantes do cimento, bem como inibir o comportamento dos aditivos.

3.1.1. Definição do Processo de Produção

O cimento Portland é o produto resultante da moagem do clínquer, obtido pela clinquerização da mistura de proporções adequadas de calcário e argila. Nessa moagem, adiciona-se um teor mínimo de gipsita (sulfato de cálcio) para controlar o tempo de pega, ou seja, o tempo de início das reações do aglomerante com a água. Basicamente, ele é formado pela mistura íntima das seguintes fases:

fase silicato: composta pelos silicatos tricálcico (C_3S) e dicálcico (C_2S); e

fase intersticial: composta pela fase aluminato (C_3A) e fase ferrita (C_4AF).

O clínquer dos cimentos Portland são compostos de aluminatos de cálcio e silicatos de cálcio. A cristalização das quatro principais fases minerais [solução sólida de Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $Ca_3Al_2O_4$ e $Ca_4(Al, Fe)O_5$, respectivamente fases alita, belita, aluminato tricálcico e fase ferrita (ferro aluminato tetracálcico)] é uma função da composição e da finura da mistura crua (farinha), do tratamento térmico (temperatura de clinquerização, natureza do combustível do forno, regime de resfriamento) e as reações de difusão na fase líquida, sólida e meio gasosa, conforme Micheline M. Regourd (REGOURD, 1983). Por outro lado, W. Callister Jr. (CALLISTER, 1993) comenta que a estrutura cristalina de cada fase prevalecente depende tanto da temperatura como também da pressão externa.

As fases de C_3S e C_2S se cristalizam a partir de uma composição parcialmente fundida, a qual contém, como principais elementos, Ca, Si, Al e Fe, além de outros tidos como elementos contribuintes. O clínquer é um sistema não equilibrado de multicomponentes em solução sólida, tais como as alitas e as belitas. O aluminato tricálcico e o ferroaluminato tetracálcico constituem a fase intersticial, líquida à temperatura de clinquerização, os quais se formam entre cristais de C_3S e C_2S durante o resfriamento, conforme V. Timashev (TIMASHEV, 1980).

3.1. 2. Mecanismo de Hidratação

De acordo com S. Brunauer e L. Copeland (BRUNAUER & COPELAND,

1964) as reações de hidratação do cimento, como qualquer reação química, envolvem transferência de matéria, variação de energia e velocidade de evolução das reações, sendo esses os principais pontos de interesse no estudo da química do concreto.

O conhecimento dos produtos formados pela hidratação, calor liberado pelas reações e da velocidade com a qual se desenvolvem é de grande importância prática para o usuário de cimento Portland. A sua hidratação se dá nos seguintes estágios: inicialmente por dissolução-precipitação, depois por difusão e posteriormente por um processo denominado topoquímico.

No estágio inicial, os compostos anidros do cimento são dissolvidos, formando hidratos na solução. Devido à baixa solubilidade desses hidratos, a solução torna-se supersaturada, levando à precipitação de compostos hidratados.

No estágio posterior, ocorrem as reações topoquímicas, que se iniciam na superfície da partícula e prosseguem gradativamente de fora para dentro, sendo consideradas reações de hidratação no estado sólido.

A hidratação dos diferentes compostos do cimento Portland ocorre de forma simultânea, formando produtos de propriedades diferentes e com velocidade de reação diversa, o que torna necessário um estudo isolado da hidratação de cada fase.

3.1.2.1. Hidratação da Fase Silicato de Cálcio

A hidratação do C_3S (silicato tricálcico) e do βC_2S (silicato dicálcico) no cimento Portland produz uma família de silicatos de cálcio hidratados estruturalmente similares, mas que variam largamente quanto à reação cálcio/sílica e ao teor de água quimicamente combinada. Considerando que a estrutura determina as propriedades, as diferenças na composição entre os silicatos de cálcio hidratados têm efeito pequeno sobre as suas características físicas.

As fases silicato, C_3S e C_2S , as quais, para o caso específico dos cimentos utilizados nesta pesquisa, variam em cerca 45% a 70%, ao se hidratarem produzem o mesmo composto hidratado: o C-S-H (silicato de cálcio hidratado), responsável pelo desenvolvimento de resistência mecânica e durabilidade das argamassas e concretos. Esse composto difere entre si apenas na quantidade de hidróxido de cálcio (CH) liberado pela reação de hidratação.

Relatos feitos por Mehta & Monteiro (op. cit. cap. 1), mostram que os primeiros

cálculos estequiométricos da hidratação do C_3S produziria 61% de $C_3S_2H_3$ e 39% de hidróxido de cálcio (CH), enquanto a hidratação do C_2S produziria cerca de 82% de $C_3S_2H_3$ e 18% de CH.

A hidratação do C_3S pode ser descrita conforme a reação:

I. Jawed, J. Skalny e J. F. Young (JAWED; SKALNY & YOUNG, 1983) relatam que essa reação não é estequiometricamente exata, porque o silicato de cálcio hidratado não tem uma composição exata de $C_3S_2H_4$. Ele é um material amorfo de composição variada e que é usualmente denominado de *C-S-H*. Ao contrário, o hidróxido de cálcio (CH) é cristalino e de composição fixa.

A cinética da reação é muito complexa e envolve vários processos. Tradicionalmente, o estágio inicial da reação tem sido seguido pelo monitoramento da taxa do qual o calor é desprendido, usando-se um calorímetro de condução semi-isotérmico. A Figura 1 mostra a curva calorimétrica referente à hidratação do C_3S , na qual são definidos 5 estágios distintos⁷. A seguir são descritos cada um dos 5 estágios de hidratação.

Estágio I - Reação inicial. O C_3S começa a reagir imediatamente após o contato com a água (aproximadamente 15 segundos). Como a reação é rápida, ocorre uma grande liberação de calor que vai diminuindo à medida que o C-S-Hm (m = metaestável) precipita. O C-S-Hm é mais solúvel do que o C-S-Hs, (s = estável). Conforme relatam E. M. Gartner & J. M. Gaidis (GARTNER & GAIDIS, 1989), ao redor do grão de C_3S forma-se uma camada de produto hidratado quase impermeável, a qual impede, parcialmente, o prosseguimento da dissolução. Ao mesmo tempo, a velocidade da reação diminui sensivelmente, gerando uma camada denominada de “externa” (“outer shell”).

Estágio II - Período de indução. Este período é característico de um sistema complexo no qual ocorrem reações simultâneas. A velocidade da reação total estando em diminuição, a liberação de calor também é baixa. Esse período de relativa inatividade tem duração aproximada de 2 horas, após o contato com a água. É a razão pela qual as argamassas e os concretos permanecem no estado plástico por algumas horas.

⁷ KONDO, R. & UEDA, S., 1969; KONDO, R. & DIAMON, M., 1969 – *apud*: JAWED; SKALNY & YOUNG, 1983

O C-S-Hm precipitado atua inicialmente na cinética da reação da hidratação, limitando, mas não impedindo totalmente a sua continuidade. Essa camada hidratada não é completamente impenetrável, por isso o C_3S subjacente ainda pode continuar a se dissolver, inclusive com maior rapidez, se houver defeitos próximos à sua superfície. Os íons cálcio continuam se dissolvendo a uma taxa constante desde o começo da precipitação do C-S-Hm. No prosseguimento do processo, o vazio deixado pela camada externa é preenchido pelo C-S-H formado denominado C-S-H “interno” (“inner shell”). No final do período de indução, inicia-se a cristalização do CH e se forma um novo produto hidratado, o C-S-Hs. O término desse estágio é caracterizado por um rápido aumento da velocidade de hidratação (maior desenvolvimento de calor), em que se tem o início da pega.

Figura 1 - Representação esquemática das mudanças que ocorrem no sistema C_3S ($a/c < 1,0$).

JAWED, SKALNY, and YOUNG, 1983.

Estágio III - Período de aceleração. É caracterizado pelo aumento significativo na quantidade produzida de material hidratado. Esse estágio, com duração de 4 a 8 horas, é caracterizado por uma elevação rápida na taxa de desenvolvimento de calor, a qual atinge o seu valor máximo no final do período, indicando o processo de aceleração das reações de hidratação. Esse aumento de calor está ligado à velocidade de crescimento

dos cristais de CH e à dissolução do C_3S . No final desse estágio ocorre o fim da pega, iniciando-se a fase de endurecimento.

Estágio IV - Período de desaceleração. A velocidade de reação diminui sensivelmente. Com uma duração 12 a 24 horas, é caracterizado também pela queda na taxa de desenvolvimento de calor, pois o C-S-Hs impede a continuidade da hidratação pelo mecanismo de dissolução-precipitação, passando a ter um novo mecanismo - o de difusão iônica - através da camada de C-S-Hs.

Estágio V - Período de reação lenta e contínua (difusão). A reação prossegue lentamente e em velocidade cada vez menor. Nesse caso a taxa de desenvolvimento de calor é muito baixa. Na Tabela 1 estão resumidas as reações de hidratação do C_3S .

Período	Estágio da Reação	Processos Químicos	Comportamento Cinético total
Inicial	I. Pré-hidratação	Hidrólise inicial; liberação de íons.	Reações muito rápidas e quimicamente controladas.
	II. Indução	Dissolução continuada, formação inicial de C-S-H.	Nucleação lenta ou controle por difusão.
	III. Aceleração	Crescimento inicial dos compostos hidratados.	Reações rápidas e quimicamente controladas.
Intermediário		Crescimento contínuo de compostos hidratados;	Reações moderadas, controladas
	IV. Desaceleração	desenvolvimento da microestrutura	quimicamente e por difusão.
Final	V. Difusão	Densificação gradual da microestrutura.	Reações muito lentas e controladas por difusão.

Tabela 1 - Sequência da hidratação da fase C_3S .

JAWED; SKALNY & YOUNG, 1983.

3.1.2.2. Hidratação da Fase intersticial

Dentre os minerais presentes no cimento Portland, o C_3A é o mais reativo com a água. É conhecida a sua grande influência na fase inicial da hidratação e nas reologias do cimento Portland e dos concretos. O comportamento da hidratação do C_3A , como de outros minerais do clínquer, depende dos fatores, tais como temperatura, relação água/sólido, área específica do C_3A , processo de mistura, tamanho da amostra a ser hidratada e presença de aditivos e adições.

Para o cimento Portland é relevante a hidratação do C_3A , na presença de sulfato

de cálcio, adicionado como controlador de pega. Conforme Jawed, Skalny & Young (op. cit.) e J. Pommershein & J. Chang (POMMERSHEIN & . CHANG, 1980) na Figura 2 apresenta-se a curva calorimétrica e a seqüência da hidratação do C_3A na presença de sulfato de cálcio.

Pelos dados na Figura 2 pode-se observar que a reação do C_3A é totalmente diferente da apontada na fase silicato, pois a quantidade de calor desenvolvido é muito maior. O primeiro pico ocorre entre 10 e 15 minutos (estágio I), e é primeiramente devido à formação da etringita, ou seja, nesse momento, ao redor das partículas de C_3A , forma-se uma camada de etringita (AF_t) e, durante a sua formação, a velocidade de reação diminui gradualmente, diferentemente da diminuição brusca observada no início do período de indução do C_3S , indicando que os produtos formados na sua hidratação são mais permeáveis do que os do C_3S . A reação de hidratação pode ser observada na reação apresentada a seguir:

O início do segundo pico coincide com o início da conversão da etringita para monossulfoaluminato hidratado. Tal fase depende da quantidade de sulfato de cálcio disponível: quanto mais gipsita estiver presente no sistema, mais etringita será formada e por longo tempo persistirá estável.

Como a etringita é normalmente encontrada na superfície do C_3A , supõe-se que, inicialmente, se forme uma camada semipermeável de etringita na superfície dos grãos de C_3A , o que impede a difusão dos íons SiO_4^{2-} , OH^- e Ca^{2+} , diminuindo a reação e resultando num período de indução (estágio II). Quanto à fase líquida do sistema hidratado, ela se torna deficiente de íons SiO_4^{2-} e Ca^{2+} , resultado do consumo total da gipsita: a camada de etringita se rompe e o C_3A disponível reage com a etringita, transformando-se em monossulfoaluminato hidratado (AF_m) (estágio III), conforme a reação que se segue.

Estudos recentes concluíram que a hidratação da fase ferrita é muito similar a do C_3A . Ambas reagem na presença ou na ausência da gipsita, porém a taxa de hidratação é muito mais lenta.

Figura 2 – Curva calorimétrica do C_3A na presença da gipsita.

JAWED, SKALNY, and YOUNG, 1983; POMMERSHEIM, CHANG, 1980.

A hidratação da fase ferrita (C_4AF) ocorre paralelamente à do C_3A , com formação de fases análogas à etringita (AF_t) e à fase monossulfoaluminato (AF_m). Assim, as reações são mais lentas que as do C_3A e desenvolvem menos calor. Por sua vez, o C_4AF nunca reage rapidamente e a gipsita retarda ainda mais sua hidratação.

A fase ferrita (C_4AF) reage mais rapidamente quando é colocada em contato com a água, porém na presença de sulfatos de cálcio a reação torna-se mais lenta. A velocidade da reação torna-se ainda mais lenta, quando, ao sulfato, adiciona-se óxido de cálcio. Essa última condição é semelhante ao meio encontrado na hidratação do C_4AF no cimento Portland.

3.1.3. Hidratação do Cimento Portland

Entende-se que a pasta de cimento hidratado contida em concreto convencional é constituída das seguintes fases sólidas: C-S-H, etringita (AF_t), monossulfoaluminato (AF_m) e portlandita (CH).

Quimicamente, a hidratação é um processo complexo em que as várias reações de hidratação ocorrem simultaneamente, em diferentes velocidades, interferindo umas nas outras. Imediatamente após o contato do cimento com a água, por dissolução-precipitação, inicia-se uma troca iônica entre os sólidos e a fase líquida. A solubilidade elevada de alguns compostos do cimento leva a um rápido aumento da concentração dos

aluminatos de cálcio, sulfatos e álcalis na fase líquida. Deve-se ressaltar que as reações de hidratação do cimento Portland são influenciadas pela finura do mesmo, pela temperatura na qual se desenvolvem as reações e pela composição do clínquer utilizado.

A análise dos compostos não hidratados e dos produtos formados com o decorrer da hidratação em pastas feitas com cimentos diferentes permitiram avaliar a influência da composição do clínquer na hidratação, mostrando que o progresso da hidratação dos compostos individuais é afetado tanto pela relação água/cimento, como pela composição total do clínquer, conforme relatado de Y. Chen & I. Odler (CHEN & ODLER, 1992).

K. L. Scrivener (SCRIVENER, 1989) aponta que a distribuição e a velocidade de formação dos produtos de hidratação dependem particularmente do tamanho dos grãos de cimento e do grau de hidratação. A autora relata ainda que os grãos menores que 5 μ m hidratam-se imediatamente formando C-S-H externo “outer shell”, enquanto os grãos entre 5 μ m e 15 μ m reagem até 7 dias formando externo e interno “inner shell”. Assim, quanto mais fino o cimento, mais rápida será a reação. Desse fato também decorre que a conclusão de que o tamanho do grão tem importância no controle de qualidade dos cimentos, visto que existe uma relação entre dimensão da partícula e tempo de hidratação (grau de hidratação), conforme pode ser observado no Quadro I a seguir. Da mesma forma, o desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação cimento Portland pode ser observado na Figura 3.

Já de acordo com H. F. W. Taylor (TAYLOR, 1992), o aglomerante deve reagir com a água a uma extensão e taxa suficiente. Numa relação água/aglomerante adequada, a reação deve gerar produtos sólidos de baixa solubilidade e com uma microestrutura que desenvolve resistência mecânica, estabilidade de volume e outras propriedades mecânicas. A reatividade de uma determinada fase pode não ser a mesma quando considerados todos os constituintes do cimento ou quando considerado cada constituinte potencial isoladamente.

Dessa forma são muitas as variáveis envolvidas no processo. São de difícil controle quando consideradas isoladamente as seguintes variáveis:

- concentração de cada fase e tipos de defeitos;
- distribuição granulométrica (do cimento);
- textura;
- tamanho do cristalito das fases C_3S e C_2S ;

- morfologia;
- tensões mecânicas e,
- microfissuras.

Dimensão da partícula (μm)	Tempo de hidratação (dias)
0,43 a 0,47	1
1,7 a 2,6	7
3, 5 a 5,4	28
6,1 a 8,9	150
> 45	muito difícil ocorrer a hidratação nunca se hidratam
> 75	

QUADRO 1 - Relação entre dimensão das partículas de cimento Portland e tempo de hidratação, sob condições normais de cura

TAYLOR, 1992.

H. Justnes, I. Meland, J. Bjorgum & J. Krane (JUSTNES, MELAND, BJORGUM, & et al, 1991), afirmam que, com o auxílio da técnica de ressonância nuclear magnética (^{29}Si MAS NMR), pode-se determinar :

- o grau de hidratação para os materiais cimentícios contendo sílica,
- a atividade pozolânica da sílica ativa; e
- a média do comprimento linear da cadeia de ânions polissilicato no gel de CSH, numa determinada idade, em um espectro comum.

Além disso, os autores demonstraram que a combinação dos dados da técnica de ressonância magnética nuclear e a informação obtida pela da técnica de termogravimetria podem ser usadas para a comparação do grau de hidratação completa do cimento.

Por outro lado, S. Diamond (DIAMOND, 1986) relata que a fase hidróxido de cálcio (CH) da pasta é composta de diversas morfologias, tais como películas finas e amorfas, chatas ou curvas, placas finas e hexagonais, etc..

a) Seção de um grão polifásico (escala de fase intersticial exagerada)	b) 10 minutos C ₃ A inicia a sua reação com sulfato em solução. Forma-se um gel amorfo na superfície e bastões curtos inicial a sua formação na interface gel-solução.	c) 10 horas Reação do C ₃ S com formação da chamada externa de C-S-H sobre os bastões de AF _t . Forma-se um vazio de 1µm entre a superfície do grão e a camada externa.	d) 18 horas Hidratação secundária de C ₃ A produzindo bastões longos de AF _t . O C-S-H interno começa a formar-se internamente pela continuação da hidratação do C ₃ S.	e) 1 a 3 dias C ₃ A reage com AF _t da camada interna formando placas hexagonais de AF _m . A formação de produto interno reduz a separação entre o grão anidro e a camada externa.	f) 14 dias Formou-se C-S-H suficiente para preencher o espaço vazio ao redor do grão. A camada externa torna-se fibrosa.
--	--	--	---	---	---

Figura 3 - Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland

SCRIVENER, 1989.

3.2. Sílica Ativa

3.2.1. Produção da sílica ativa

A sílica ativa é um material cimentício relativamente novo. É um subproduto da fabricação de silício metálico ou de ligas de ferro-silício a partir de quartzo de elevada pureza e carvão em forno elétrico de eletrodos de arco submerso. A sílica ativa (SA) resulta também da fabricação de liga à base de ferro-cromo-silício, ferro-manganês-silício, ferro-magnésio-silício, ferro-cálcio-silício, que são metais não ferrosos, porém originados em maiores quantidades a partir da produção de ferro-silício e silício. Esse subproduto é um dióxido de sílica amorfa (SiO₂), a qual é gerada como um gás dentro dos fornos elétricos em arco durante a redução do quartzo puro. O SiO que se desprende na forma de gás se oxida e condensa em um material composto de partículas esféricas extremamente pequenas, com aspecto vítreo e muito reativas. A qualidade da sílica, porém, depende de vários outros fatores.

Para se especificar o uso de uma dada sílica ativa, é importante conhecer essas variações e eleger quais são os aspectos significativos a ponto de influenciar o desempenho do concreto. O primeiro passo é conhecer o processo de produção e obtenção da sílica, o qual poderá sustentar um melhor entendimento de como variam as propriedades da sílica e qual o grau de qualidade que se pode obter dessa sílica em função de tal processo. A obtenção da sílica ativa é realizada a partir da redução do minério à base de silício, para a qual, no sistema de produção, se utilizam fornos elétricos a arco cuja temperatura de operação é da ordem de 1600°C a 2000°C. A sílica ativa bruta é coletada ao passar através de filtros especiais (“filtro de manga”).

A obtenção da sílica varia substancialmente com o tipo de liga produzida, estando seu grau de pureza ou qualidade intimamente ligada a esse fator, conforme relata M. F. de Moraes (MORAES, 1990).

Os ferros-silícios utilizados nas siderurgias apresentam um teor de sílica nominal de 50%, 75% e 90% em sílica na forma não cristalina. Entretanto, com apenas 48% de sílica o produto já é denominado metal silício. Quanto maior o teor de sílica na liga, maior o teor de sílica (SiO_2) na sílica ativa resultante. A qualidade da sílica ativa também depende do processo de produção, da forma de operação, do processo de coleta do pó, dos meios de redução e da matéria-prima.

Outro fator importante com respeito à qualidade da produção da sílica ativa refere-se aos fornos, visto que, com um mesmo equipamento, pode-se produzir diferentes ligas. É de fundamental importância, portanto, conhecer a procedência de cada sílica ativa a ser utilizada no concreto.

Dependendo do tipo de forno, também se produz uma sílica com melhor qualidade ou com menor teor de carbono. Quando o forno possui um sistema de recuperação de calor eficiente, uma maior quantidade de carvão é queimada, de modo que a sílica ativa resultante fica praticamente isenta de carvão. Por outro lado, os fornos sem recuperação completa de calor deixam parte do carvão nas sílicas ativas. Essa última situação já se detectou no Brasil, notando-se enormes transtornos em obras.

Na Figura 4 representa-se esquematicamente a formação da sílica ativa em forno elétrico de arco.

Figura 4 - Representação esquemática da formação de sílica ativa em forno elétrico a arco.

ALMEIDA, (op. cit., 1996).¹

Dependendo da natureza do material e do processo de produção utilizado, pode-se considerar a sílica ativa como um material:

altamente pozolânico;

de mediana e até de baixa atividade pozolânica.

A pozolanicidade de uma sílica é em função da sua característica amorfa, da sua granulometria e área específica. Como as partículas de sílica ativa são amorfas (> 85% SiO_2) e com uma área específica extremamente alta, elas reagem quimicamente e preferencialmente com hidróxido de cálcio do cimento para formar silicatos hidratados de cálcio ou C-S-H³².

A reação pozolânica ocorre na presença de umidade, onde a sílica ativa reage com o $Ca(OH)_2$ produzido na hidratação do cimento, formando produtos com capacidades cimentantes (C-S-H), isto é, quando o cimento Portland é combinado com partículas ultrafinas de sílica ativa com baixa relação a/c, a microestrutura de tais sistemas consiste principalmente de hidratos pouco cristalino, formando uma matriz mais densa e de baixa porosidade. Com o aumento da quantidade de sílica ativa (SA), grande parte do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) é transformado em silicato de cálcio hidratado (C-S-H), enquanto a parte de $Ca(OH)_2$ remanescente tende a formar cristais (em placas) menores se comparados àqueles presentes na pasta de cimento puro,

³² Leia mais sobre essa questão: L. R. Roberts (ROBERTS, 1989); F. Sybertz (SYBERTZ, 1989); M. Saito & M. Kawamara (SAITO. & KAWAMARA, 1989); S. S. Beedle, G. L. Groves & S. A. Rodger (BEEDLE, GROVES, & RODGER, 1989); H. Uchikawa (UCHIKAWA, 1988); LAFARGE CEMENT COMPANY, 1997; N. Tenoutasse & A. M. Marion (TENOUTASSE, & MARION, 1986).

conforme D. P. Bentz & P. E. Stutzman (op. cit., 1998) A. Bentur (op. cit., 1991).

De acordo com Epaminondas Amaral Filho (op. cit., 1989) e a Associação Brasileira dos Produtores de Ferroligas (ABRAFE, 1989), no Brasil, a sílica ativa começou a ser coletada no ano de 1989 e apresentavam características adequadas de qualidade quanto a composição química e características físicas. Nessa época, das 17 usinas que produziam silício metálico e ferro-silício, 75% delas filiadas à Associação Brasileira dos Produtores de Ferroligas (ABRAFE), apenas duas, no Pará e em São Paulo, possuíam filtros instalados para a coleta dessas partículas.

3.2.2. Composição química

Em termos de composição química a sílica ativa é quase pura, pois as suas partículas em geral possuem altos teores de sílica amorfa na presença de pequenas quantidades de alumina, ferro, cálcio, álcalis, carbono, entre outros. Entretanto, dependendo do tipo de liga ou do metal que é produzido, a composição química da sílica ativa pode apresentar os seguintes teores: metal silício 94% a 98% (de SiO_2); metal ferro-silício 90%, de 90% a 96% (de SiO_2); liga ferro-silício 75%, de 86% a 90% (de SiO_2). Em média, pode considerar que esses teores variam de 85% a 98%.

O maior grau de pureza está intimamente ligado à origem da matéria prima, ou seja, a sílica mais pura é aquela proveniente da produção de ligas silício metálico, cujo fim é a aplicação na fabricação de refratários. A produção de ligas como ferro silício ou ferro magnésio silício dão origens a sílicas ativas mais baratas e geralmente empregadas nos concretos. A composição química da sílica ativa, portanto, varia em função do tipo de fábrica de produção (isto é, silício ou ferro-silício), da origem do material e do método de operação da fabricação, etc.

Apesar de a sílica ativa apresentar um efeito pozolânico muito mais intenso em certos casos (por exemplo, do que a escória, a cinza volante, a cinza vulcânica), ela pode apresentar variações significativas na sua composição química e na finura, sendo necessário levar em consideração vários fatores com respeito ao seu uso. Por outro lado, conforme F. Papworth (PAPWORTH, 1997), também existe uma expectativa um tanto quanto incorreta acerca do desempenho da sílica ativa baseado na sua composição química.

A seguir são apresentados os elementos presentes na composição química da

sílica.

3.2.2.1. Carbono

O carbono presente na sílica ativa pode ser proveniente:

- do carvão vegetal, do carvão mineral e lasca de madeira que alimenta o forno;
- dos eletrodos de carbono que são consumidos no forno, liberando grafite;

A distribuição do tamanho das partículas de carbono na sílica ativa varia bastante, sendo esta dependente do tipo, da natureza e da granulometria da matéria-prima.

O carbono presente na sílica ativa interfere predominantemente na sua cor, que pode variar de branco acinzentado a cinza escuro, além de ocasionar maior incorporação de ar. Como o carbono é muito fino, ele apresenta uma alta área específica e, portanto, quanto maior sua presença, maior o escurecimento da sílica ativa. O tamanho da partícula de carbono em diferentes tipos de sílica ativa pode variar de cerca de $0,2\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$. Isso pode acarretar uma diferença de cor de até 10.000 vezes para diversos tipos de sílica ativa com o mesmo teor de carbono. Aumentando o teor de 1,5% de carbono para 5% a sílica ativa escurecerá cerca de 4 vezes, assumindo a mesma distribuição de tamanho das partículas. Dependendo da quantidade de carbono presente na sílica, este pode provocar sérios problemas principalmente nas reações entre a sílica ativa e os aditivos.

Quanto à incorporação de ar, é um aspecto importante em que se considera a necessidade de resistência à ação gelo-degelo. Por outro lado, a incorporação de ar não é apreciável quando os poros estão conectados em algumas aplicações do concreto de alto desempenho. Nesse caso faz-se necessária uma matriz com o mínimo de vazio possível. Um grande teor de carbono, nesta situação, não tem nenhum significado. Em contrapartida, se o parâmetro alta resistência necessita ser evidenciado, esse fator poderá ser prejudicial independentemente das características dos poros.

Pelas razões que expusemos a cor da sílica ativa é muitas vezes usada como um indicador inicial da provável presença de carbono em maior ou menor percentagem. A sílica ativa, em geral, contém um teor de carbono variando de 1,5% a cerca de 6%.

3.2.2.2. Dióxido de silício SiO_2

O dióxido de silício (SiO_2) é um material amorfo composto de partículas de vidro resultante da rápida oxidação e condensação de um gás de SiO com óxidos quando entra em contato com o ar na parte fria do forno. É o principal componente presente na sílica, e é quem determina sua reatividade, em função do seu teor e de seu grau de pureza.

A quantidade de sílica amorfa na sílica é (ou deveria ser), em geral, cerca de 90% ou superior a esse percentual. Embora uma quantidade menor (abaixo de 85%) possa ser aceitável, costuma-se alertar para o fato de que o aumento de material que não seja sílica amorfa (SiO_2) é preocupante, pois começa a afetar o desempenho do material como um todo.

Vários países adotam como teor mínimo de SiO_2 , o teor mínimo de 85%. Essa percentagem mínima de 85% de SiO_2 é um teor arbitrado. Entretanto, muitos projetos especificam um teor mínimo de 90% para a SiO_2 .

O elevado teor de dióxido de silício é a característica que comanda a natureza superpozolânica da sílica ativa.

3.2.2.3. Ferro

Este mineral é normalmente medido como Fe_2O_3 apesar de estar presente como Fe. Em alguns casos em que a sílica ativa apresenta-se com altos teores de Fe_2O_3 (3%), puderam ser observados alguns problemas, tal como uma reação ininterrupta causando um grande volume de vazios no concreto quando partículas de ferro estavam presentes.

3.2.2.4. Álcalis

O teor de álcalis presente na sílica ativa varia em função da matéria-prima utilizada na sua produção. Em alguns códigos de obras ou normas de vários países não se limitam os teores de álcalis, sendo o seu limite total considerado apenas quando da produção do concreto. Já em alguns países, a quantidade total de álcalis no concreto é limitado a 3kg/m^3 para prevenir o ataque por reação álcali-silicato, também chamada reação "álcali-agregado".

Existe pouca informação quanto aos aspectos da microestrutura e aspectos

mineralógicos da sílica ativa em concretos propensos à reação álcali-agregado. Contudo alguns aspectos da química e hidratação de cimentos Portland compostos com sílica ativa têm sido relatados⁸.

3.2.3. Propriedades físicas da sílica ativa

Assim como as características químicas, as propriedades físicas também são de importância fundamental para que se tenha um bom desempenho do material como uma superpozolana. No que se refere às características físicas, os efeitos benéficos estão associados à área específica e à granulometria da sílica empregada, além da sua sinergia com outros aditivos. Quanto maior a área específica e menor a granulometria, maior a eficiência da ação da sílica. Se a sílica amorfa for uniformemente misturada ao cimento, obtém-se o melhor desempenho das propriedades dos concretos produzidos com essa combinação. Por outro lado, como relatam Isac J. Silva, Jefferson B. L. Liborio, Milton F. de Souza, et al (SILVA, LIBORIO, SOUZA, et al, 1998), quando as partículas de sílica estão agregadas, a sua eficiência diminui.

3.2.3.1. Finura

A sílica ativa é um material extremamente fino, cujo tamanho das partículas apresenta um valor médio de cerca de $0,15\mu\text{m}$, com uma variação de $0,01\mu\text{m}$ a $1\mu\text{m}$.

Essa grande variação dificulta uma medição precisa dos grãos de sílica. Apesar disso, as partículas de sílica ativa apresentam diâmetros médios de cerca de 50 a 100 vezes mais finos que os diâmetros médios das partículas de cimento Portland. No entanto, novas sílicas têm sido produzidas na EESC-USP, alcançando resultados em que a relação entre diâmetros tende a ser muito maior. As partículas de sílica ativa, no entanto, geralmente estão aglomeradas, formando flocos muito porosos. Os flocos produzidos pela aglomeração das partículas são provocados por forças de van der Waals, aglomerados esses que variam de tamanho. O processo industrial capaz de produzir sílica amorfa de elevada área específica passa pela reação do gás SiO (monóxido de silício) com o oxigênio. Nesse caso as partículas formadas, além de possuírem tamanho muito pequeno, não sofrem processo de agregação.

⁸ veja-se mais sobre o assunto: L. Hjorth (HJORTH, 1982); H. Chang-yi & R. F. Feldman (CHANG-YI & FELDMAN, 1985).

Entretanto, quando as partículas estão agregadas formando flocos ou grumos, a granulometria pode ser reduzida submetendo-se uma suspensão dessa sílica ao ultra-som de alta potência. Um fato importante de nota é que a desagregação dos grumos formados pelas partículas do pó depende da energia aplicada do ultra-som. Nas Figuras 5 e 6 apresentam-se as distribuições de partículas de três tipos de sílica ativa com e sem a ação de ultra-som, respectivamente. Na Figura 5 pode se observar que a distribuição granulométrica apresenta uma média muito alta do tamanho das partículas de sílica e estas estão concentrada numa faixa de $10\mu\text{m}$ a $1000\mu\text{m}$, o que caracteriza a agregação das partículas em flocos. Ao ser submetido à ação do ultra som, esses flocos ou “grumos” se desfazem, permitindo se ter a real distribuição granulométrica das partículas, como mostra se observa na Figura 6.

Por outro lado, quanto menor for a concentração dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos na sílica, maior será a área específica final e mais fracas serão as ligações entre as partículas que compõem o floco de sílica.

Um método muito utilizado para a determinação dos tamanhos das partículas é o granulometria a *laser*, cujo resultado não é da partícula (ou grão) individualizada, mas sim uma média total da amostra. Ao apresentarem partículas muito finas a sílica ativa ajuda a promover um melhor empacotamento da matriz, preenchendo os vazios o que caracteriza o efeito filer.

O efeito filer é muito evidenciado quando a sílica é utilizada em produtos à base de cimento Portland, visto que as partículas dessa sílica ativa são cerca de 100 vezes menores que os grãos de cimento sendo, portanto, facilmente introduzidos dentro dos espaços entre os grãos de cimento, reduzindo os espaços disponíveis, os quais, de outra maneira, seriam ocupados pela água. As partículas de sílica atuam, ainda, como pontos de nucleação dos produtos de hidratação, além de ocupar também os vazios entre os grãos de cimento e os agregados.

Como resultado da presença de partículas de sílica ativa na pasta, argamassa ou concreto, tem-se um grande aumento da compacidade, provocando os seguintes efeitos: a) torna a mistura muito mais densa; b) reduz a velocidade do fluxo interno de líquido na pasta; c) aumenta a coesão interna, o número de sítios de nucleação e a ligação dos grãos de cimento e das partículas de sílica ativa com os produtos de reação.

Figura 5 – Distribuição de tamanho de partícula de sílica ativa sem utilização de ultra-som para separar os grumos formados pelas partículas.

PAPWORTH, F., 1997.

Figura 6 – Distribuição de tamanho de partícula de sílica ativa após sonificação através de ultra-som para separar os grumos formados pelas partículas

PAPWORTH, F., 1997.

3.2.3.2. Área específica

Os grãos da sílica ativa são de diâmetros extremamente pequenos, conferindo ao material uma área específica elevada. A ordem de grandeza, por sua vez, varia de acordo com o processo de medida utilizado.

Para a determinação da área específica, o método BET é atualmente o mais

utilizado, pois se trata de um pó muito fino. A área específica medida pelo método BET mede a quantidade de uma camada simples de nitrogênio adsorvida pela superfície da sílica ativa. O nitrogênio penetra o aglomerante e produz um resultado confiável, independente da extensão de aglomeração das partículas. Essa técnica calcula, ainda, a área superficial da sílica ativa (ou qualquer pó ensaiado), que geralmente é muito alta - acima de $13\text{m}^2/\text{g}$ até cerca de $30\text{m}^2/\text{g}$ (sílicas convencionais).

J. Silva, J. B. L. Liborio, M. F. Souza, *et al.*, (op. cit.), relataram a produção de sílica ativa extraída da casca de arroz cujas análises de BET apresentaram áreas específicas entre $100\text{m}^2/\text{g}$ e $450\text{m}^2/\text{g}$, indicando como promissoras as pesquisas em concreto de elevado desempenho, além de outras aplicações em áreas diversas da Engenharia Civil e setores industriais, mormente diante das estatísticas do Ministério da Ciência e Tecnologia, 1995. Da mesma forma, C. Real, M. D. Alcalá e J. M. Criado (REAL, ALCALÁ & CRIADO, 1996) reportaram para sílica ativa da casca de arroz valores de área específica de $\text{AE} = 260\text{m}^2/\text{g}$.

3.2.3.3. Massa Unitária

A sílica ativa apresenta uma massa unitária muito baixa, situando-se, de uma forma geral, entre $200\text{kg}/\text{m}^3$ e $700\text{kg}/\text{m}^3$, como mostra a Tabela 3.

Massa Unitária kg/m^3	Aparência	Classificação	Local de produção		
			Austrália	África do Sul	Noruega
> 300	Entre gás e líquido	sílica ativa pura	sim	sim	sim
> 400	Pulverulento	não densificada	sim	não	não
> 500	grânulos muito fino	parcialmente densificada	não	não	não
500-700	grânulos finos	densificada	sim	sim	sim

Tabela 2 - Massa unitária de sílica ativa.

PAPWORTH, F., 1997.

A baixa massa unitária associada à pequena dimensão das partículas de sílica ativa faz com que o material apresente problemas de manuseio e transporte, tornando-o, de certa forma, caro e, por isso, merecendo estudos que permitam viabilizar esses procedimentos.

3.2.3.4. Massa específica

A massa específica média da sílica ativa situa-se entre 2.150 kg/m³ e 2.650 kg/m³.

3.2.4. Eficiência da sílica ativa

O efeito da sílica ativa no desenvolvimento da resistência à compressão da pasta, argamassa ou concreto pode ser expressa pelo fator de eficiência K e pelo fator de substituição do cimento⁹.

A eficiência da sílica ativa se verifica em função da quantidade de partes de cimento Portland que pode ser substituído por uma parte de sílica ativa, mantendo-se as propriedades estudadas. Alguns autores chegam a mencionar valores de eficiência que variam de 1,5 a 4 vezes¹⁰.

K. E. Loland & T. Hustad (LOLAND e HUSTAD, 1981) definiram o termo *fator eficiência* baseando-se na suposição de que existe uma relação entre o parâmetro de qualidade do concreto e a relação água/cimento, propondo a seguinte equação para concretos com e sem adição de sílica ativa para a mesma quantidade de água:

$$\left(\frac{a}{c}\right)_r = \left(\frac{a}{c + KS}\right)_s$$

onde,

$a \rightarrow$ massa da água em kg,

$c \rightarrow$ massa do cimento em kg,

$S \rightarrow$ massa de sílica ativa em kg,

$K \rightarrow$ fator de eficiência da sílica ativa no concreto,

r e $s \rightarrow$ índices relativos a concreto de referência (sem sílica) e com sílica ativa

A quantidade de cimento reduzido em um dado concreto em função da sua substituição pela sílica ativa pode ser expressa pela seguinte expressão:

⁹ Veja-se mais sobre essa questão: D. Tachibana, M Imai, N. Yamazaki, T. Kawai, Y. Inada, (idem, ibidem); G. Ridout, (idem, ibidem), M. F. Moraes (MORAES, 1990), FIP-CEB, (idem, ibidem).

¹⁰ Leia mais: M. Maage (MAAGE, 1989); B. B. Sabir (SABIR, 1995); Construção Hoje, 1990; Cimento e Concreto, 1987; Jornal do Brasil, 1990.

$$\Delta C = \frac{S}{K}$$

$\Delta C \rightarrow$ redução de parte da massa de cimento ou diferença de massa de cimento do concreto de referência “r” e com sílica ativa “s” em kg;

S $\rightarrow$ massa de sílica ativa em kg;

K $\rightarrow$ fator de eficiência.

Por outro lado, E. Sellevold & F. Radjy (SELEVOLD & RADJY, 1983) definem como fator substituição do cimento a diferença nos conteúdos de cimento necessários para produzir concretos com e sem sílica ativa, mantendo-se as mesmas resistências e abatimentos e sendo dividida pela quantidade de sílica ativa utilizada é chamado de fator de substituição. Tal fator deve levar em conta as diferentes quantidades de água necessárias para a produção dos tipos de concreto e cujo valor depende, ainda, do tipo e dosagem de aditivo superplastificante.

Essa eficiência varia muito em relação à qualidade da sílica ativa utilizada, a qual depende da composição química que, por sua vez, é influenciada conforme o tipo de liga ou metal produzido.

Ao se trabalhar com um material, cujas características comerciais confirme-lhe uma área específica de 20000m²/kg, o usuário confia nessa informação e a utiliza como tal. Ao ser ensaiado, porém, nota-se que a área real específica do material era somente de 13000 m²/kg. Nesse sentido, obviamente, não se notarão grandes desempenhos no que se refere à melhoria da resistência do concreto, portanto, não apresentando nenhuma eficiência em relação ao cimento no que se refere ao ganho de resistência mecânica, conforme relatado por Isac J. Silva Jefferson B. L. Liborio, Aluísio B. Melo e C. K. Amaral (op. cit., 1997). Por outro lado, Aluísio B. Melo, Jefferson B. L. Liborio e Isac J. Silva (MELO, LIBORIO & SILVA, 1999), apresentaram uma nova maneira de avaliação da contribuição na resistência mecânica da sílica ativa e escória de alto forno, procedimento esse que se mostrou adequado.

Ensaio realizados por Geraldo C. Isaia (ISAIA, 1995), mostram que a eficiência da sílica ativa, denominada de *índice de resistência*- (ou seja, a relação entre a resistência do traço de concreto com sílica ativa e a do traço de concreto sem sílica - referência - para igual relação água/aglomerante), é muito tênue, apesar de apresentar resistência acima da referência para teores 10% de sílica ativa. Para teores mais elevados de sílica ativa (15% a 20% SA), as tendências mantiveram-se as mesmas: em

um nível mais alto, cerca de 1,3 a 1,4. Ou seja, mesmo com grandes teores, a eficiência da sílica ativa não foi tão promissora no que se refere à resistência à compressão.

As discussões nos tópicos precedentes, finalmente, mostraram que as propriedades dos concretos são fortemente afetadas quando os mesmos são produzidos com sílicas ativas de baixa qualidade. Apenas a variação na área específica já denota uma grande variabilidade nas propriedades físicas e, por analogia, pode se dizer que as características químicas dessas sílicas não são as mesmas, situação essa que trará problemas na sua atuação como superpozolana junto ao cimento, tanto no comportamento como filler quanto na reação com o Ca(OH)_2 .

3.3. Aditivos

Apresentamos, a seguir, uma breve descrição das definições dos aditivos, direcionando a abordagem para as características do aditivo superplastificante (SP), visto que é esse o tipo empregado nesta pesquisa.

3.3.1. Apresentação

Os aditivos são produtos empregados para modificar as propriedades dos concretos ou argamassas, proporcionando-lhes uma elaboração mais adequada a determinadas aplicações e manuseio.

Distinguem-se pela ação principal em três grupos: ação física, ação química e ação físico-química. Além disso, as substâncias ativas das formulações dos aditivos podem ser orgânicas ou inorgânicas, distribuídas num veículo líquido, pastoso ou sólido. Essas substâncias pertencem aos seguintes grupos:

- sais minerais;
- sais ácidos orgânicos;
- resinas;
- tensoativos, dispersores, umectantes, emulsionantes orgânicos, naturais ou sintéticos.

De acordo com o ACI (op cit., 1985) e J. M. Scanton (SCANTON, 1992), as finalidades importantes para as quais os aditivos são empregados nos concretos e argamassas, dentre outras, são:

- aumento da trabalhabilidade sem aumento do consumo de água,

- redução do consumo de água, mantendo-se a mesma trabalhabilidade promovendo maiores resistências mecânicas;
- redução da água e do cimento, na mesma proporção, mantendo-se a mesma trabalhabilidade e as mesmas resistências;
- aumento das resistências iniciais;
- retardação ou aceleração do tempo de início de pega;
- redução da exsudação;
- redução da segregação;
- aumento da bombeabilidade do concreto;
- redução da segregação, a baixas viscosidades ou pelo lançamento a grandes alturas;
- redução da taxa de perda de abatimento;
- penetração do concreto em estruturas densamente armadas;
- correção da deficiência de finos do aglomerante e dos inertes;
- possibilidade de concretagem em temperaturas elevadas.

Os aditivos também podem modificar as propriedades dos concretos e argamassas no estado endurecido através de:

- aumento da durabilidade frente à ação físico-química;
- controle da expansão causada pela reação álcali/agregado;
- redução do coeficiente de permeabilidade;
- anulação da retração ou leve expansão;
- retardação ou redução da taxa de evolução do calor de hidratação durante o período inicial de endurecimento;
- aceleração da taxa de desenvolvimento de resistência a pequenas idades;
- aumento da resistência (compressão, tração, ou flexão);
- aumento da aderência do concreto ao aço no caso de concreto armado;
- aumento da aderência entre o concreto velho e o concreto novo;
- melhor aspecto e acabamento;
- ausência de trincas ou fissuras;
- melhoria na resistência ao impacto e na resistência à abrasão;
- inibição da corrosão do aço no interior do concreto.

Scanton (op. cit., 1994) relata ainda que os aditivos, de forma geral, tendem a

proporcionar somente benefícios ao concreto, favorecendo ainda mais o seu emprego; porém, não se conhecendo as suas propriedades e ações, pode ocorrer uma incompatibilidade entre o aditivo e o cimento utilizado, gerando, dentre outras, as seguintes ações danosas aos concretos:

- rápida perda de abatimento, resultando em baixa coesão, porosidade e, geralmente, concretos pouco trabalháveis;
- aumento drástico da quantidade de ar incorporado ao concreto, resultando na redução da sua resistência;
- aumento da exsudação;
- falsa pega do concreto, principalmente se esse é fornecido em equipamento que não possui agitador;
- não ocorrência da redução da quantidade de água prevista, resultando num concreto com grande quantidade de água e com baixa resistência e durabilidade;
- a ação como retardador previsto pode não ocorrer, gerando sérios problemas de moldagem, adensamento e acabamento;
- a ação como acelerador pode não ocorrer, gerando problemas de acabamento e de resistência à pequena idade;
- superfícies apresentando pulverulência devido ao retardamento da secagem do interior da massa em relação à superfície.

V. M. Malhotra (MALHOTRA, 1979) por sua vez diz que o desempenho de muitos aditivos é influenciado fortemente pelas características do cimento, dos agregados e suas relativas proporções, bem como pela temperatura, umidade e condições de cura.

Os aditivos são classificados pela sua função principal embora devam ser mencionadas também suas funções secundárias, as quais, muitas vezes, são desejáveis. Na classificação, podem ser considerados aditivos aqueles produtos adicionados ao cimento em doses de até 5%. No Brasil, a *NBR 11768 (EB -1763/1992) aditivos para concreto de cimento Portland* engloba todos os aditivos e apresenta a seguinte classificação:

Tipo P: plastificantes; Tipo R: retardador; Tipo A: acelerador; Tipo PR: plastificante retardador; Tipo PA: plastificante acelerador; Tipo IAR: incorporador de ar; Tipo SP: superplastificantes; Tipo SPR: superplastificantes retardador; Tipo SPA:

superplastificante acelerador.

A *NBR 10908 (MB - 2645/1986) aditivos para argamassa e concreto - ensaios de uniformidade* prescreve métodos para determinação do pH, do teor de sólidos, massa específica e teor de cloretos, os quais devem orientar o usuário na verificação da uniformidade de aditivos de um lote ou de diferentes lotes de uma mesma procedência. A *NBR 11768 (EB - 1763/1992)* estabelece que as propriedades do concreto com aditivo em exame devem ser analisadas comparativamente ao concreto de referência (sem aditivo) quanto aos seguintes requisitos: redução de água, tempo de pega, exsudação, resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral ou tração na flexão e variação de comprimento. Esses ensaios são realizados de acordo com a norma *NBR 2317 (NB - 1401/1992) - Verificação de desempenho de aditivos para concreto*.

3.3.2. Superplastificante

Os aditivos superplastificantes (tipo - SP) que modificam as propriedades reológicas das pastas, argamassas e concretos, no estado fresco, têm como função principal a alta eficiência na redução da água de amassamento. No entanto, como já foram citadas, há funções secundárias normalmente presentes. Quanto à utilização de aditivos superplastificantes em concretos e a sua interação com esses, são fatores que vêm sendo extensamente pesquisados e divulgados por pesquisadores da área¹¹.

Os mais importantes tipos de aditivos superplastificantes comercialmente disponíveis são os lignosulfonados modificados, resinas de naftaleno-formaldeído sulfonado e resina de melamina-formaldeído sulfonada¹². Outros polímeros (poliacrilatos e poliestireno sulfonado, por exemplo) também podem apresentar propriedades de redução de água e fluidificação do concreto, podendo ser usados como superplastificantes.

H. R. E. Bucher (BUCHER, 1988) descreve que, dentre os princípios ativos mais

¹¹ Ler mais sobre essa questão: Malhotra, (op. cit., 1981); M. R. Rixon (RIXON, 1978); Mario Collepardi, M Corradi & M. Valente (COLLEPARDI, CORRADI, VALENTE, 1979).

¹² Veja-se mais: Chemical Admixtures For Concrete (ACI212, 1993); S. M. Lahalhi, M. Absi-Halabi & M. Ali Ali (LAHALIH, ABSI-HALABI, & ALI, 1988); V. S. Ramachandran (RAMACHANDRAN, 1993).

eficientes como matérias-primas para fabricar os superplastificantes comerciais disponíveis ao usuário, podem ser citados os seguintes:

- *lignosulfonados* beneficiados mediante fermentação em dois estágios. Esse procedimento tem o intuito de eliminar todos os açúcares e outros carboidratos e eventual fracionamento para aumentar a massa molecular média. Os lignosulfonados beneficiados geralmente incorporam ar e retardam com diversas intensidades a pega do cimento;
- *condensado formaldeídico do ácido naftalenosulfônico (NSF)*, que é uma substância sintética (ou resina) obtida da polimerização do ácido naftalenosulfônico com formaldeído. O grau da polimerização "n", ou número de elementos iguais que formam uma molécula, determina a viscosidade da substância e a maneira como ela é adsorvida na superfície das partículas de cimento. Estima-se que para obter os melhores efeitos redutores de água o grau da polimerização "n" deve flutuar entre 6 e 10. Essa resina não incorpora ar nem altera significativamente o tempo de pega do cimento; e
- *condensado formaldeídico de melamina sulfonada (MSF)*, que é a substância obtida por síntese a partir da melamina sulfonada e polimerizada com formaldeído. Em relação ao cimento ela apresenta características semelhantes aos da substância descrita anteriormente. A melamina sulfonada formaldeídica pode apresentar uma ligeira tendência a retardar a pega do cimento e, eventualmente, incorpora pequena quantidade de ar.

De acordo com o autor, as características específicas dos superplastificantes são as seguintes:

- aditivos que modificam as propriedades reológicas no estado fresco;
- cumprem principalmente a função principal de redutor de água de alta eficiência;
- as funções secundárias ou acessórias que normalmente acompanham estes tipos de aditivos são:
 - incorporação de ar,
 - aceleração de pega,
 - aceleração do endurecimento,
 - retardamento de pega com eventual redução da resistência mecânica.

Como todos os aditivos químicos, os superplastificantes apresentam, além da função ou ação principal, funções secundárias e efeitos colaterais indesejáveis que

podem ser os mais diversos dependendo dos casos e circunstâncias em particular. Daí o seu desempenho apresentar uma certa semelhança com os medicamentos. Conseqüentemente, a aplicação de superplastificantes requer um conhecimento técnico mais aprofundado sobre as suas capacidades e limitações, especialmente quando se trata de uma utilização em concretos de alto desempenho ou nos casos em que há uma utilização expressiva desse produto.

Os superplastificantes disponíveis comercialmente são usualmente fornecidos com dados de análises químicas exigidos para os cálculos das dosagens (percentagem em massa de material ativo (ou sólido) para uma dada solução, ou percentagem em massa de líquido para um sólido). Os dados fornecidos também visam a garantir a sua aplicação específica por meio de exigência aprovada (tipo de sal, valor do pH, sulfato, cloro e quantidade de formaldeído). Embora esses dados sejam essenciais e constituam o primeiro passo dos conhecimentos necessários para possibilitar a utilização apropriada dos superplastificantes, eles não fornecem nenhum indício do desempenho do produto, conforme frisam P.-C. Aïtcin, C. Jolicoeur & J. G. Macgregor (AÏTCIN, JOLICOEUR & MACGREGOR, 1994). Finalmente, outro dado que também deve ser usualmente fornecido pelo produtor é a viscosidade do superplastificante. Tal fator pode refletir a variação da massa molecular do polímero, uma propriedade muito importante, pois influencia fortemente o desempenho do produto.

Como os superplastificantes são conhecidos industrialmente sob uma ampla variedade de denominações, esse fato não significa que todos eles sejam equivalentes, nem do ponto de vista dos parâmetros químicos, tampouco no que se refere às propriedades funcionais.

3.3.2.1. Ação e efeito do aditivo superplastificante

Para se entender melhor o comportamento dos aditivos SP, em especial os de ação química, faz-se necessário adentrar na química do cimento Portland quando em contato com a água.

Conforme relatam RIXOM & MAILVANGANAM¹³, as partículas de cimento

¹³ Ler mais: RIXOM, M. R. & MAILVANGANAM, N. P., 1994 *apud* - P.-C. Aïtcin, C. Jolicoeur & J. G. Macgregor (op. cit.).

Portland têm uma forte tendência para flocular quando misturado com água. Essa tendência, de acordo com C. Legrand & E. Wirqvin (LEGRAND & WIRQVIN, 1992), é resultado de vários tipos de interações: forças de Van der Waals entre partículas, forças eletrostáticas entre posições de sítios com cargas opostas e forte interação (ou ligação) envolvendo moléculas de águas ou hidratados. P.-C. Aïtcin, C. Jolicoeur & J. G. Macgregor (op. cit.), afirmam, então, que o processo de floculação do cimento induz à formação de uma rede aberta de canais entre as partículas. Essa rede de vazios pode aprisionar parte da água e, por essa razão, fica indisponível para hidratação da superfície das partículas de cimento e para a fluidificação da mistura.

Estes efeitos resultam num enrijecimento (ou aumento da viscosidade aparente) do sistema cimentício. Para conseguir uma distribuição homogênea da água e um ótimo contato água/cimento, as partículas de cimento devem: 1) estar propriamente defloculadas; e 2) ser conservadas em um alto estado de dispersão.

A opinião corrente sobre a maneira de atuar dos aditivos redutores de água é controversa. Antigamente eram-lhe atribuídas apenas propriedades tensoativas que reduzem a tensão superficial da água sobre uma superfície e, desta maneira, conseguem que a mesma massa de água "molhe mais" os grãos de cimentos em relação à água pura. Com o avanço do conhecimento sabe-se que mediante a possibilidade de medição das cargas elétricas superficiais geradas na interface sólido/líquido, é possível concluir que a ação fundamental do aditivo é defloculante ou dispersante. De qualquer forma, admite-se que no comportamento do SP há uma contribuição que consiste de propriedades tensoativas. Portanto, quando adsorvido pelas partículas de cimento, o tensoativo confere uma forte carga negativa, a qual auxilia numa redução considerável da tensão superficial da água circundante e aumenta acentuadamente a fluidez do sistema.

Em geral, a redução de água no intervalo de 20% a 25% pode ser frequentemente conseguida no concreto de referência, sem redução da trabalhabilidade. O aumento das propriedades mecânicas (resistência à compressão e à flexão) é geralmente proporcional à diminuição na relação água/cimento. Mehta & Monteiro (op. cit.), afirmam que, frequentemente, devido a uma velocidade maior na hidratação do cimento em um sistema bem disperso, os concretos contendo superplastificante apresentam resistência a 1, 3 e 7 dias em níveis até maiores do que os concretos de referência com a mesma relação água/cimento.

P. Gu, P. Xie, J. J. Beaudoin & C. Jolicoeur (GU, XIE, BEAUDOIN, et al, 1994),

realizaram um estudo verificando a influência de 3 tipos superplastificantes (SP): sódio poli-naftaleno sulfonado (NaPNS), cálcio poli-naftaleno sulfonado (CaPNS) e sódio poli-melamina sulfonado (NaPMS), na hidratação do cimento Portland e desenvolvimento da microestrutura das pastas. Como resultado, constataram que:

- as amostras contendo superplastificante têm uma maior porosidade do que as pastas-controle;
- a diferença na porosidade é maior para as primeiras idades de hidratação, diminuindo para idades maiores (28 dias);
- o incremento na porosidade *versus* curvas do tamanho dos poros também indica que as pastas contendo superplastificante têm tamanhos maiores dos poros ($0.06\mu\text{m}$ - $0.1\mu\text{m}$) do que a pasta-controle ($0.05\mu\text{m}$) para 1 dia de hidratação. Essa diferença, no entanto, é menor para 28 dias de hidratação.

Em síntese, os parâmetros microestruturais e químicos medidos por esses autores indicam que altas dosagens de superplastificante (SP) não apenas têm um efeito significativo no processo de hidratação nas primeiras idades, mas também no desenvolvimento da microestrutura para as idades mais avançadas, isto é, os efeitos retardadores associados ao SP para idades iniciais ainda são percebidos a 28 dias. Para mesma relação a/c, a microestrutura das pastas contendo superplastificante desenvolve-se a uma taxa muito menor do que as pastas de controle (sem superplastificante).

Tem-se a concepção de que, a influência dos SPs na hidratação das partículas de cimento é causada por vários efeitos:

- a adsorção de moléculas de SP atrapalham a difusão da água e dos íons de cálcio na interface cimento/solução;
- a complexa ação do Ca^{++} dos SP polímeros inibe a nucleação e precipitação dos produtos que contêm cálcio;
- a forte ação dispersante desses polímeros alteram a cinética de crescimento e morfologia dos produtos hidratados.

Diante disso, sugere-se que haja uma forte adsorção das moléculas de SP em todas as partículas de cimento, mas, preferencialmente, nas fases mais reativas de C_3A . A reação $\text{SO}_4/\text{C}_3\text{A}$ que conduz a produtos em forma de agulhas (AFt) é então retardada e os produtos da reação são menores, com partículas em forma cúbica. Tem sido mostrado também, que o SP pode retardar a hidratação das fases C_2S e C_3S . O efeito

observado é mais fraco do que com C_3A , mas provavelmente resulta de um efeito similar do SP na nucleação e comportamento de crescimento dos produtos hidratados, conforme P. Gu, P. Xie, J. J. Beaudoin & C Jolicouer (op. cit.). V. S. Ramachandran (RAMACHANDRAN, 1985), discutindo as características da adsorção do SP às partículas de cimento, diz que os aditivos podem estar num estado livre ou adsorvido quando eles são misturados com cimentos, levando em conta diferentes períodos de hidratação. A adsorção de SP no C_3A ocorre em grande quantidade dentro de poucos segundos. O aluminato hexagonal adsorve irreversivelmente grandes quantidades de formaldeído-melamina-sulfonada (MSF) e o retardamento na conversão da forma hexagonal para forma cúbica no sistema C_3A-H_2O - MSF pode ser explicado pela formação de complexos entre MSF e C_3A hidratando.

Experimentos com C_3S mostram que, nas primeiras horas, uma pequena quantidade de adsorção ocorre na superfície. O progresso da adsorção após 5 horas é devido ao aumento da dispersão e hidratação. A quantidade de adsorção de SP no cimento pode ser relacionada à trabalhabilidade. COLLEPARDI et al¹⁴ encontraram valores do “minislump”^a que aumentam quando a quantidade de adsorção se eleva. Eles verificaram que 1,5% de sulfonado-naftaleno-formaldeído (SNF) adsorvido corresponde ao máximo de “minislump” (veja-se Figura 7).

Figura 7 - Dependência do abatimento na adsorção de SNF em pastas de cimento.

RAMACHANDRAN, 1985.

¹⁴ COLLEPARDI et al, 1985 – *apud* V. S Ramachandran (op. cit.)

^a Mini-abatimento – ensaio medido em pasta com dispositivo que tem a forma de tronco de cone apresentando base superior de 2cm, base inferior de 4cm e altura de 6cm.

Os superplastificantes aumentam consideravelmente a eficiência da água na dosagem do concreto. A redução da água disponível, por sua vez, é geralmente usada em um dos três modos:

- para aumentar a trabalhabilidade, sem acrescentar mais água;
- para produzir maiores resistências, para uma dada trabalhabilidade;
- para planejar dosagens de concretos de baixa relação a/c, por razões de durabilidade.

A expectativa que se tem com o uso de superplastificantes é obter alta trabalhabilidade com menor quantidade de água, permitindo, assim, mais flexibilidade nas relações a/c e, portanto, um potencial para maiores resistências. De acordo com R. J. Detwiler, A. C. Fapohunda & J. Natale (DETWILER; FAPOHUNDA & NATALE, 1994), o uso de SP para obter menores relações a/c pode ser mais benéfico no alcance de alto desempenho às primeiras idades do que uso de aditivos aceleradores.

O uso de superplastificante, com redução do fator água/aglomerante produz uma redução na distância entre as partículas de cimento, o que resulta em uma matriz mais compacta. P-C. Aïtcin, & Adam Neville, (op. cit.), consideram que uma porção significativa das partículas de cimento permanecem sem se hidratar e que, em termos gerais, a resistência do concreto é dependente do total de vazios contidos no concreto, em se considerando que as relações de aderência e coesão entre as partículas são suficientemente fortes. O grau de hidratação do cimento, como tal, não é tão importante e, ainda que não seja este o seu objetivo, essas partículas de cimento não hidratadas tornam-se agregadas.

Conforme sugere Fotio Buchas & Juan Buchas (BUCHAS & BUCHAS, 1995), a reologia dos concretos de alto desempenho é influenciada, por sua vez, por dois fenômenos contrapostos:

1. a velocidade, para a qual os diferentes componentes do cimento fixam as moléculas de água;
2. a velocidade com que as moléculas de SP são fixadas pelos novos compostos que se formam nos primeiros instantes, logo que a água tenha começado a hidratar o cimento.

Nessa discussão, deve-se levar em conta a existência de dois conceitos fundamentais assim definidos:

- reatividade reológica de um cimento: é a rapidez com que as partículas de cimento

consomem a água nos primeiros instantes que seguem à mistura. Sugere-se que uma certa quantidade de moléculas de aditivo são consumidas durante a reação de hidratação;

- compatibilidade cimento/superplastificante: relaciona-se com a quantidade de moléculas de SP consumidas na hidratação.

Isso implica dizer que nem todos os cimentos que cumprem as especificações regulamentares têm o mesmo comportamento reológico com um dado superplastificante quando se trabalha com baixas relações água/cimento. Da mesma forma, nem todos os superplastificantes que cumprem as normas interagem da mesma forma com dado cimento. Portanto, nunca se deve perder de vista o objetivo final da produção de concreto, que é cumprir com os requerimentos do cliente, otimizando os recursos existentes, bem como utilizando os materiais disponíveis na praça. Por sua vez, o rendimento dos aditivos, em especial dos superplastificantes, e na sua forma mais acentuada, quando se emprega o concreto de alto desempenho, está condicionado não só por sua compatibilidade com o cimento, mas também pelas técnicas de mistura e transporte, pela correta dosagem, pela metodologia de incorporação, pelas condições ambientais e por uma total compreensão de todas as vantagens que podem ser obtidos pelo seu uso.

3.4. Agregados

É de fundamental importância eleger ou escolher adequadamente os agregados a serem usados na preparação do concreto de elevado desempenho ou concreto de elevadíssima resistência. Para isso, é necessário conhecer macroscopicamente a forma do agregado, sua estrutura superficial visando sempre melhorar e aumentar a aderência entre o agregado e a pasta de cimento, além de buscar a resistência mecânica adequada para o uso afim.

Mehta & Monteiro (op. cit.), relatam que a fase agregado é predominantemente responsável pela massa unitária, módulo de elasticidade e estabilidade dimensional do concreto. Estas propriedades do concreto dependem, em larga extensão, da densidade e resistência do agregado, as quais, por sua vez, são determinadas mais por características físicas do que por características ^{químicas} da estrutura do agregado. Assim, a composição química ou mineralógica das fases sólidas do agregado são comumente menos

importantes do que as características físicas, tais como o volume, o tamanho, e a distribuição de poros.

Desse modo os agregados devem apresentar propriedades essenciais como:

- forma, textura e dimensões adequadas ao emprego ao qual esse agregado será submetido;
- boa resistência mecânica;
- propriedades térmicas adequadas;
- propriedades químicas adequadas aos tipos de aglomerantes empregados e às ações exteriores; e
- deve ser isento de substâncias prejudiciais.

Esses parâmetros devem ser analisados em qualquer hipótese de utilização na produção do CED, pois podem afetar sensivelmente propriedades do concreto tanto no estado fresco, quanto às propriedades mecânicas, especificamente, no estado endurecido.

W. T. Hester (HESTER, 1989) menciona uma proporção de 55% a 65% de agregados graúdos com relação à massa de concreto de elevado desempenho. Já CANOVAS¹⁵ relata que resultados de resistência à compressão simples mais elevados foram obtidos quando a relação agregado graúdo/agregado miúdo foi de 1,5. J. B. L. Liborio, I. J. Silva, O. P. Ferreira & A. B. Melo (op. cit.), encontraram uma proporção de agregado graúdo/agregado miúdo de 1,55, confirmando os estudos de CANOVAS.

3.4.1. O efeito do tipo de agregados

O efeito de diferentes tipos de agregados na resistência do concreto vem sendo relatado em vários artigos.

S. L. Sarkar & P-C. Aïtcin (SARKAR & AÏTCIN, 1987), conduziram uma pesquisa com doze tipos diferentes de agregados empregados em concretos de alta resistência no Canadá e Estados Unidos e concluíram que a resistência intrínseca do agregado graúdo não é um fator importante se a relação água/aglomerante estiver entre 0,50 e 0,70. Tal disposição não é verdadeira para concretos de altíssima resistência com

¹⁵ CANOVAS, M. F., 1988 – apud Ivan R. Almeida (idem, ibidem).

relação a/c de 0,2 a 0,3. Para esses concretos, o agregado pode ser a parte mais frágil do sistema, isso porque o concreto de elevado desempenho se comporta mais como um compósito, em que a tensão é compartilhada pelos dois componentes: o agregado e pasta de cimento. Portanto, sob essas circunstâncias, a fase agregado pode ser um fator limitante.

Dito isso, o agregado adequado para concretos de elevado desempenho deve ser resistente, sem alterações mineralógicas e com características cristalinas finas, pois agregados com minerais parcialmente modificados, com fissuras intra e intergranular, além da presença de plano de laminação e clivagem, enfraquecem o agregado, afetando a resistência final do concreto.

P-C. Aïtcin & P. K. Mehta (op. cit., 1990) também consideram importante a avaliação da característica do agregado gráudo para a produção do concreto de alto desempenho. Eles mostraram que o módulo de elasticidade e a resistência, do concreto de elevado desempenho, foram significativamente influenciados pelas características mineralógicas do agregado. Da mesma forma, A. Cetin & R. L. Carrasquillo (CETIN & CARRASQUILLO, 1998), comentam que as características mineralógicas dos agregados gráudos, bem como a forma, textura e dureza, apresentam-se como responsáveis pelos desempenhos diferenciados dos concretos de alto desempenho.

Outras questões levantadas por A. Cetin & R. L. Carrasquillo (op. cit.), em seus estudos são que:

- em se aumentando a quantidade do agregado gráudo a uma percentagem acima de 40%, este contribui para reduzir a resistência à compressão do concreto. Assim, os autores sugerem que o teor ideal de agregado gráudo encontra-se entre 36% e 40% por volume de concreto.
- as características mineralógicas do agregado apresentam-se como um importante fator, influenciando as propriedades mecânicas do concreto. Por exemplo: concretos produzidos com agregado de rocha calcária calcítica apresentaram baixo módulo de elasticidade e resistência à flexão, devido ao excesso de calcita presente no agregado, o que torna o calcário calcítico um agregado de composição mineral fraco e de pouca dureza.

Devido ao entrelaçamento mecânico, a textura superficial do agregado gráudo é parcialmente responsável pela ligação entre a matriz pasta e o agregado. Portanto, o agregado proveniente de rocha britada produz aderência superior ao comparado com o

pedregulho ou seixo.

T. P. Chang & N. K. Su (CHANG & SU, 1996) relataram em seus estudos a boa correspondência entre a resistência à compressão do agregado graúdo e sua sanidade. Já M. L. Leming (LEMING, 1990) observou que as propriedades mecânicas variam significativamente dependendo da fonte e do tipo de agregado graúdo. Os seus resultados indicam, ainda, que apenas a relação água/materiais cimentícios não é suficiente para prever a resistência de concretos à alta resistência produzidos com diferença significativa nos agregados e na composição da pasta. Por sua vez, J. Lingard & S. Smeplass (LINGARD & SMEPLASS, 1992) estudaram seis tipos de agregados com diferentes resistências mecânicas, tais como: bauxita de-hidratado, quartzito, quartzo-diorito (agregado de referência), granito, basalto e calcário. Todos os agregados eram britados, exceto o granito. Os autores notaram uma diferença de cerca de 40% na resistência à compressão entre a utilização de um agregado mais resistente para o menos resistente.

Estudo similar foi realizado por G. Giacco, C. Rocco, D. Violini, J. Zappitelli & R. Zerbino (GIACCO, ROCCO, VIOLINI, et al, 1992), em que concretos produzidos com três tipos diferentes de agregados, basalto, granito e calcário, apresentaram resistência à compressão de 92MPa, 80MPa e 62MPa, respectivamente, mantendo-se uma relação água/aglomerante constante e igual a 0,3 mais 2,5% de superplastificante. Nesse estudo os autores concluíram, ainda, que o uso de agregados de maior dureza não necessariamente implicam em menor resistência: a resistência da ligação matriz/agregado ou pasta-agregado torna-se mais importante na resistência à flexão do que na resistência à compressão. Os estudos também apontaram que a influência das características do agregado graúdo na resistência à compressão aumenta para o CED.

Segundo M. Baalbaki (BAALBAKI et al, 1993), o concreto produzido com quartzito apresenta um módulo de elasticidade elevado, mas baixa resistência à compressão, porque esse agregado apresenta uma dureza relativamente alta que melhora a rigidez do concreto, porém causa concentração de tensões na interface, quando altamente tensionado. Portanto, agregado com módulo de elasticidade muito mais elevado que o da matriz de cimento provoca uma concentração crucial de tensão e subseqüentemente microfissuras na zona de interface reduzindo a resistência à compressão.

A interação química entre o agregado e a pasta também pode representar um

papel significativo. Adam Neville (NEVILLE, 1997) relata que pode existir algum tipo de aderência química no caso do calcário, da dolomita e, possivelmente, dos agregados siliciosos.

R. N Swamy & A. Bouikini (SWAMY & BOUIKNI, 1990) também mostraram que a reação química entre rochas carbonáticas e matriz de cimento pode resultar em fortes ligações.

Vários outros autores compararam o desempenho e o efeito de diferentes tipos de agregados no concreto de alto desempenho, sendo essas, posições quase unânimes em eleger como parâmetros importantes do agregado gráudo o tamanho, a forma, a textura superficial, a mineralogia, o módulo de elasticidade e a resistência, posto que afetam o comportamento do concreto.

3.4.2. O efeito da dimensão máxima do agregado

Muitos autores defendem que o uso de agregado com dimensão cada vez maior ($D_{\text{máx}} \geq 19\text{mm}$) afeta a resistência mecânica de vários modos. Para os agregados com área específica menor, a resistência da ligação pasta-agregado será reduzida e, portanto, a resistência à compressão do concreto também poderá ser menor. Desse modo, concretos com agregados com dimensões menores ($D_{\text{máx}} \leq 12,5\text{mm}$), com adequado índice de forma, podem ser usados para produzir concretos de alta resistência.

Essa é uma posição que deve ser analisada com maior cuidado. A experiência do Grupo CEDMATE (Concreto de elevado desempenho, materiais e tecnologia) tem indicado que é possível produzir, satisfatoriamente, concretos de elevado desempenho com agregados de dimensão máxima de 25mm e com resistência à compressão, medida em corpos-de-prova, acima de 100MPa.

F. Larrard & A. Belloc (LARRARD & BELLOC, 1992) demonstraram, em seus estudos, que o melhor desempenho e economia foram obtidos com os agregados que apresentassem diâmetro máximo entre 20mm a 25mm, embora, em pesquisas anteriores, os próprios autores sugerissem que os agregados preferíveis para produção de concreto de elevado desempenho seriam aqueles que apresentassem diâmetro máximo de 10mm a 12mm. Tal direcionamento se mostra, por isso, no mínimo conflitante.

3.4.3. Resistência mecânica

À medida que se utilizam traços mais ricos em cimento, a tensão de ruptura dos concretos tende a um valor constante. Embora dependente da tensão de ruptura da rocha, que compõe os agregados, para a maioria das aplicações correntes deve ter uma tensão de ruptura superior a 60MPa e 70MPa, apesar de não se descartar a utilização de rochas com resistências menores. Para aumentos de resistência superiores a esses valores, portanto, as características da pasta e argamassa devem ser melhoradas ou valer-se de agregados especiais. Além disso deve-se levar em conta que as tensões desenvolvidas na região de contato entre as partículas do inerte são geralmente maiores que as tensões médias aplicadas.

Para a execução de concretos de alto desempenho tem-se recomendado a utilização de agregados oriundos de rochas com resistências de ruptura superiores a 150MPa. Na região de São Carlos, por exemplo, os agregados graúdos normalmente provêm de rochas basálticas, cuja tensão de ruptura encontra-se na faixa de 150MPa a 200MPa (dados do Departamento de Geotecnia - EESC-USP - valor médio).

Conforme Mehta & Monteiro (op. Cit., cap. 1), a resistência à compressão, a resistência à abrasão e o módulo de elasticidade dos agregados são propriedades inter-relacionadas e muito influenciadas pela porosidade. Os agregados naturais comumente utilizados na produção de concreto normal são geralmente densos e resistentes, portanto, raramente são fatores limitantes da resistência e das propriedades elásticas do concreto endurecido. Na Tabela 3 são evidenciadas as características de alguns tipos de rochas¹⁶.

¹⁶ Hiroshi Uchikawa (op. cit., cap. 2, H., 1993(b)); T. C. H Thomass. & O. S Floyd (THOMASS & FLOYD., 1963); STANDARD SPECIFICATION FOR DESIGN AND CONSTRUCTION OF CONCRETE STRUCTURE, 1991.

Tipo de rochas	Classe de rochas	Resistência à compressão (MPa)	Resistência da ligação ^{1*} (MPa)	Forma do agregado britado
Vulcânicas	Granito	164	2,56	Angular
	Andesita	157		Angular
	Basalto	156		Angular
Sedimentares	Arenito	221	1,99	Angular
	Xisto	91		lamelar
	Tufo	93		comprimida
	Calcário	145	2,99	Angular

1* resistência da ligação pasta agregado curado por um mês (MPa).

Tabela 3 – Característica mecânica de alguns tipos de rochas

UCHIKAWA, – 1993a e 1993b; THOMASS, & FLOYD, 1963;

STANDARD SPECIFICATION FOR DESIGN AND CONSTRUCTION OF CONCRETE STRUCTURE – 1991.

3.4.4. Resistência da ligação pasta-agregado (tipos de ligação)

Os principais tipos de ligações pasta de cimento-agregado são:

- ligação mecânica - em escala macroscópica, por rugosidade superficial do agregado em que os cristais dos componentes hidratados do cimento envolvem as protuberâncias e as asperezas, muito maiores, da superfície dos materiais aglomerados;
- aderência devida à absorção, pelo agregado, da água contendo parte do aglomerante dissolvido, o qual, após penetrar na superfície da partícula, cristaliza-se no mesmo tempo que a pasta, ligando-se a ela (BERTRANDY, 1988)¹⁷;
- atração, sem continuidade da estrutura, entre a pasta de cimento e a superfície do agregado, por força de Van der Waals - ligação puramente física;
- continuidade da estrutura cristalina do inerte nos produtos da hidratação do cimento, por crescimento epitáxico com ou sem formação de soluções sólidas intermediárias. Uma espécie de ligação, na qual os cristais dos componentes do cimento hidratado prolongam os do agregado, têm em comum entre si as suas redes cristalinas (FARRAN)¹⁸;
- aderência química entre os produtos de reação da hidratação do cimento e as superfícies do agregado.

¹⁷ R. Bertrandy (BERTRANDY, 1988) apud Coutinho (op. cit.).

¹⁸ FARRAN, na discussão do artigo de Bertacchi, P. 1988 apud Coutinho (idem, ibidem.).

3.4.5. Forma das partículas e textura

A trabalhabilidade, o ângulo de atrito interno, a compactidade, etc., e em menor grau as propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e resistência à compressão dos concretos são influenciados pela forma e textura da partícula. Por outro lado, a regularidade e a rugosidade dos grãos do agregado também influem significativamente no consumo de um dado concreto, o que irá refletir em desempenhos mecânicos menores.

De acordo com Duriez & Arrambide (DURIEZ & ARRAMBIDE, 1980)¹⁹, a forma mais simples de definição relaciona-se com a espessura, comprimento e largura.

Uma partícula pode ser inscrita numa esfera ou num paralelepípedo retangular, sendo o diâmetro da primeira o comprimento. As dimensões do paralelepípedo são, por definição, as três dimensões da partícula. Assim, de acordo com a relação entre os volumes da esfera ou do paralelepípedo e da partícula, pode-se classificar tal partícula em diferentes graus de esfericidade ou em outros tipos de forma, tais como cúbica, achatada ou lamelar, e alongada ou acircular.

- partículas achatadas: relação entre espessura/largura $< 0,5$;
- partículas alongadas: relação comprimento/largura $> 1,5$;
- partículas com boa forma para elaboração de concretos: % de partículas achatadas e alongadas $< 50\%$.

O índice de forma do agregado graúdo pode ser determinado segundo a *NBR – 7809 – Índice de forma de agregado graúdo*, cujo valor é dado pela média da relação C/e de todos os grãos medidos, onde “C” é a largura e “e”, a menor distância entre dois planos paralelos à medida “C”. Dessa maneira, pode-se avaliar a qualidade do agregado em relação à forma de seus grãos, de modo que, se estiver num índice próximo de 1, diz-se que o agregado possui forma quase cúbica tendendo para a forma arredondada; caso o índice estiver próximo de 3, o agregado apresenta-se em forma de lamelas ou agulhas, o que pode prejudicar a trabalhabilidade do concreto, além de outros fatores, sendo portanto um limite que estabelece a utilização do agregado quanto a sua forma.

De modo geral, o seixo natural apresenta uma forma arredondada e textura lisa. Rochas britadas apresentam uma textura rugosa e, dependendo do tipo de rocha e da

¹⁹ DURIEZ & ARRAMBIDE, 1988, *apud* Coutinho (idem, ibidem).

escolha do britador, as britas podem conter uma proporção considerável de partículas chatas ou alongadas, as quais afetam negativamente muitas propriedades do concreto. Conforme relata H. Uchikawa (op. cit.), as rochas britadas que apresentam formas lamelares ou alongadas afetam danosamente a fluidez do concreto. A forma como essas rochas apresentam sua estrutura cristalina e clivagem influem na característica final dos grãos durante a britagem.

3.4.6. Reações expansivas entre o cimento e os agregados

É desejável que haja uma combinação química entre os produtos de hidratação dos cimentos e o inerte, além de uma interação de redes cristalinas. No entanto, essas reações não deveriam ser expansivas, como às vezes ocorrem, anulando-se assim a coesão entre as partículas. As reações, nesse sentido, podem ser dos seguintes tipos:

- reação entre o álcali do cimento (sódio e potássio) e a sílica não perfeitamente cristalizada do inerte;
- reação do álcali do cimento com o carbonato de magnésio de certos calcários dolomíticos;
- reações de algumas formas de alumina do agregado (caso dos feldspatos sódicos alterados ou caulinizados) com sulfatos (oriundos do meio ambiente externo ou incorporados aos concretos), na presença de soluções sobressaturadas de Ca(OH)_2 da hidratação do cimento Portland.

No que se refere à reação dos álcalis do cimento com a sílica do inerte, pode-se dizer que a reatividade é afetada: a) pela concentração de álcalis na superfície reativa - uma função do teor de álcalis do cimento; b) pela concentração das características geométricas das partículas e sua porosidade; c) pela concentração da quantidade da água livre da pasta de cimento e sua permeabilidade; d) pelo efeito molhagem/secagem; e e) pelo aumento de temperatura entre, pelo menos, 10°C e 40°C (que acelera essa reação).

Quando em um concreto conservado em meio úmido, o inerte contém uma quantidade superior a 0,6% ou 3kg/m³ de álcalis no concreto, expressa em Na₂O equivalente, observa-se, então, uma reação química de grande expansão, levando à formação de silicatos alcalinos.

Ming-Shu & Su-Fen (MING-SHU & SU-FEN, 1980)²⁰ apresentaram, em comunicação no Congresso de Química do Cimento, em Paris, a sugestão de que a reação expansiva da sílica com os álcalis só se dará na presença da solução saturada de hidróxido de cálcio. Baixando-se a concentração de Ca(OH)_2 na solução de contato com a sílica reativa, a expansão não deverá ocorrer. Isso explica, então, o melhor comportamento dos cimentos pozolânicos e com escória de alto-forno.

²⁰ MING-SHU & SU-FEN – 1980, , *apud* Coutinho (idem, ibidem).

4. Característica do concreto de elevado desempenho

4.1. Efeito da sílica ativa nas propriedades físicas do concreto

Conforme relatos de Mehta & Aïtcin (op. cit., cap 1), a utilização de pozolanas juntamente com o cimento Portland promove uma melhoria da microestrutura do concreto mediante os seguintes mecanismos: a) as partículas pozolânicas segmentam os canais de percolação da água na pasta de cimento, reduzindo a exsudação e segregação, causas primárias da falta de homogeneidade microestrutural no concreto, especialmente na interface pasta-agregado; b) as pequenas partículas de pozolana, por serem menos reativas do que o cimento, ao serem dispersas na pasta, promovem inúmeros locais de nucleação para precipitação dos produtos de hidratação, tornando a pasta mais homogênea em termos de distribuição de finos.

A incorporação de sílica ativa modifica várias propriedades físicas do concreto no estado fresco, tais como seu fácil lançamento e adensamento, pois observa-se um aumento na coesão e viscosidade deste concreto. O aumento da coesão do concreto no estado fresco é um dos mais importantes parâmetros que o diferencia do concreto convencional. Concretos mais coesivos exigem maiores energias de adensamento. Todavia, na prática, esse problema pode ser minimizado adotando-se concretos com maiores abatimentos. As propriedades relacionadas à trabalhabilidade e exsudação são profundamente alteradas.

Os concretos com sílica ativa apresentam menores abatimentos que os concretos convencionais, o que pode acarretar um maior consumo de água para se manter a mesma consistência, visto que as partículas da sílica são muito menores que as de

cimento Portland, e isto implica utilizar um aditivo redutor de água ou superplastificante para manter uma consistência adequada do concreto. Tais materiais, por sua vez, devem ser compatíveis entre si.

A adição de sílica ativa no concreto minimiza em muito a exsudação e permite gerar uma superfície de melhor qualidade. Entretanto, isso pode aumentar o risco de fissuração por retração plástica. Esta fissuração pode ocorrer devido, principalmente, à cura insuficiente, permitindo, desse modo, a perda de água de amassamento por evaporação, por absorção pelos agregados ou pelas fôrmas, agravados particularmente em regiões de clima quente e seco, situação em que o concreto pode apresentar uma superfície tipicamente mapeada com fissuras ditas “pé de galinha”. E. J. Sellevold (SELLEVOLD, 1987) relata que tais fissuras são mais críticas quando ocorrem próximas do início de pega.

Acrescenta-se que o concreto com sílica ativa apresenta um maior tempo de início e fim de pega do que o comparado a um concreto igual, mas sem a presença da sílica ativa.

A adição de sílica ativa em concreto sem superplastificante ou outro aditivo redutor de água retarda o tempo de início e fim de pega, se comparado ao concreto sem sílica, principalmente quando se utilizam elevados teores de sílica ativa. V. M. Malhotra, V. S. Ramachandram, R. F. Feldman & P-C. Aïtcin (MALHOTRA, RAMACHANDRAM, FELDMAN, et al, 1987) descrevem que a adição de 5% ou 10% de sílica ativa, em concreto com superplastificante ou em concreto sem superplastificante com uma relação $a/(c+sa)$ de 0,40, não resultou em qualquer aumento significativo do tempo de pega. Entretanto, quando se utiliza um teor de 15% de sílica ativa com elevada dosagem de um superplastificante, apresentam uma demora no início e fim do tempo de pega, num tempo aproximado de 1 e 2 horas, respectivamente.

Portanto, deve se conhecer todos os mecanismos que interferem na reologia e nas características do concreto para que se obtenha o maior benefício possível de todo o conjunto. O não conhecimento desses fenômenos pode acarretar, apesar de se terem utilizados materiais de alta potencialidade, em danos consideráveis ao produto, principalmente com relação a sua microestrutura, o que afeta diretamente as propriedades mecânicas e a durabilidade. Por outro lado, deve-se conhecer os efeitos que as adições promovem na microestrutura, a qual, por sua vez, está correlacionada às demais propriedades.

Em estudos exploratórios e de campo foi constatado que quando se eleva o teor de superplastificante para 2,0% ou mais em relação à massa de cimento ou quando há problemas de misturas (problemas nas betoneiras ou caminhões betoneiras), promove-se a concentração desses dois materiais e há um acréscimo significativo no tempo de início e fim de pega do concreto.

4.2. Durabilidade

Quando adequadamente dosado e produzido com um bom controle de qualidade, o concreto é um material durável. Entretanto, sob condições adversas, o concreto é potencialmente vulnerável a diversas ações tais como: gelo, ataque por sulfato, reação álcali-agregado e corrosão do aço. Cada um desses processos envolve movimento de água ou outros fluidos, transportando agentes agressivos através da estrutura porosa do concreto. Portanto, a porosidade e a permeabilidade são propriedades importantes que afetam a durabilidade do concreto.

A estrutura porosa da pasta é caracterizada por dois tipos de poros: poro de gel, resultante da hidratação, e poros capilares, originários dos espaços inicialmente ocupados por água. Entre a porosidade de gel e a porosidade capilar, a que afeta e deve se combatida em função da durabilidade do sistema é a porosidade capilar.

A permeabilidade e a porosidade são afetadas pela relação água/aglomerante, cura, adições minerais e aditivos. Assim, produzindo-se um concreto de boa qualidade e utilizando-se aditivo e/ou adições, pode-se aumentar a sua durabilidade^{20a}.

4.2.1. Resistência química

A deterioração do concreto em ambiente agressivo resulta, muitas vezes, de

^{20a} Leia-se mais sobre o assunto: D. Baweja, H. Roper & D. J. Cook (BAWEJA, ROPER & COOK, 1987); R. P. Khatri, V. Sirivivatnanon & W. Gross (KHATRI, SIRIVIVATNANON & GROSS, 1995); H. Roper, V. Sirivivatnanon & D. Baweja (ROPER, SIRIVIVATNANON & BAWEJA, 1994); D. Baweja, V. Sirivivatnanon, W. Gross & G. Laurie (BAWEJA, SIRIVIVATNANON, GROSS & LAURIE, 1994); S. Gebler (GEBLER, 1984); D. Baweja, H. Roper & V. Sirivivatnanon (BAWEJA, ROPER & SIRIVIVATNANON, 1995); P. K. Mehta (MEHTA, 1988, 1989); S. Guirguis (GUIRGUIS, 1989); H. Roper & D. Baweja (ROPER & BAWEJA, 1992).

ações bastante complexas de intemperismo, ocorrência de temperaturas elevadas, abrasão, ação eletrolítica e ataque de gases e líquidos ou produzidos pelos resíduos industriais. A importância dos danos causados por esses agentes depende, em sua maioria, da qualidade do concreto, embora não se possa garantir que um ótimo concreto, sob condições extremas, não venha a se deteriorar. A existência de ações agressivas sobre o concreto, exige resistência às mesmas durante toda sua vida útil para que se tenha um produto durável.

A durabilidade do concreto, assim como sua resistência mecânica, são funções de sua composição e dos cuidados observados quando da sua execução. Quanto à sua composição, desde que os agregados utilizados atendam aos requisitos de qualidade, o seu desempenho será afetado pela qualidade da pasta, isto é, sua estrutura porosa. Esta, por sua vez, é dependente do tipo de cimento empregado, da relação água/cimento, do grau de hidratação, da presença ou não de adições minerais e da realização ou não de uma cura adequada ao tipo de cimento, responsáveis por alterações na microestrutura da pasta e na zona de transição pasta-agregado. A qualidade potencial do concreto depende, ainda, preponderantemente da relação água/aglomerante e do grau de hidratação. São esses dois principais parâmetros que regem as propriedades de absorção capilar de água, de permeabilidade por gradiente de pressão de água ou de gases, de difusividade de água ou gases, de migração de íons, assim como a maioria das propriedades mecânicas, tais como: módulo de elasticidade, resistência à compressão e à tração, fluência, retração, abrasão, dentre outras.

A qualidade efetiva do concreto na obra deve ser assegurada por um correto procedimento de mistura, transporte, lançamento, adensamento, desmoldagem e cura, subsidiados por um adequado projeto específico e planejamento da concretagem, conforme a tipologia do elemento, tipo de concreto, distância, e influência ambiental, como temperatura, vento, etc.

Ora, se no concreto a parte mais sensível ao ataque de agentes químicos é a pasta, cuja porosidade vai influenciar fundamentalmente na sua intensidade, pode se dizer que, numa matriz compacta, o ataque é essencialmente limitado à superfície, prosseguindo-se, com o tempo, para o interior. Portanto, uma matriz porosa, com poros interconectados, e pouco compacta favorece a penetração das soluções agressivas, as quais, agindo no interior da massa, tornam o ataque muito mais intenso. A porosidade, então, influencia também na resistência ao ataque químico e no congelamento da água

da pasta, o que, por outro lado, pode ser minimizado quando o material é bem projetado e executado.

Outro ponto a ser observado, conforme J. Jambor (JAMBOR, 1990), é a presença de falhas ou microfissuras devidas à exsudação, retração por secagem, mudança química ou recristalização de algumas fases, gradientes de temperatura e expansão térmica, pois são fatores que podem afetar tanto a resistência quanto a durabilidade, uma vez que alteram a estrutura dos poros e a sua impermeabilidade. A permeabilidade e absorção são, ambas, propriedades relacionadas com a resistência ao ataque químico e ao congelamento da água na pasta de cimento.

A resistência ao ataque químico está relacionada com a permeabilidade. Sob condições estáticas, a concentração do agente agressivo na solução se reduz, enquanto as reações químicas prosseguem diminuindo gradualmente a intensidade do ataque. O fluxo da solução agressiva através da pasta mantém a concentração do agente e, conseqüentemente, mantém a intensidade do ataque. O mesmo ocorre quando o ataque envolve um processo de dissolução. O fluxo remove a solução quase saturada e o processo pode prosseguir quase ininterruptamente. Sob esse aspecto, deve ser considerado, também, o fato de que o ataque químico é mais intenso quando a pasta é sujeita a ciclos alternados de secagem e molhagem. Tais variações no teor da umidade expõem a pasta repetidamente a soluções novas e, com isso, a intensidade do ataque é mantida. O ataque químico consiste numa troca de massa entre o concreto e o meio ambiente (ou meio ao qual esta inserido). Eventualmente, o que resulta é a modificação de certas propriedades do concreto.

Segundo Micheline M. Regourd (op. cit., 1981), para caracterizar o ataque químico é indispensável que se estude bem os meios agressivos (substâncias agressivas, concentrações, temperatura, etc.), a qualidade inicial do concreto (composição, tipo e qualidade do cimento, tipo e qualidade do agregado, características mecânicas, etc.) e os sinais de deterioração (erosão superficial, fissuras, extrusão de gel, etc.). Acrescenta-se a esses fatores uma execução planejada.

Os agentes agressivos ao concreto, como os ácidos, que contribuem para a redução do pH e conseqüente risco de despassivação da armadura, assim como os sulfatos e até a própria reação álcali-agregado, que geram produtos expansivos destruindo o concreto de cobrimento e de proteção da armadura - atuam de forma dupla, atacando primeiramente o concreto e em seguida a armadura. Assim, Paulo Helene

(HELENE, 1998) propõe que haja uma separação nítida entre os ambientes preponderantemente agressivos à armadura dos ambientes essencialmente agressivos ao concreto. Da mesma forma, o traço ou a composição do concreto, isto é, a proporção e a natureza dos materiais que o compõem, devem ser tratados em separado; concretos resistentes a meios agressivos à armadura, e concretos resistentes a meios agressivos ao próprio concreto.

A agressividade do meio ambiente está relacionada às ações físicas e químicas que atuam sobre a estrutura de concreto, independentemente das ações mecânicas, das variações volumétricas de origem térmica, da retração hidráulica e outras previstas no dimensionamento das estruturas de concreto. A classificação de agressividade do ambiente, com base nas condições de exposição das estruturas e/ou suas partes, deve levar em conta o micro e macro clima atuante sobre a obra e suas partes críticas. Nos projetos das estruturas correntes, pode-se considerar as classes de agressividade apresentadas na Tabela 4²¹.

Classe de agressividade	Agressividade	Risco de deterioração da estrutura
I	Fraca	insignificante
II	Média	pequeno
III	Forte	grande
IV	muito forte	elevado

Tabela 4 - Classes de agressividade ambiental

HELENE, 1998; DINIZ, 1998.

A classificação da agressividade do meio ambiente às estruturas de concreto armado e protendido pode ser avaliada, simplificada para fins de projetos correntes, segundo condições de exposição da estrutura ou de suas partes, conforme apresentados na Tabela 5.

²¹ Paulo Helene (op. cit.); José Z. F Diniz (DINIZ, 1998).

Macro-clima	Macro-clima			
	Interior das edificações		Exterior das edificações	
	Seco ^a UR ≤ 65%	Úmido ou ciclos ^b de molhagem e secagem	Seco ^c UR ≤ 65%	Úmido ou ciclos ^d de molhagem e secagem
Rural	I	I	I	II
Urbana	I	II	I	II
Marinha	II	III	----	III
Industrial	II	III	II	III
Específico ⁵	II	III ou IV	III	III ou IV
Respingos de maré	----	----	----	IV
Submersa ≥ 3m	----	----	----	I
Solo	----	----	não agressivo, I	úmido e agressivo, II, III ou IV

Tabela 5 - Classe de agressividade do ambiente em função das condições de exposição.

HELENE, 1998; DINIZ, 1998.

Notas:

- a. Salas, dormitórios ou ambientes com concreto revestido com argamassa e pintura.
- b. vestiários, banheiros, cozinhas, garagens, lavanderias.
- c. obras no interior do nordeste do País, partes protegidas de chuva em ambientes predominantemente secos.
- d. incluindo ambientes quimicamente agressivos, tanques industriais, galvanoplastia, branqueamento em indústrias de celulose e papel, armazéns de fertilizantes, indústrias químicas.

Uma classificação mais rigorosa, com base na concentração efetiva de certas substâncias agressivas no ambiente que envolve a estrutura ou suas partes, também pode ser utilizada em casos especiais, recomendando-se, então, os limites orientativos constantes da norma CETESB L 1007. Em lugar dessa norma e no caso de agressividade ao concreto, um outro critério mais rigoroso pode ser a avaliação através de determinações conforme valores referenciais²², apresentados na Tabela 6.

²² CEB-FIP (op. cit., cap. 1, 1992). Leia mais: G. W. Feldman & R. J. Brousseau (FELDMAN & BROUSSEAU, 1993); F. Massazza (MASSAZZA, 1987); Rasheeduzzafar, F. H. Dakhil, A. S. Al-Gahtani, et al (1990); L. Bucea, V. Sirivivatnanon, S. Yozghatlian, et al (BUCEA, SIRIVIVATNANON, YOZGHATLIAN, et al, 1995); M. M. Cohen & A. Bentur (COHEN & BENTUR, 1988); E. E. Berry & V. M. Malhotra (BERRY & MALHOTRA, 1987); E. Douglas (DOUGLAS, 1987); S. Ramachandran, V. Ramakrishnan & D. Johnston (RAMACHANDRAN, RAMAKRISHNAN & JOHNSTON, 1992); S. Kumar & C. W. S. Kameswara Rao (KUMAR & KAMESWARA RAO, 1995).

Classe de agressividade	pH	CO ₂ agressivo (mg/l)	amônia NH ₄ ⁺ (mg/l)	magnésia Mg ²⁺ (mg/l)	sulfato SO ₄ ²⁻ (mg/l)	sólidos dissolvidos (mg/l)
I	> 6,0	< 20	< 100	< 150	< 400	> 150
II	5,9 - 5,0	20 - 30	100 - 150	150 - 250	400 - 700	150 - 50
III	5,0 - 4,5	30 - 100	150 - 250	250 - 500	700 - 1500	< 50
IV	< 4,5	> 100	> 250	> 500	> 1500	< 50

Tabela 6 - Classificação da agressividade ambiental visando à durabilidade do concreto.

CEB-FIP Model Code 1990; COMITE EURO-INTERNATIONAL du BETON - 1992.

Notas:

- no caso de solos, a análise deve ser feita no extrato aquoso do solo;
- água em movimento, temperatura acima de 30°C, ou solo agressivo muito permeável conduz a um aumento de um grau na classe de agressividade;
- ação física superficial, tais como abrasão e cavitação, aumenta a velocidade de ataque químico.

O texto provisório de revisão da *NBR 6118/2000* ressalta a correspondência entre a relação água/cimento, resistência à compressão do concreto e sua durabilidade, devendo, nos casos gerais, ser atendidos os requisitos mínimos de durabilidade expressos na Tabela 7.

		Classe de agressividade (Tabela 6)			
		I	II	III	IV
Relação água/aglomerante em massa	CA	≤ 0,65	≤ 0,60	≤ 0,55	≤ 0,45
	CP	≤ 0,60	≤ 0,55	≤ 0,50	≤ 0,45
Classe de concreto (NBR 8953)	CA	≥ C20	≥ C25	≥ C30	≥ C40
	CP	≥ C25	≥ C30	≥ C35	≥ C40

Tabela 7 - Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto.

HELENE, 1998; DINIZ, 1998.

Notas: CA - componentes e elementos estruturais de concreto armado.

CP - componentes e elementos estruturais de concreto protendido.

De acordo com Adam Neville (op. cit.), a velocidade de ataque de agentes agressivos aos concretos pode ser adotada como apresentado na Tabela 8. A velocidade de ataque depende do agente agressor. Ácidos, soluções salinas, soluções alcalinas e outras substâncias têm ações diversas sobre o mesmo concreto, como pode ser observado na mesma tabela.

Muitos ácidos atacam a pasta de cimento endurecido transformando seus

constituintes em sais solúveis. Assim, um ataque pelo ácido clorídrico (HCl) leva a formação de cloreto de cálcio, de alumínio e de ferro, todos solúveis na água e facilmente removíveis. Tal efeito também se observa com a ação de ácidos mais fortes, como o sulfúrico (H_2SO_4) e nítrico (HNO_3). Exceções são os ácidos oxálicos ($\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tartárico ($\text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$)₂ e fluorídrico (HF), que produzem sais praticamente insolúveis.

Velocidade de ataque à temperatura ambiente	Ácidos inorgânicos	Ácidos orgânicos	Soluções alcalinas	Soluções de sais	Diversos
Rápida	Clorídrico Fluorídrico Nítrico Sulfúrico	Acético Fórmico Láctico	----	Cloreto de alumínio	----
Moderada	Fosfórico	Tânico	$\text{Na}(\text{OH}) > 20\%$	Nitrato de amônio Sulfato de amônio Sulfato de sódio Sulfato de magnésio Sulfato de cálcio	Bromo (gás) Concentrado de sulfito
Lenta	Carbônico	----	$\text{Na}(\text{OH})$ 10% a 20%	Cloreto de amônio Cloreto de magnésio Cianeto de sódio	Cloro (gás) Água do mar Água pura
Desprezível	----	Oxálato Tartárico	$\text{Na}(\text{OH}) < 10\%$ Hipoclorito de sódio $\text{NH}_4(\text{OH})$	Cloreto de cálcio Cloreto de sódio Nitrato de zinco cromato de sódio	Amônia (líquida)

Tabela 8 - Efeitos de alguns produtos químicos comuns sobre o concreto.

NEVILLE, 1997.

De qualquer maneira, a ação dos ácidos capazes de agredir e produzir danos na pasta de cimento só se manifesta para valores de pH inferiores a 6,5. A ocorrência de soluções ácidas na natureza é limitada, quando comparada com, por exemplo, àquelas que contêm sulfatos.

Um caso conhecido de ataque ácido aos concretos (salvo em ambientes industriais) é o que ocorre nos esgotos domésticos. Apesar de os dejetos serem alcalinos, pode ocorrer a decomposição da matéria orgânica (que contém enxofre e sulfeto de hidrogênio (H_2S)) pela ação de bactérias anaeróbias. O sulfeto de hidrogênio não é, por si só, agressivo, mas, dissolvido e sob ação de bactérias aeróbias, transformam-se em ácido sulfúrico. Assim, para reduzir os efeitos da agressividade de agentes ao concreto, este deve ter qualidade superior àquelas apresentadas pelos concretos convencionais. O concreto de alto desempenho, por utilizar baixa relação água/aglomerantes, adições e aditivos, apresenta um desempenho satisfatório a várias

situações de agressividade, além de uma maior durabilidade.

Em síntese, a resistência química dos concretos ao ataque de sulfatos, sais e outros agentes agressivos, a reação álcali-agregado e a florescência são bastante evidenciadas pelo emprego da sílica ativa no concreto de elevado desempenho.

4.2.2. Resistência à abrasão

A abrasão é um desgaste devido à ação repetida de fricção e polimento. Em pisos e pavimentos, a abrasão resulta do desgaste devido ao tráfego. Uma resistência à abrasão adequada é de extrema importância para pisos industriais e pavimentos do ponto de vista da segurança, da estética, do conforto, da produtividade industrial, etc. A abrasão excessiva do cobrimento pode aumentar os acidentes, porque o pavimento torna-se mais liso ou esburacado e, com isso, reduz sua resistência ao escorregamento.

Não há nenhum critério uniformemente aceito para avaliar a resistência à abrasão do concreto convencional. Essa ausência de um critério de avaliação da resistência à abrasão normalmente está relacionada ao fato de que esse não é um fator controlado no desempenho do pavimento ou piso industrial. Se a superfície de pavimento é provida de uma espessura e textura adequadas durante a fase de projeto e construção, seu desígnio é ditado por outras exigências. A resistência à abrasão do concreto está diretamente relacionada à sua resistência e, portanto, à relação água/aglomerante e aos materiais constituintes. Pasta de alta qualidade e agregados resistentes são essenciais para produzir um concreto com ótima resistência à abrasão. O uso de sílica ativa em concretos de alto desempenho é potencialmente benéfico, pois melhora várias propriedades, em particular a resistência à abrasão.

Estudos de resistência à abrasão, desenvolvidos por O. E. Gjorv, T. Baerland & H. R. Ronning (GJORV, BAERLAND & RONNING, 1990), em pavimentos submetidos a tráfego pesado, mostraram que, ao elevar a resistência do concreto a resistência à abrasão aumenta significativamente. Para concretos de altas resistências o comportamento ao efeito de desgaste por abrasão foi semelhante ao do granito de alta qualidade. Vários outros pesquisadores, dentre eles T. F Fwa (FWA, 1989), C. Boulay, A. Belloc, F. Larrard & J-M. Torrenti (BOULAY, BELLOC, LARRARD, & TORRENTI, , 1992), Ivan R. Almeida (op. cit., 1994) e D. A. Lange (LANGE, 1994),

relatam que a utilização de concreto de elevado desempenho com a adição de sílica ativa aumenta a resistência à abrasão desses concretos e que a resistência do concreto é fortemente influenciada pela resistência à abrasão relativa de sua argamassa e agregado.

Melhorando a qualidade da matriz, promove-se um aumento na resistência à abrasão. Mas essa resistência também é afetada pelas condições e profundidade de cura, pela trabalhabilidade do concreto e pela dimensão máxima do agregado. Em pesquisa desenvolvida por Ivan R. Almeida (op. cit.), os resultados mostraram que a resistência à abrasão varia inversamente com a relação água/aglomerante e a porosidade. Nesse estudo a trabalhabilidade foi mantida constante.

5. Microestrutura

5.1. Apresentação

As propriedades importantes do concreto (resistência, fissuração por retração, fluência, permeabilidade, e durabilidade) são fortemente influenciadas pelas propriedades da pasta de cimento, estas governadas pela sua microestrutura.

O estudo da microestrutura de pasta de cimentos bem hidratadas apresentam uma agregação de produtos pouco cristalinos (principalmente silicato de cálcio hidratado: C-S-H), cristais de etringita semelhantes a agulhas, grandes cristais de hidróxido de cálcio com morfologia de lâminas hexagonais, algumas partículas de clínquer não hidratadas, bulbos ocasionados por ar aprisionado e vazios capilares de vários tamanhos e formas, conforme P. K. Mehta (MEHTA, 1994). O volume e o tamanho dos vazios capilares, os quais apresentam uma considerável influência no coeficiente de permeabilidade da pasta de cimento e, portanto, na resistência ao ataque de líquidos agressivos, são determinados pela relação água/aglomerante original e pelo grau de hidratação. Em geral, se a relação água/aglomerante e o grau de hidratação nas primeiras idades são pequenas, a pasta de cimento terá uma alta porosidade capilar, consistindo de um número relativamente elevado de poros grandes e bem conectados. Como consequência o coeficiente de permeabilidade também será alto. Por sua vez, nas primeiras idades, a proteção que se deve dar ao concreto durante a fase de cura, em atmosferas urbanas, industriais e marinhas constitui também uma preocupação.

Com o prosseguimento da hidratação, o processo de preenchimento de poros pelos produtos de hidratação tende a reduzir o tamanho dos poros e a intercomunicação

entre eles. Isto ajuda a atingir uma maior redução do coeficiente de permeabilidade.

A compreensão da microestrutura do concreto tem sido facilitada pelo emprego de várias técnicas e equipamentos modernos, que auxiliam na incursão desse sistema complexo, dentre os quais se destacam o microscópio eletrônico de varredura (MEV), a ressonância nuclear magnética e a termogravimetria.

Outros equipamentos, como o computador, também se mostram importantíssimos no auxílio à pesquisa e desenvolvimento do concreto, através da possibilidade do estabelecimento de modelos para simulação da hidratação de materiais cimentantes, em grande velocidade, e em tempo real, conforme os estudos elaborados por H. M. Jennings & S. K. Johnson (JENNIGS & JOHNSON, 1986) e por E. J. Garboczi & Dale P. Bentz (GARBOCZI & BENTZ, 1991a). Esses modelos valem-se da técnica de análise de imagem digitalizada em células unitárias, operando em duas ou três dimensões, com dado tamanho de célula. Tais simulações são realizadas por ciclos de dissolução, difusão e reação.

Como em qualquer material - e isso se aplica também a materiais cimentícios à base de cimento Portland - é necessário o perfeito entendimento da relação entre a microestrutura desses materiais cimentícios e suas propriedades, para que se consiga sistemas com melhor desempenho. Segundo vários pesquisadores²³, a caracterização da microestrutura, com a utilização de modelos quantitativos tridimensionais é, infelizmente, extremamente demorada e difícil, embora a análise de pasta de cimento, com auxílio do MEV que opera através de imagens bidimensionais possa ser obtida diretamente. Essa via de análise tridimensional, no entanto, muitas vezes tem demonstrado uma influência crítica da microestrutura nas propriedades.

5.2. Estrutura da pasta endurecida

A estrutura formada na pasta de cimento Portland endurecida é composta basicamente de sólidos, vazios e água, conforme é descrito por Mehta & Monteiro (op. cit., cap. 1). Na microestrutura da pasta de cimento Portland, identificam-se várias fases

²³ Leia-se mais sobre a questão: Dale P Bentz (BENTZ, 1996); Dale P. Bentz & P. E. Stutzman (BENTZ & STUTZMAN, 1994); Dale P. Bentz, E. J. Garboczi & D. A. Quenard (BENTZ, GARBOCZI, & QUENARD, 1999); Dale P. Bentz & E. J. Garboczi (op. cit., 1991b); J. James & M. Subba Rao (JAMES & RAO, 1987).

que não estão uniformemente distribuídas em tamanho e morfologia, como as fases sólidas, os diferentes tipos de vazios e água. As quatro fases sólidas principais são o silicato de cálcio hidratado – C-S-H, o hidróxido de cálcio - CH, o sulfatoaluminato de cálcio e grãos de clínquer não hidratados. Os vazios têm grande influência na propriedade da pasta e são formados por espaço interlamelar no C-S-H, vazios capilares e bolhas de ar, formando o sistema poroso da matriz e que será melhor abordado mais adiante. Dependendo da umidade ambiente e da porosidade, a pasta de cimento não tratada é capaz de reter uma grande quantidade de água. Portanto, do mesmo modo que as fases sólidas e vazios, a água pode estar presente na pasta de várias formas, como água capilar, água adsorvida, água interlamelar e água quimicamente combinada²⁴.

5.2.1. Características do sistema poroso

O estudo da porosidade da pasta de cimento, da argamassa e do concreto é de fundamental importância para que se possa conhecer o desempenho do material, bem como saber o seu comportamento frente ao meio para o qual ele foi projetado e/ou desenvolvido. Em função do desempenho das suas propriedades mecânicas e da durabilidade, é possível estimar se o material, quando exposto, poderá resistir a uma série de elementos ou agentes agressivos.

O concreto é um material que está sempre exposto e subordinado à qualidade de sua microestrutura, a qual pode ser alterada por uma variedade de agentes agressivos. Por exemplo, a água da chuva e a água do subsolo podem degradar o concreto pela dissolução de seus constituintes solúveis, tais como o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), conforme relatos de Dale P. Bentz & E. J. Garboczi (op. cit., 1992). Entretanto, esses efeitos são mais bem entendidos pelo estudo das propriedades de percolação de fluidos ou pela continuidade dos poros capilares (porosidade total) e pela difusão relativa de íons. Assim, para muitos pesquisadores, a resistência do concreto é basicamente variável em função do volume de vazios. Por outro lado, é incerta a forma exata da influência da relação dos volumes de poros na resistência da pasta, argamassa ou concreto. Além do volume, a forma e as dimensões dos poros também influenciam nas propriedades mecânicas das pastas, argamassas e concretos.

²⁴ Veja-se mais: Aluísio B. Melo (op. cit., cap. 1).

Outros autores²⁵ relatam, também, que as propriedades físicas do cimento hidratado, tais como resistência, permeabilidade e durabilidade, estão intimamente relacionadas ao desenvolvimento de sua microestrutura.

De acordo com G. F. Leodoff (LEODOLFF, 1987), pode-se interferir na porosidade do concreto por meio de vários parâmetros, tais como um ótimo proporcionamento entre os constituintes sólidos do concreto, o cimento ou material aglomerante e agregados, obtendo-se um alto fator de empacotamento entre eles e tornando a matriz mais densa. Outros fatores importantes são: a relação água/aglomerante e a presença de água evaporável.

M Rössler & I. Older (RÖSSLER & OLDER, 1985(a) e 1985(b)) estabeleceram uma relação entre a resistência e a porosidade dentro do intervalo de porosidade compreendido entre 5% e 28%. Observaram ainda que os poros menores que 20nm apresentam efeitos desprezíveis na resistência. Assim, além da porosidade total, deve ser considerado o efeito da distribuição dos tamanhos de poros sobre a resistência.

S. Mindess (op. cit.) relata que a relação entre a resistência dos concretos e sua porosidade não é uma relação fundamental, pois o fator que determina a aderência dos produtos de hidratação do cimento, sua estrutura cristalina, seu tamanho e suas propriedades morfológicas, é a relação água/cimento que também controla a porosidade. Acrescenta ainda que, embora a porosidade seja um dos fatores que controlam a resistência dos concretos, a aderência entre os cristais e suas massas específicas também são fatores importantes.

Por outro lado, a porosidade é o principal fator que atua sobre a durabilidade do concreto e, a porosidade total é função do somatório dos vazios presentes e/ou introduzidos no concreto como: porosidade da pasta, porosidade do concreto fresco, porosidade da zona de transição e/ou interface pasta agregado e composição do concreto.

A continuidade da porosidade capilar tem sido avaliada para várias condições de hidratação. D. P. Bentz & E. J. Garboczi (op. cit.) estudaram a pasta de C_3S com várias relações água/cimento, de $a/c = 0,35$ até $a/c = 0,70$ e mostraram que, inicialmente, a

²⁵ Leia-se mais: K. Kendall & J. D. Birchall (KENDALL & BIRCHALL, 1984); K. L. Scrivener, K. D. Baldie, Y. Halse & P. L. Pratt (SCRIVENER, BALDIE, HALSE, et al, 1984); S. Mindess (MINDESS, 1984).

porosidade é inteiramente contínua (interligada). Para uma dada relação água/cimento, esta continuidade decresce com o progresso da hidratação e parte dos poros capilares fica isolada. Para relações água/aglomerante menores que 0,5, a evolução da hidratação atinge um determinado ponto em que a continuidade decresce rapidamente, conduzindo definitivamente à descontinuidade da estrutura dos poros capilares. O valor de α (grau de hidratação), em que ocorre a descontinuidade, é denominado de α_c , e é o grau crítico de hidratação para a percolação. Com o decréscimo da relação água/cimento, α_c também decresce, indicando que uma menor hidratação é exigida para fechar os poros capilares.

Para relações água/aglomerante maiores que 0,6, os poros também diminuem, bem como suas continuidades à medida que ocorre o progresso da hidratação. Porém apresenta uma alta porosidade inicial com os espaços dos poros com presença de produtos de hidratados e cheios de água. Esses resultados confirmam os dados experimentais encontrados para uma dada pasta de cimento, para os quais T. C. Powers, L. E. Copeland & H. M. Mann (POWERS, COPELAND & MANN, 1959) definiram a descontinuidade da porosidade capilar como o ponto em que a medida da permeabilidade de um fluido, como uma função da hidratação, apresentou uma grande diminuição.

D. P. Bentz & E. J. Garboczi (op. cit.) em seus estudos, mostraram que as características de percolação nos espaços porosos de uma pasta com baixa relação água/cimento e poucos dias de hidratação pode ser equivalente àquelas pastas com elevada relação água/cimento e várias semanas de hidratação. Os autores relatam ainda que a grande variação na continuidade dos poros ocorre sobre a porosidade total, alcançando 0,2 a 0,4. Confirmam assim os estudos desenvolvido por L. J. Parrott, R. G. Patel, D. C. Killoh & H. M. Jennigns (PARROTT, PATEL, KILLOH, et al, 1984), que mediram os parâmetros de difusão em pastas de C_3S para várias idades e notaram uma grande diminuição da difusão, acompanhada de uma redução da porosidade de 40% para 20%.

A porosidade pode ser afetada pelo processo de dissolução dos produtos presentes nos espaços dos poros, principalmente o $Ca(OH)_2$ que pode se dissolver e aumentar ainda mais a porosidade da matriz.

A pasta de cimento contém vazios de várias formas e tamanhos e a distribuição desses poros é dependente da relação água cimento e do grau de hidratação. De uma

forma geral, os tamanhos de poros variam de 0,5nm até 1µm dentro da estrutura interna do C-S-H, ocorrendo em locais originalmente preenchidos pela água e ainda não ocupados pelos produtos de hidratação.

A distribuição dos diâmetros de poros é usualmente obtida pela técnica da intrusão de mercúrio. A partir de uma distribuição clássica, duas famílias de poros podem ser distinguidas: os poros capilares e os poros de gel. Essas duas famílias apresentam dimensões características diferentes: entre 10µm a 50nm, que são os denominados poros capilares, e de 0,5nm a 10nm, os poros de gel, conforme relato de J. P. Olivier (OLIVIER, 1998).

A Tabela 9, apresenta uma classificação do tamanho de poros para pasta de cimento endurecida, considerando-se várias terminologias e não implicando, necessariamente, a continuidade dos poros²⁶.

A distribuição dos diâmetros dos poros é uma função do tempo. Durante a hidratação a porosidade capilar diminui. A parte inferior da curva volume acumulado corresponde ao tamanho máximo dos poros capilares contínuos conforme Figura 8, onde conclui-se que esse tamanho máximo do poro também diminui durante a hidratação.

Terminologia	Diâmetro	Descrição (nome do poro correspondente)	Função da água	Propriedades afetadas
macroporos	1000-15µm	vazios grandes	comporta-se como água livre.	Resistência e permeabilidade.
poros capilares	15µm - 0,05µm	capilares grandes	comporta-se como água livre.	Resistência e permeabilidade.
	50nm - 10nm	capilares médios cavidade capilar, poros entre partículas de gel	provoca moderadas tensões superficiais	resistência e permeabilidade; retração e umidade elevada
poros de gel	10nm - 2,5nm	poros de gel	provoca fortes tensões superficiais.	retração até 50% de U. R.
	2,5nm - 0,5nm	microporos poros de gel poros inter-cristalinos	água fortemente adsorvida; não forma menisco.	retração e deformação lenta.
	< 0,5nm	microporos “interlamelares”, espaços “interlamelares”, poros inter-cristalinos	água estrutural envolvida nas ligações.	retração e deformação lenta.

Tabela 9 - Classificação dos tamanhos de poros na pasta de cimento endurecida.

STAUFFER, 1985; FELDMAN. & CHENG-YI 1985; UCHIKAWA, UCHIDA & HANEHARA, 1991.

²⁶ D. Stauffer (STAUFFER, 1985); R. F. Feldman & H. Cheng-Yi (FELDMAN & CHENG-YI, 1985).

Figura 8 - Influência da hidratação nas curvas do volume acumulado da porosimetria ($a/c=0,45$).

(SILVA, MELO & LIBORIO, 1997)

5.2.2. Métodos para medir a porosidade

A textura de um sólido é definida pela disposição e dimensões relativas dos diferentes elementos constituintes (suas fases). No caso de materiais porosos, ela depende fundamentalmente da morfologia das partículas. Sua determinação normalmente envolve medidas de área específica, volume de poros, distribuição de tamanhos e forma de poros e de partículas, de acordo com C. V. Santilli & S. H. Pulcinelli (SANTILLI & PULCINELLI, 1993). Esses parâmetros são de fundamental importância no estudo e no entendimento de como se processa a microestrutura de pasta, argamassa e concreto.

A intrusão de mercúrio é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização física de materiais porosos (cerâmica, concretos, etc.), fornecendo boas informações sobre a distribuição volumétrica de poros com dimensões entre $150\mu\text{m}$ e $0,003\mu\text{m}$. No entanto, o modelo empregado nos cálculos considera todos os poros de geometria cilíndrica, o que compromete a confiabilidade dos resultados quando as dimensões envolvidas são inferiores a $0,01\mu\text{m}$, conforme C. J. Whittmore & G. D. Halsey (WHITTMORE & HALSEY, 1983). Em tal faixa, encontram-se os pequenos capilares, poros entre partículas de gel e poros de gel.

A forma dos poros pode ser estimada a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção, possibilitando a determinação precisa da distribuição de tamanhos

de poros. Outra vantagem desse método é que ele permite analisar sólidos com poros extremamente pequenos, varrendo desde dimensões subnanométricas ($< 0,5\text{nm}$) até aproximadamente 180nm . Por outro lado, a cinética lenta da adsorção constitui a maior desvantagem desse método, exigindo, muitas vezes, períodos superiores a 24 horas para a determinação completa da isoterma.

Isotermas de adsorção: ao colocar um sólido finamente dividido em contato com um gás, ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento da massa do sólido. Esse fenômeno, denominado "adsorção", resulta de interações físicas ou químicas entre as moléculas dos gases e os átomos da superfície do sólido. No caso de um sólido conhecido, de composição e textura definidas, o volume (V) adsorvido à temperatura constante (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P). Dessa maneira:

$$V = f(P / P_0)_{T, \text{ gás, sólido}}$$

sendo P_0 a pressão de saturação do gás.

A equação acima representa uma isoterma de adsorção, que pode ser obtida experimentalmente medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação ($P/P_0 = 1$). Nesse caso, todo o gás é condensado. Fazendo-se o caminho inverso, a partir de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção. Em muitos casos, essas curvas não são coincidentes, resultando numa histerese. Se as interações sólido-gás são exclusivamente de natureza física, a forma das isotermas de adsorção ou dessorção e da histerese será determinada pela textura do sólido.

S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming & E. Teller (BRUNAUER, DEMING, DEMING, et al, 1940) propuseram uma classificação – BDDT, ilustrada na Figura 9.(a), que associa a forma das isotermas de adsorção ao calor de adsorção e à dimensão característica dos poros presentes no sólido.

K. S. W. Sing (SING, 1982) propõe que as histereses, usualmente observadas nos sólidos, enquadram-se em um dos quatro tipos ilustrados na Figura 9(b). A histerese resulta de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo sua forma determinada principalmente pela geometria dos poros.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção²⁷, resultando em expressões matemáticas distintas da equação anterior. Dentro dos objetivos desta pesquisa, serão discutidos somente os modelos que permitem obter

²⁷ Veja-se mais sobre a questão: S. J Gregg & W. Sing (GREGG, & SING, 1982).

informações sobre parâmetros relacionados à textura dos sólidos, os quais já vêm sendo empregados nesta pesquisa para determinação de área específica superficial de sílica ativa.

Figura 9 – a) Classificação das isothermas de adsorção em sólidos contendo poros de raio (r) e energia de adsorção E_1 no intervalo indicado. b) Tipos de histerese de adsorção – dessorção em sólidos com poros de morfologia distinta.

SANTILLI, C.V. & PULCINELLI, S.H – 1993.

S. Brunauer, P. H. Emmett & E. Teller (BRUNAUER, EMMETT e TELLER – BET, 1938) propuseram um modelo para determinação da área específica de sólidos a partir de isothermas de adsorção. Segundo os autores, a equação anteriormente mencionada pode ser descrita por:

$$(1/V) \cdot [P / (P_0 - P)] = [1 / (V_M \cdot C)] + [(C-1)/(V_M \cdot C)] \cdot (P/P_0)$$

onde V_M (cm^3/g) é o volume de gás necessário para cobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido com uma camada monomolecular; e a constante C é função exponencial da diferença entre o calor de adsorção e o calor latente de liquefação do gás.

Deve-se observar que as hipóteses contidas no modelo BET desprezam a heterogeneidade na superfície dos sólidos (importantes para baixos valores de pressão) e as interações entre as moléculas adsorvidas, as quais modificam as isothermas a altas pressões. Isso torna a equação válida somente para intervalo de pressões relativas (P/P_0), compreendido entre 0,05 e 0,35, perfeitamente empregáveis em pastas de cimento. Nesse domínio de pressão, a variação linear é de $(1/V) \cdot [P / (P_0 - P)]$ em função de (P/P_0) permite determinar os valores V_M e C a partir dos coeficientes angular “b” e linear “a” da reta resultante:

$$V_M = 1/(a + b)$$

$$C = (a/b + 1)$$

A área específica (S_{BET}) é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um sólido. Ela é definida como a área superficial recoberta por camada de gás, multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_M . Assim, tomando-se o valor de V_M nas condições normais de temperatura (273K) e pressão (760mmHg), e considerando a adsorção de nitrogênio a 77K temos:

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,37 \cdot V_M$$

Para pressões relativas entre 0,05 e 0,35, a equação de BET descreve satisfatoriamente os cinco tipos representados na Figura 9(a). Ressalta-se, no entanto, que a determinação da área específica a partir desse modelo é válida somente para as isotermas do tipo II e IV. O valor de S_{BET} não representa a área da superfície real dos sólidos, no caso de isotermas do tipo I, III e V.

As isotermas do tipo III e V são características de sistemas com calor de adsorção praticamente nulo, envolvendo pequenos volumes de gás e sendo freqüentemente observadas em corpos com área de superfície (área específica) inferior a $5m^2/g$. Isso impossibilita a determinação de S_{BET} . Por outro lado, as isotermas do tipo I são características de sólidos contendo poros com dimensões inferiores a 2,5nm, denominados "microporos" e, portanto, com tamanho muito próximo ao das moléculas dos gases usuais, o que não é um caso recorrente dos sistemas de pastas, argamassas e concretos.

Sólidos contendo mesoporos: as histereses do tipo H1, H2 e H3 (veja-se Figura 9(b)) são típicas de materiais contendo poros de dimensões entre 2,5nm e 100nm, denominados "mesoporos". Apresentamos, a seguir no Quadro 2, um resumo das formas das geometrias dos poros em função da histerese.

Geometria de poros	Tipo de histerese
Cilindro aberto nas duas extremidades	H1
Cilindro com uma extremidade fechada	Não há histerese
Garrafa	H2
Vidro de tintureiro	H2
Poros formados pelo empilhamento de plaquetas paralelas	H1
Cônica, piramidal, fendas	H3

QUADRO 2 - Forma de diferentes geometrias de poros.

SANTILLI & PULCINELLI, 1993.

É indispensável, portanto, fazer medidas e análises cuidadosas de todos os poros para se estimar a evolução e a melhoria das propriedades das matrizes endurecidas. As técnicas de medidas dos poros e as medidas da variação dos diâmetros dos poros variam de acordo com os pesquisadores que os determinam²⁹. Por outro lado, seus estudos têm focalizado principalmente a pasta de cimento hidratada, sendo pouco realizadas as medidas em argamassa e concreto.

Nas pasta de cimento, nas argamassas e nos concretos há grande distribuição de poros de vários diâmetros, os quais não podem ser medidos (e/ou determinados) por um simples aparelho ou método de medida. Desta forma, os poros de gel com um diâmetro de 1nm a 10nm, os poros capilares com diâmetros de 10nm a 30 μ m, as pequenas bolhas de ar incorporado de 30 μ m a 1mm e as grandes bolhas de ar com diâmetro de 1mm ou maior são medidos por uma série de técnicas, apropriadas a cada faixa de poros. Dentre essas técnicas, está a porosimetria de intrusão de mercúrio. Os diâmetros registrados através da porosimetria de introdução de mercúrio ou método de condensação capilar, que utilizam vários adsorvatos diferentes, principalmente o nitrogênio, a água e o gás hélio, não representam necessariamente os diâmetros verdadeiros dos poros, mas os diâmetros de entrada do fluido nesses poros.

Existem outras técnicas para a medição da porosidade ou diâmetro médio do espaço poroso. K. O. Kjelssen & E. H. Atlassi (KJELSEN & ATLASSI, 1997) relatam que a porosidade de pastas de cimento, argamassa e concreto vem sendo medida satisfatoriamente pela combinação de vários métodos, tais como o método de adsorção e desorção de nitrogênio ou qualquer gás inerte, a porosimetria de mercúrio, a microscopia óptica com método de análise de imagem, e a tomografia computadorizada por raio-x com análise de imagem.

Todos esses métodos são relacionados no Quadro 3, em que a porosidade da pasta, argamassa e concreto é dividida em dois grupos: os vazios de água e os vazios de ar. Os vazios de água compreendem os poros de gel, correspondendo aos espaços internos entre as camadas de C-S-H e a porosidade capilar remanescente, não obstruída (não preenchida) com os produtos de hidratação nas matrizes endurecidas. Os vazios de ar incluem as grandes bolhas de ar introduzidas durante o processo de mistura e as

²⁹ Leia mais: A. Bentur (BENTUR, 1980); H. G Midgley & J. M. Illston (MIDGLEY & ILLSTON, 1983); D. M. Roy & K. M. Parker (ROY & PARKER, 1983).

pequenas bolhas de ar incorporadas pelo uso de algum aditivo incorporador de ar ou redutor de água. Alguns vazios de água formados pelo efeito da exsudação da água sob a superfície do agregado em argamassa e concreto são classificados como vazios de ar, porque a água de exsudação que estava nele é absorvida pela pasta com o avanço da hidratação.

A forma dos poros de gel é freqüentemente representada como uma lâmina ou cilindro, dependendo do formato da camada de C-S-H. Dependendo do comportamento da curva de adsorção e desorção do gás de nitrogênio (histerese), os poros podem ter o formato de uma fenda.

Nesta pesquisa, o método que vem sendo utilizado para a determinação da porosidade em concreto e em pastas com a mesma relação água/aglomerante utilizado no concreto é o método da porosimetria por intrusão de mercúrio, que determina a extensão da distribuição dos diâmetros de poro, e estes, por sua vez, especificam a porosidade capilar (ou seja, de 6nm a 30 μ m). Essa faixa constitui-se matéria de maior interesse sob o ponto de vista de resistência mecânica e, principalmente, de durabilidade.

Nome do poro	Método de medida
Vazios de água:	
- poro de gel	- Método de adsorção e desorção de gás de nitrogênio (BET)
- poros capilares	- Porosimetria de mercúrio
Vazios de ar:	
- pequenas bolhas de ar incorporado	- Microscopia óptica
- grandes bolhas de ar	- Tomografia computadorizada por raio-X.

QUADRO 3 - Variação dimensional dos poros em matrizes endurecidas e seus métodos de medidas.

UCHIKAWA, UCHIDA & HANEHARA, 1991

5.3. Ação da sílica ativa no desenvolvimento da microestrutura da pasta

Com o auxílio de equipamentos e técnicas especiais, tais como microscópio eletrônico de varredura, calorímetro diferencial de varredura, análises térmicas diferenciais, espectroscopia, difração de raio-X, porosimetria de intrusão de mercúrio, análise da distribuição do tamanhos de partículas, análise de área específica por

adsorção física, além da simulação computacional dentre outros, foi possível observar o comportamento das pastas, argamassas e concretos com diversos teores de sílica ativa. Tal procedimento permitiu a modelação e o estabelecimento de teorias para explicar a microestrutura e os mecanismos de ação da sílica ativa na mesma, conforme relatam vários autores³⁰.

A sílica ativa apresenta características e propriedades importantes, as quais a tornam adequada ao uso no concreto³¹. A sílica ativa promove dois importantes efeitos que melhoram as propriedades da pasta de cimento e que conduzem a um concreto de melhor qualidade: o efeito micro filler e o efeito pozolânico.

Através do efeito filler a sílica ativa produz um melhor empacotamento e preenchimento dos vazios da matriz e na interface cimento-agregado, ocasionando um efeito parede e proporcionando uma maior compacidade localizada, portanto, uma ligação mais eficiente entre a pasta e o agregado.

Com o efeito pozolânico tem-se a redução do Ca(OH)_2 , o que aumenta a quantidade de C-S-H produzindo uma matriz de alta resistência e uma obstrução dos poros, efeito este que reduz a permeabilidade de concreto. A pozolanicidade da sílica ativa, por sua vez, pode ser determinada segundo vários métodos, os quais confirmam a atividade pozolânica da sílica.

N. Tenoutasse & A. M. Marion (op. cit.) observaram que o consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica da sílica ativa começa aos 9 dias de idade da pasta a uma temperatura de 20°C. Porém, com a elevação da temperatura para 40°C, a atividade pozolânica já começa com 1 dia de idade. Tais resultados são compatíveis com os encontrados por outros pesquisadores³⁴.

De acordo com P-C Aïtcin, P. Pinsonneaut, D. M. Roy (AÏTCIN,

³⁰ Veja-se mais sobre esse assunto: M. M Regourd (idem, ibidem); K. L Scrivener (idem, ibidem); H. Justines, I. Meland, J. O Bjorgum & J. KRANE (idem, ibidem); S Diamond (op. cit.); S. L Sarkar, & P.C Aïtcin (op. cit.); P. K MEHTA (op. cit.); JENNIGS & JOHNSON, 1986; GARBOCZI & BENTZ, 1991; BENTZ, D. P., 1996; BENTZ, D. P. and STUTZMAN, P. E., 1994; BENTZ, D. P., GARBOCZI, E. J. and QUENARD, D. A., 199; BENTZ, D. P. and GARBOCZI, E. J., 1991.

³¹ Veja-se mais: MONTEIRO, & HUMAN, 1990; K. H. Khayat & P-C Aïtcin (KHAYAT, & AÏTCIN, 1992); L. Hjorth (HJORTH, 1984); M. Dastol (DASTOL, 1984); R. J. Detwiler & P. K. Mehta (DETWILER, & MEHTA, 1989); A. M. Rosenberg & J. M. Gaidis (ROSENBERG & GAIDIS, 1989).

³⁴ Leia-se mais: K. Horri, K. Kohno, K. Amo (HORII, KOHNO & AMO, 1986); H. Uchikawa (idem, ibidem); Aluísio B. Melo (idem, ibidem).

PINSONNEAUT & ROY, 1984), dependendo da natureza do material e do processo utilizado na determinação da reatividade da sílica ativa, esta pode ser considerada um material pozolânico de atividade alta, média ou baixa³⁵. Por outro lado, P-C. Aïtcin, A. C. Gibergues, M. N. Oudjit & A. Vaquier (AÏTCIN, GIBERGUES, OUDJIT, et al, 1986) mostraram que nem a finura nem o teor de sílica exercem papel fundamental em termos de reatividade. Segundo esses autores, os que desempenham papel fundamental na reatividade da sílica são outros elementos, tais como teores de carbono residual (ou carbono não queimado), alumínio e os componentes alcalinos. Entretanto, com as sílicas atuais, observa-se que a reação pozolânica começa já nas primeiras idades, sem necessitar de elevação da temperatura e as características física e química das sílicas afetam a sua reatividade.

H. Justnes & E. J. Sellevold & G. Lundevall (op. cit.), através de vários ensaios confirmam que a sílica ativa pode possuir elevada reatividade pozolânica. A taxa de conversão da sílica ativa condensada em produtos hidratados após 3 dias de cura é de fato elevada quando comparada ao cimento puro à mesma idade. Da mesma forma, após 3 dias de cura, a sílica ativa presente na pasta de cimento reduz o grau de hidratação do cimento, quando comparado à pasta de cimento puro com a mesma idade de cura. O efeito aumenta a idades mais avançadas quando o processo de hidratação é finalizado, ao passo que a reação pozolânica continua até quase a conversão total.

Muitos outros estudos relatam as propriedades pozolânicas da sílica ativa. Segundo Micheline M. Regourd (op. cit., 1980) e S. L. Sarkar & P-C. Aïtcin (op. cit.) nem todas as partículas de sílica ativa reagem à uma mesma velocidade, sendo que algumas partículas reativas podem iniciar o processo de dissolução num período de 24 horas, enquanto outras não reagem antes de um mês. Da mesma forma H. Cheng-Yi & R. F. Feldman (op. cit., 1985b) citam que a alta reatividade ocorre nos períodos iniciais de hidratação. Entretanto, contrariam a conclusão dos pesquisadores B. E. Sheetz, et al. (SHEETZ et al, 1981) e N. Chatterji, et al. (CHATERJI et al, 1982) para os quais a reatividade da sílica ativa era baixa. Salienta-se que essa problemática pode estar associada com a natureza, com o processo e a forma de coleta da sílica ativa pesquisada.

Na pasta, é através da reação pozolânica em conjunto com o efeito micro fíler,

³⁵ Veja-se mais sobre essa questão: M. F. Pistilli, et. al. (PISTILLI, et al, 1984); S. Chatterji (CHATTERJI, 1986).

que se observa uma redução do volume de vazios, proporcionando um fortalecimento da microestrutura, um refinamento dos poros e, por isso, realçando as qualidades do concreto. Esse fato induz à necessidade de se estudar a distribuição granulométrica total dos concretos. Conclui-se, ainda, que a adição da sílica ativa traduz-se em uma pasta muito mais densa, o que resulta em concreto ou argamassa com microestrutura mais homogênea e uniforme.

A sílica ativa também contribui para reforçar a ligação pasta-agregado, proporcionando o aumento da resistência do compósito conforme relatam A. Goldman & A. Bentur (GOLDMAN & BENTUR, 1989). Da mesma forma, J. A. Larbi & J. M. Bijen (LARBI & BIJEN, 1990, 1992) e J. M. Bijen & R. Selst (BIJEN & SELST, 1993) confirmam que uma maior compacidade na interface pasta-agregado é alcançada com um decréscimo do teor de hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 na interface. Tal resultado deve-se às reações pozolânicas.

H. Cheng-Yi & R. F. Feldman (op. cit.) também verificaram que a sílica ativa reage com a maior parte do Ca(OH)_2 nos primeiros 28 dias de reação. Em pasta com 30% de adição de sílica ativa o Ca(OH)_2 foi consumido em 14 dias. No entanto, em pastas com 10% de adição de sílica ativa, a redução do Ca(OH)_2 foi de aproximadamente 8% em relação à massa de cimento, implicando uma relação Ca/Si muito baixa e igual a 0,7. Para as argamassas, a hidratação da pasta em presença de areia ocorreu de uma forma ímpar. Isso aconteceu provavelmente devido a esse agregado atuar como sorvedouros de cristais de Ca(OH)_2 , que se depositam sobre os grãos, resultando numa relação Ca/Si de aproximadamente 1,0.

Pesquisas conduzida por H. Justnes & J. Havdahl (JUSTNES e HAVDAHL, 1991) demonstraram que altas dosagens de sílica ativa e pequenas relações água/aglomerante $a/(c+sa)$ provocam grande consumo de Ca(OH)_2 . No entanto, o pH manteve-se mais elevado que 12,5, mesmo em misturas em que o Ca(OH)_2 não foi detectado. Posteriormente, J. Havdahl & H. Justnes (HAVDAHL & JUSTNES, 1993) apresentaram resultados de pastas de cimento com relação água aglomerante ($a/(c+sa)$) entre 0,2 e 0,4 com teores de sílica ativa de 0% a 20%. Tais resultados tiveram o objetivo de aumentar o teor de Ca(OH)_2 com o acréscimo da relação $a/(c+sa)$ devido ao incremento no grau de hidratação do cimento. O Ca(OH)_2 foi consumido em todas as misturas com 20% de sílica ativa antes de 91 dias de cura e antes de 420 dias para as misturas com 15% de SA. Em todas as misturas (pasta de cimento + sílica ativa) em que

o Ca(OH)_2 foi consumido, o pH apresentava-se acima de 12,5, fato esse que pode ser explicado pela alcalinidade fornecida pelo C-S-H; fato este que demonstra que a sílica ativa não reduz o pH do concreto.

O consumo de Ca(OH)_2 pelas reações pozolânicas, além da determinação direta, pode ser monitorado pela evolução da quantidade de água não evaporável fixada pelos compostos hidratados. H. Uchikawa (op. cit.) revela que a quantidade de Ca(OH)_2 remanescente em concreto de elevado desempenho com adição de sílica ativa é menor que 1,0% e, para concreto de elevadíssimo desempenho, é menor que 0,3%, comparado ao concreto convencional (veja-se Figura 10). Esse decréscimo da quantidade de Ca(OH)_2 é devido à reação pozolânica com a sílica ativa, a qual, em concretos de elevado desempenho, consome o Ca(OH)_2 .

A avaliação feita por H. Uchikawa (op. cit.), direcionou-se a concretos de 35MPa, 85MPa e 120MPa, respectivamente classificados como concreto convencional, elevado e elevadíssimo desempenho. Analisou-se as imagens a partir de amostras com superfície polida para cada um dos concretos, em microscópio óptico de baixa magnificação (CMA/EPMA) através do qual é possível se determinar a taxa de Ca/Si em C-S-H (veja-se Tabela 10).

H. Uchikawa (op. cit.) concluiu, então, que essa relação Ca/Si apresenta-se em maior quantidade no concreto convencional e vai decrescendo para o concreto de elevado desempenho e elevadíssimo desempenho da mesma forma como decresce a quantidade de Ca(OH)_2 . É claramente observável no concreto de elevadíssimo desempenho que a taxa Ca/Si em C-S-H produzido na interface de agregados é menor que em outras partes. Além disso, constatou-se que a variação da composição é pequena.

S. Diamond (op. cit., 1986) e C. L. Page & O. Vennesland (PAGE & VENNESLAND, 1983) relatam que a baixa relação Ca/Si presente no C-S-H possibilita um aumento na sua capacidade de incorporação de íons álcalis e de alumínio, explicando, assim, parcialmente, a resistência do concreto com sílica ativa a ataques químicos e reações álcali agregado.

Figura 10 - Quantidade de água combinada e Ca(OH)_2 de concreto convencional, elevado e elevadíssimo desempenho (Cimento tipo II ASTM).

H. Uchikawa (UCHIKAWA 1993).

A água combinada na pasta de cimento endurecido varia de acordo com a relação água/aglomerante ao longo do tempo. A água combinada em pastas com um dia de hidratação aumenta com a redução da relação água/cimento, e as pastas após 3 dias e 7 dias de hidratação apresentaram o máximo de água combinada para uma certa relação água/cimento, embora a água combinada em pastas de cimento a idades mais avançadas aumentasse com o aumento da relação água/cimento. Possivelmente esse fato seja devido ao calor de hidratação, acelerando a hidratação no estágio inicial.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ca/Si
CC	17,6-21,5	1,6-2,6	1,0-1,5	34,9-43,6	0,3-1,7	0,9-1,7	0,14-0,51	0,05-0,50	1,98-2,50
CED	22,5-27,0	1,4-3,6	0,5-1,2	47,6-56,7	0,4-1,3	1,0-2,5	0,10-0,44	0,12-0,23	1,80-2,13
CED ₁	23,9-25,6	1,7-2,2	1,0-1,1	48,2-50,1	0,5-0,7	1,4-1,9	0,15-0,28	0,02-0,04	1,70-1,90

Tabela 10 - Composição química (%) de C-S-H em concreto, medido em microscópio de baixa magnificação.

H. Uchikawa (UCHIKAWA, 1993).

Onde: CC - concreto convencional; CED - concreto de elevado desempenho; CED₁ - concreto de elevadíssimo desempenho.

O concreto de elevadíssimo desempenho contém mais água combinada do que o concreto convencional, apesar da baixa relação água/cimento. Isso é causado pela elevada quantidade de pasta por unidade de volume devido à composição ser rica em cimento. No entanto, isso não ocorreu com o concreto de elevado desempenho que apresentou menos água combinada (vide Figura 10) do que aquela do concreto convencional. A redução do consumo de Ca(OH)_2 de pasta de cimento diminui à

medida que aumentam os teores de sílica ativa, indicando que o teor de sílica ativa é de aproximadamente 24% e, por isso, elimina o hidróxido de cálcio. Esse número varia na literatura e depende do método usado para se determinar a quantidade de hidróxido de cálcio e composição do cimento, conforme L. Hjorth (op. cit.), E. Sellevold & T. Nielsen (op. cit., 1987).

De acordo com Povindar Kumar Mehta (op. cit., 1988), a adição de pozolanas (em particular a sílica ativa) no concreto de elevado desempenho se traduz por uma grande melhoria na microestrutura, resultando em uma maior compacidade da pasta e da interface, melhorando as propriedades do concreto, em especial aquelas relacionadas com a penetração de líquidos e gases.

5.3.1. Influência da sílica ativa na porosidade

Segundo R. F. Feldman & H. Cheng-Yi (op. cit.), apesar da maior porosidade em estruturas contendo sílica ativa, esta apresenta uma baixa permeabilidade em função da grande descontinuidade que produz nos poros da matriz. Porém, essa maior porosidade é evidenciada somente nas primeiras idades e diminui com o progresso da hidratação.

Os estudos desenvolvidos por Dale P. Bentz & E. J. Garboczi (op. cit.), analisam o efeito de adições minerais em pastas de C_3S com relações água/aglomerante de 0,35, 0,5 e 0,7 em função da porosidade conectada *versus* o grau de hidratação. Os autores mostraram, ainda, que para a menor relação água/aglomerante, a adição de sílica ativa provoca uma grande redução no grau de hidratação crítica, valor este que ocasiona a descontinuidade dos poros. Tal redução é causada pelo volume extra de produtos de hidratação produzidos pela reação pozolânica. Esta redução é muito mais acentuada para a relação água/aglomerante igual a 0,35, cujas pastas com sílica ativa apresentaram estrutura porosa descontínua para um grau de hidratação menor que 50%, ou seja, os poros, nessa pasta, passam a ser descontínuos a um grau de hidratação de 44% (valor característico para sete dias de cura), sendo que esse efeito não ocorreu para a pasta com relação água/aglomerante de 0,7.

R. F. Feldman & H. Cheng-Yi (op. cit.), mediram as características da porosidade de pastas com cimento e sílica ativa e relações água/aglomerantes 0,25 e 0,45. Encontraram a formação relativamente descontínua de poros em pastas de cimento

contendo sílica ativa após sete dias de cura. A mesma tendência de estrutura de poros foi observada em medidas da permeabilidade de pastas de cimento e sílica conduzidas por N. Banthia & S. Mindess (BANTHIA. & MINDESS, 1989), em estudo da resistência de pasta contendo sílica ativa elaborado por R. J. Detwiler & P. K. Mehta (op. cit.), e na zona de transição pasta de cimento/aço em estudos de R. J. Detwiler (DETWILER, 1990).

Por outro lado, existem muitos estudos do efeito da redução da velocidade de hidratação em pastas com sílica ativa, então chamado de “redução de sete dias”. Esse efeito influi na melhoria do desempenho das propriedades dos materiais, desempenho esse que é atribuído à demora da reação pozolânica entre a portlandita (Ca(OH)_2) e a sílica ativa, conforme relatos de R. J. Detwiler & P. K. Mehta (op. cit.). De outra maneira, Dale P. Bentz & E. J. Garboczi (op. cit.) sugerem outra possibilidade, ou seja, não existe demora no início da reação pozolânica entre a sílica e a portlandita. Isso porque, na comparação de duas pastas de cimento com uma mesma relação água/aglomerante, uma contendo sílica e a outra não, observa-se que as curvas do processo de hidratação divergem: uma afasta-se para mais longe da outra.

Pelo fato de o produto de reação pozolânica preencher a porosidade mais eficientemente do que a formação do hidróxido de cálcio, o grau de hidratação final encontrado para o sistema contendo sílica ativa é menor do que para o sistema de pasta sem adição de sílica. Na Tabela 11 são apresentados valores do grau hidratação como função de várias relações água/aglomerante e a percentagem de sílica ativa em relação à massa de cimento. Nessa tabela, os dados indicam que, como a relação água/aglomerante aumenta, da mesma forma uma maior hidratação ou maior quantidade de sílica ativa é necessária para se conseguir a descontinuidade da porosidade capilar.

Com base na Tabela 11, fixando-se o grau de hidratação, a quantidade crítica necessária de sílica ativa para se conseguir a descontinuidade dos poros capilares varia com a relação água/cimento. Assim, por exemplo, para $\alpha=0,6$ nota-se que para as relações água/aglomerante (kg/kg) de 0,375, 0,4, 0,425, 0,45 e 0,475 as quantidades de sílica necessárias para se conseguir a descontinuidade dos poros são, respectivamente, 2,5%, 5%, 7,5%, 10% e, 12,5% em massa.

Portanto, uma maior relação água/aglomerante necessita de um aumento na quantidade de sílica ativa. Ou seja, quanto maior a relação água/aglomerante, maior a porosidade e, conseqüentemente, maior a quantidade de sílica ativa para que se tenha

uma porosidade descontínua.

Relação	Quantidade de sílica ativa (%)									
A/C	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	20	25	30
0,225	0,31	0,27	0,23	0,22	0,22	0,22	0,21	0,20	0,20	0,19
0,250	0,36	0,32	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
0,275	0,41	0,37	0,32	0,30	0,29	0,29	0,29	0,28	0,27	0,26
0,300	0,46	0,42	0,37	0,33	0,33	0,32	0,32	0,32	0,31	0,30
0,325	0,51	0,47	0,42	0,37	0,37	0,36	0,36	0,35	0,35	0,34
0,350	0,56	0,52	0,47	0,42	0,41	0,40	0,40	0,39	0,38	0,38
0,375	0,61	0,57	0,52	0,47	0,44	0,44	0,44	0,43	0,42	0,41
0,400	0,66	0,62	0,57	0,52	0,48	0,47	0,47	0,47	0,46	0,45
0,425	0,71	0,67	0,62	0,57	0,53	0,51	0,51	0,50	0,50	0,49
0,450	0,76	0,72	0,67	0,62	0,58	0,55	0,55	0,54	0,53	0,53
0,475	0,81	0,77	0,72	0,67	0,63	0,59	0,59	0,58	0,57	0,56
0,500	0,86	0,82	0,77	0,72	0,68	0,63	0,62	0,62	0,61	0,60
0,525	0,91	0,87	0,82	0,77	0,73	0,68	0,66	0,65	0,65	0,64
0,550	0,96	0,92	0,87	0,82	0,78	0,73	0,70	0,69	0,68	0,68
0,600	.-	.-	0,97	0,92	0,88	0,83	0,78	0,76	0,76	0,75
0,650	.-	.-	.-	.-	0,98	0,93	0,88	0,84	0,83	0,82
0,700	.-	.-	.-	.-	.-	.-	0,98	0,91	0,91	0,90

Tabela 11 - Grau de hidratação necessário para se conseguir a descontinuidade dos poros para várias relações água/aglomerante e % de sílica ativa.

Dale P. Bentz & E. J. Garboczi (BENTZ & GARBOCZI, 1992).

Resultados similares aos apresentados na Tabela 11 foram obtidos anteriormente por N. S. Barke & L. R. Roberts (BARKE & ROBERTS, 1989), que mediram a permeabilidade de cloretos em concretos contendo várias percentagens de sílica ativa.

Estas considerações assumem caráter importantíssimo quando se considera a aplicação de concretos de alto desempenho na produção de pisos industriais, tendo em vista que, dependendo das características da indústria (manipulações de agentes agressivos ao concreto, como óleos, sais, produtos cítricos, açúcares, etc.) há a necessidade de tornarem duráveis essas pistas de rolamentos e estocagem, a ponto de não permitir a desagregação ou lixiviação de produtos hidratados do concreto, os quais podem afetar sobremaneira a atividade industrial. Também fica evidente a importância da cura do concreto, a fim de se conseguir o grau de hidratação adequado para os vários casos de estrutura e tipologia de obra.

5.4. Microestrutura da zona de transição pasta - agregado

De uma maneira simples, o concreto é geralmente modelado como um material composto de duas fases, normalmente o agregado e a pasta de cimento. Entretanto, para melhor compreender e controlar o comportamento da resistência e a propriedade de transporte dos fluídos (permeabilidade), é interessante entender o concreto como um material com três fases. A terceira fase é a zona de transição interfacial entre a pasta de cimento e as partículas de agregados graúdos.

Assim, S. Mindess (op. cit.) ressalta que as propriedades mecânicas do concreto não devem depender somente das propriedades da pasta de cimento e do agregado graúdo, mas também das propriedades da interface pasta-agregado (zona de transição).

Há muito se sabe que a região da interface é a região mais frágil do concreto. É geralmente nessa região que, sob tração ou compressão, as fissuras tenderão a se formar e propagar preferencialmente ao longo da interface cimento-agregado. De fato, devido à retração por secagem, exsudação e variação do volume durante a hidratação, algumas fissuras na interface entre pasta de cimento e agregado podem ser observadas antes da aplicação de qualquer carregamento externo. Portanto, como a aderência do sistema pasta de cimento x agregado é de grande importância na determinação do desempenho do concreto, sua natureza e os fatores que a afetam devem ser discutidos.

A microestrutura na zona de transição é caracterizada pela alta porosidade, composta de poros relativamente grandes e, muitas vezes, contendo grandes cristais de hidróxido de cálcio. Essa zona não é peculiar apenas em superfície dos agregados, mas também está presente em outras interfaces em compósitos à base de materiais cimentícios, tais como a região da interface aço-cimento.

Existe consenso entre os pesquisadores de que a microestrutura da região de contato entre a pasta e os agregado é diferenciada da matriz (região fora da zona de transição), apresentando as seguintes peculiaridades:

- nessa zona, há maior quantidade de cristais de hidróxido de cálcio e de etringita, sendo esses materiais mais bem formados e de maior tamanho;
- os cristais de hidróxido de cálcio estão orientados, preferencialmente, de modo que seus planos basais de clivagem sejam, aproximadamente, perpendiculares à superfície do agregado;
- a porosidade da interface é maior do que a da matriz.

De uma forma geral, a aderência da pasta de cimento com o agregado resulta de algumas combinações de intertravamento mecânico do cimento hidratado com a superfície do agregado, da força de atração entre eles (forças de van der Waals) e, em alguns casos, das reações químicas entre o agregado e a pasta de cimento. A relativa importância deste processo, no entanto, ainda não está bem esclarecida. Embora a natureza da ligação pasta de cimento x agregado venha sendo ostensivamente investigada, a precisa relação entre a natureza da ligação e o desempenho do concreto ainda é matéria em aberto, conforme ressalta Povindar Kumar Mehta (op. cit., 1994).

A observação com microscópio eletrônico de varredura, em amostras fraturadas de concreto, revela que existem distintas diferenças na microestrutura da pasta de cimento entre as áreas que estão dentro e fora da zona de transição (matriz). A pasta de cimento dentro da zona de transição é usualmente caracterizada por porosidade elevada e produtos cristalinos de grandes tamanhos, consistindo-se, em sua maior parte, de hidróxido de cálcio e etringita. Isso é causado pelas partículas de agregado graúdo, devido ao efeito parede, impedindo que parte da água exsuda para a superfície do concreto.

Como resultado, a relação água cimento local da pasta de cimento próximo à superfície do agregado torna-se substancialmente maior que a relação água/aglomerante da pasta distante do agregado. Esta distribuição heterogênea da água no concreto fresco é a principal causa da diferença de microestrutura na pasta de cimento hidratado, como afirmado acima.

Como se sabe a resistência da pasta de cimento depende principalmente das forças de atração de van der Waals, ou seja, a resistência será maior, quanto mais compacta seja a pasta (isto é, livre de grandes poros) e quanto menos cristalinos sejam os produtos de hidratação (ou seja, tenha uma alta área superficial, uma alta massa molecular e um comprimento de cadeia maior – maior quantidade de C-S-H).

Sob esse ponto de vista pode-se entender porque a pasta de cimento dentro da zona de transição é menos resistente do que a pasta fora da zona de transição. Conseqüentemente, quando o concreto é submetido a alguma tensão, espera-se que as primeiras fissuras apareçam na zona de transição. Por essa razão é que, com a adição de sílica ativa nesse sistema, se tem um acréscimo de resistência, pois devido à alta coesão da pasta, ocorre praticamente a ausência de exsudação interna (na zona de interface), o que leva a uma diminuição de concentração de tensões no sistema matriz x agregado e

produz maior quantidade de C-S-H. Dessa forma, a alta resistência passa a ser governada pelos agregados, os quais, por sua vez, terão de ser considerados segundo sua forma. Daí a discussão acerca do fato de os agregados de menor dimensão proporcionarem melhores distribuições de tensões.

A zona de transição apresenta uma espessura típica entre 10 μ m - 50 μ m, que é dependente da relação água/cimento, do tamanho e da granulometria do agregado e do uso de adição ou aditivo na produção do concreto. D. N. Winslow, M. D. Cohen, D. P. Bentz, K. A. Snyder & E. J. Garboczi (WINSLOW, COHEN, BENTZ, et al., 1994) argumentam que a percolação na zona de transição, ainda que em microfissuras interconectadas, ocorrerá, de fato, em concretos utilizados correntemente nas construções. Esses autores afirmam ainda que, devido aos possíveis efeitos adversos da percolação na zona de transição ao longo do tempo, no desempenho do concreto é crucial promover melhorias nas características da microestrutura da interface na zona transição, além de melhorias na distribuição granulométrica e na quantidade de agregados, para se obter um aumento no tempo de vida do concreto.

Embora a zona interfacial formada na presença de sílica ativa seja mais densificada, vários pesquisadores vêm obtendo resultados com ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio que sugere a formação de uma rede de poros grandes (macroporos) em argamassas e concretos contendo sílica ativa, levando a entender que a presença desses macroporos é devido à dissolução dos cristais de hidróxido cálcio durante a reação pozolânica, o que ocorre topoquimicamente na superfície da sílica ativa.

V. A. Paulon (PAULON, 1991, 1996) ressalta que nas pastas com adições de materiais pozolânicos, a espessura da zona de transição diminui com a idade, o que se explica pelo efeito filler (melhor preenchimento dos vazios). A eficiência da sílica ativa, tanto como material pozolânico de reação rápida quanto como filler de alta eficiência, resulta em diminuição rápida da espessura da zona de transição, porém somente após os três primeiros dias. Por outro lado, Dale P. Bentz (op. cit.) relata que a adição de filler inerte numa percentagem de 10% geralmente será ineficiente na melhoria da homogeneidade da microestrutura da zona interfacial quando a relação água/aglomerante for maior que 0,4 e, especialmente, se esses fillers forem inertes tanto química quanto fisicamente. Ademais, segundo este autor, a adição de materiais pozolânicos reduz, mas não elimina, o gradiente da porosidade capilar na zona

interfacial do concreto.

Uma zona de transição pasta-agregado mais densa e mais homogênea, resulta também no aumento da resistência e está documentado pelo uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e pelas medidas de microdureza³⁶. A Figura 11 ilustra a atuação da sílica ativa na interface pasta-agregado do concreto.

Figura 11 - Atuação da sílica ativa na interface agregado-pasta dos concretos.

Ivan R. Almeida (ALMEIDA, 1996).

a) concreto fresco sem sílica ativa, com grande espaço preenchido pela água em torno do agregado (ag), devido à exsudação e ao empacotamento deficiente dos grãos de cimento (CP) na interface.	b) zona de transição do mesmo sistema, em estágio de maior maturidade, mostrando o preenchimento com hidróxido de cálcio (CH) e silicato de cálcio hidratado (CSH). Nota-se, ainda, a presença de espaços vazios, alguns dos quais preenchidos com materiais aciculares, provavelmente etringita.	c) concreto fresco com sílica ativa (SA), cujas partículas preenchem o espaço em torno dos agregados, ocupado na fase "a)" pela água.	d) zona de transição menos porosa, obtida com o sistema "c)" em estágio de maior maturidade.
---	---	---	--

³⁶ veja-se mais sobre o assunto: K. L. Scrivener, A. Bentur & P. L. Pratt (SCRIVENER, BENTUR, & PRATT, 1988); Dale P. D. Bentz, P. E. Stutzman, & E. J. Garboczi (op. cit., 1992); A. Bentur & M. D. Cohen (BENTUR & COHEN, 1987); Dale P. Bentz, J. T. G. Hwang, C. Hagwood, E. J. Garboczi, K. A. Snyder, N. Buenfeld & K. L. Scrivener (BENTZ, HWANG, HAGWOOD, GARBOCZI, SNYDER, BUENFELD, & SCRIVENER, 1994).

6. Aspectos relacionados à produção do concreto de elevado desempenho

Conforme relatos de Fotio Buchas & Juan Buchas (op. cit., cap. 2), para ser possível aproveitar as vantagens e os benefícios do uso de concreto de elevado desempenho é necessário um conhecimento específico das propriedades de seus ingredientes e sua interação. Para o autor, apenas as empresas que apontarem para um salto tecnológico imprescindível, serão as que se mostrarão em condições de satisfazer os requisitos fundamentais de qualidade e de serviço, os quais implicam produzir e entregar o concreto de alto desempenho. Ademais, as empresas terão de superar alguns parâmetros, como os que seguem abaixo:

- a) de ordem física - limitações que podem existir quanto às instalações próprias, espaço para armazenamentos em grandes quantidades, capacidade de mistura, transporte, produção e controle de qualidade de dosagens, as quais, inclusive, são simultaneamente muito diferentes ;
- b) de tecnologia de concreto - a produção destes concretos requer uma maior capacidade técnica de pessoal e da existência de um laboratório cada vez mais importante, assim como de equipe profissional de tecnologia do concreto, que permita realizar as dosagens mais apropriadas a cada caso;
- c) de materiais - a capacidade de cada empresa de obter material que requeira, cada vez mais, maior qualidade. Somam-se, ainda, as condições de recepção e de armazenamento em grandes quantidades de agregados, cimentos e aditivos.

Deve-se enfatizar, ainda, a importância do conhecimento do projeto e da tipologia do elemento estrutural, da própria estrutura como um todo em conjunto com

os parâmetros característicos dos materiais. Sobre isso, será apresentado mais adiante, uma discussão em detalhes.

De acordo com Povindar Kumar Mehta (op. cit., 1996), um concreto de alta qualidade não terá, necessariamente, um bom desempenho sob condições adversas, a menos que sejam totalmente observados os parâmetros que influenciam na produção do concreto, tais como: lançamento, adensamento e cura. Experiências anteriores revelam que, freqüentemente, os defeitos na microestrutura e heterogeneidade são as principais fontes de microfissuras no concreto, causadas por práticas não adequadas de lançamento, adensamento e cura, dentre outros motivos.. O resultado final, devido à deterioração prematura, é a elevação do custo da estrutura durante sua vida útil.

Povindar Kumar Mehta (op. cit.) enfatiza que a impermeabilidade do concreto é a primeira linha de defesa contra alguns processos químicos e físicos de deterioração do concreto, podendo-se lançar mão de técnicas para melhorar a qualidade da microestrutura do concreto afim de, assim, aumentar a sua durabilidade.

Do ponto de vista do comportamento mecânico e da durabilidade, a utilização de concreto de alta resistência e desempenho pressupõe um conhecimento maior e muito mais criterioso do que a utilização daqueles convencionais até então praticados. Trata-se de elaborar estruturas mais esbeltas. O controle na execução, por sua vez, deve ser, necessariamente, objeto de conhecimento no processo de elaboração de projeto. Uma simples falha de execução em um pilar (por exemplo, a ocorrência de desagregação do concreto na base do pilar ou formação de “ninhos” de concretagem em outro local) não pressupõe um tratamento rotineiro nos moldes como são elaborados nas obras convencionais. As solicitações atuantes são muito maiores, as seções são menores, a compacidade do concreto deve ser adequada e os procedimentos de cura, muito mais efetivos, conforme declaram I. J. Silva, J. B. L. Liborio, A. B. Melo & C. C. Amaral (op. cit.). No entanto, para a garantia dessas hipóteses, deve-se aproveitar um conjunto de medidas a fim de orientar e balizar as atividades que serão realizadas durante o processo de produção. Tal procedimento deve ser considerado em função de uma análise criteriosa das suposições de projeto, da tipologia das obras e das disponibilidades e viabilidade dos empreendimentos. Novamente, portanto, o que se torna imperioso é a realização do projeto.

Para S. B. Melhado (MELHADO,1994) e S. B. Melhado & M. A. F. Violani (MELHADO & VIOLANI, 1992) o projeto deve ser capaz de subsidiar as atividades de

produção em canteiro com informações de alto nível, as quais não poderiam ser igualmente geradas no ambiente de obra e em condições fixas. Esse projeto deve, em toda sua extensão, conter todos os elementos básicos e suficientes para realização global da obra, possibilitando a verificação da sua viabilidade e exequibilidade, as diretrizes e restrições, os objetivos e alternativas.

Ressalta-se que a concepção do produto a ser construído é talvez o momento mais importante de análise, dado que é justamente nessa etapa que serão elaboradas todas as hipóteses necessárias e que devem ser suficientes para uma perfeita execução do objeto a se construir (por exemplo, um pavimento de concreto de elevado desempenho terá um tratamento diferenciado em relação à execução de sistemas estruturais tipo pilares e vigas). É neste momento, que os melhores materiais serão escolhidos para compor determinado produto, bem como a escolha da técnica adequada a se aplicar, a qual deverá satisfazer com qualidade e durabilidade toda a edificação. Ademais, terá que se pensar nos controles necessários para se alcançar aqueles objetivos. Tais controles deverão privilegiar, através do perfeito entendimento, o conhecimento das atividades do construtor, cuja pessoa realizará a composição ou montagem dos subsistemas integrantes do produto construção.

Em síntese, todas as informações técnicas necessárias para a perfeita compreensão do projeto e, conseqüentemente, para a sua execução devem ser levadas em conta. Esse procedimento é de fundamental importância, visto que nem sempre os autores do projeto são os responsáveis pela execução do empreendimento. Torna-se mister considerar, ainda, que um simples erro na especificação de um material, equipamento, ou técnica de execução, dentre algumas dezenas de alternativas, poderá desencadear um sério problema.

De acordo com Geraldo C. Isaia (op. cit.), para que as metas ideais sejam alcançadas é necessário modificar alguns enfoques atuais, desde o projeto até os métodos e procedimentos construtivos. No campo da tecnologia do concreto, para que sejam executadas estruturas com elevado desempenho, em especial em ambientes agressivos, não haverá mais lugar para dosagem do concreto, baseada simplesmente na lei secular de Abrams. Ela será, muito provavelmente, substituída pela relação microestrutura x desempenho. A execução de estruturas leves, delgadas e duráveis requererá a produção de concreto dosado para fim específico e sob medida, no qual se farão relevantes as relações entre as propriedades requeridas pela estrutura e o efetivo

desempenho do concreto dosado e ensaiado nas condições de obra (e não de laboratório)^{36a}.

Surge, pois, a necessidade de realização do tratamento técnico e científico dos procedimentos através da realização do projeto. É o momento ideal para se refletir, especificar, resolver as dúvidas, ou seja, lançar mão de todas as estratégias possíveis para que se possa, contemplando todas exigências de uso, realizar ou produzir efetivamente o objeto intentado, conforme relatam I. J. Silva, J. B. L. Liborio, A. B. Melo & C. C. Amaral (op. cit.).

No projeto, as diretrizes e restrições que estarão afetas a cada situação regional ou particular deverão ser abordadas. Os objetivos deverão ser elencados e especificados com cautela afim de que sejam traçados com clareza absoluta. É importante, também, que propostas diversas de alternativas para o evento sejam pesquisadas até que uma alternativa final seja alcançada.

Outro fator a ser considerado é a integração entre as várias partes envolvidas no projeto. O trabalho conjunto de todos os envolvidos no processo é fundamental para se reduzirem ou eliminarem possíveis falhas que podem culminar em problemas de qualidade, de custo e outros insucessos. Finalmente, os bons procedimentos previstos nas normas técnicas deverão estar presentes e balizar todas as etapas do projeto e execução e, na sua falta, devem ser plenamente justificados.

Uma vez definidas as fases do projeto, é importante realçar e planejar todas as atividades que deverão fazer parte da execução (no caso particular do CED) ou que deverão ser desenvolvidas pelo construtor.

Isso porque, se o projeto de execução (ou produção) apresentar erro, significará a transferência da tomada de decisão para um momento que não é o mais oportuno (ou seja na obra) e pela pessoa menos indicada, ou seja, o empreiteiro, encarregado do processo de execução, ou produção da obra. Esse fato é de fundamental importância posto que o empreiteiro estará preocupado com uma série de outras questões, como, por exemplo, garantir as hipóteses do projeto, otimizar equipes, equipamentos e instalações de apoio, adquirir, garantir e controlar a qualidade e o recebimento de materiais. Portanto, a transferência do momento de decisão (projeto $\Rightarrow$ obra), por si só, já

^{36a} Veja-se mais sobre o assunto: RANDALL & FOOT, 1989; BURNETT, 1989; HOWARD & LEATHAM, 1989; SMITH & RAD, 1989.

caracteriza uma agravante, visto que no instante da execução, via de regra, o tempo para tomada de decisões é bastante curto, não contribuindo para alternativas mais bem elaboradas. Reforça-se novamente, que as obras, independentemente da etapa de execução, deverão sempre ser tratadas cientificamente. Essa questão é que permite fazer a opção pelo uso de uma determinada tecnologia.

No tocante aos parâmetros exigidos para garantir a qualidade e exequibilidade do CED, eles devem ser rigorosamente mais eficientes do que os que são usualmente utilizados no controle do concreto convencional, promovendo, assim, a elaboração de um amplo planejamento de todas as atividades (o projeto em si) a partir da montagem de um “check list” ou fluxograma de todas as operações envolvidas. Essas operações ou atividades englobam desde um prévio histórico das partes envolvidas, tais como proprietário, projetista, gerenciadores, empreiteiros, fornecedores, até as especificações dos materiais, equipamentos, forma e técnicas de aplicação, exigência de uso, etc. Um planejamento bem detalhado de todas as atividades permite uma visão clara de todo o trabalho a ser executado, envolvendo todas as atividades participantes do processo, antevendo problemas e fornecendo possíveis soluções.

Assim, apesar dos muitos fatores citados anteriormente, no geral envolvendo a produção do CED, o emprego desse concreto não se respeitando os critérios de utilização correntes na construção será quase que impossível, ou seja, a não observação da execução do CED em função da disponibilidade de materiais existentes, equipamentos convencionais e estes sendo lançados, moldados, aplicados, acabados e curados adequadamente e sem muitos inconvenientes. Ressalta-se, porém, que uma simples transferência de metodologia de execução pautada nos concretos convencionais não é suficiente para contemplar todas as hipóteses (se feitas?!) de projeto do CED.

Assim, fatores influentes deverão ser observados criteriosamente durante a fase de projeto, planejamento e execução. Dentre os principais, figuram os seguintes efetivos I. J. Silva, J. B. L. Liborio, A. B. Melo & C. C. Amaral (op. cit.):

- certificação de que as partes envolvidas conhecem o material com o qual irão trabalhar;
- experiência anterior com o CED;
- capacidade de produção da concreteira (velocidade de carga, estoque de material, etc.);
- aferição e verificação do estado dos equipamentos (balança, caminhões betoneira -

estado das facas, número de rotações quando carregado, condições mecânicas, capacidade, etc.);

- tipologia da obra e tipo de elemento a ser concretado (vigas, pilares, lajes, pavimentos, taxa de armadura, etc.);
- localização da obra e distância entre o local de produção do concreto e o local de aplicação do mesmo;
- itinerário do concreto até a obra (como em caso de central fora da obra); local para manobra do caminhão;
- dimensionamento e capacitação da equipe que irá trabalhar com o concreto na obra;
- tipo de lançamento e transporte do concreto na obra;
- tipo de espalhamento (equipamento de espalhamento controlado a raio laser, espalhamento manual e régua vibratória - em caso de execução de grandes áreas como pavimentos ou lajes);
- tipo de adensamento do concreto e eficiência do equipamento (vibrador de agulha, vibrador de parede, régua vibratória - verificar eficiência quanto à profundidade a ser vibrada, etc.);
- tipo de acabamento da superfície (não sendo recomendável superfície lisa ou polida para a qual se requer uma boa resistência à abrasão, dado que tal processo maximiza a concentração de pasta, com alterações da relação água/cimento, fragilizando, assim, o sistema em face da ação de desgaste, além de propiciar uma maior possibilidade de ocorrência de fissuras por retração plástica);
- sistema e tempo de cura;
- tipo e qualidade dos materiais a serem utilizados;
- tipo e teor de cimento;
- tipo e teor de aditivo superplastificante;
- tipo e teor de adição (no caso em questão, a sílica ativa);
- compatibilidade entre os materiais;
- relação água/aglomerante;
- instante e forma de adição da sílica no concreto (via seca ou via úmida. No caso de via úmida, providenciar instalação de misturadores ou agitadores);
- misturadores da sílica ativa mais a água (local de instalação e capacidade, tempo e instante de mistura);

- relação água/sílica ativa para promover a sua devida dissolução;
- tempo de homogeneização da sílica ativa;
- tempo de mistura do concreto (caminhão betoneira - baixa e alta rotação);
- temperatura de operação;
- umidade relativa;
- planejamento de concretagem;
- velocidade de aplicação;
- nível de resistência a ser atingida (à compressão e/ou tração na flexão);
- correspondência entre corpos-de-prova e concreto aplicado;
- equipe de controle de qualidade do concreto (usina de concreto e obra).

I. J. Silva, J. B. L. Liborio, A. B. Melo & C. C. Amaral (op. cit.) afirmam ainda que, a execução deverá também ser controlada de maneira eficaz, com avaliações rotineiras, para que todas as partes alcancem a sinergia preestabelecida. Isso favorecerá uma proposição ótima, no sentido de se atender e conciliar todos os parâmetros definidos no projeto de dosagem.

Paulo Helene (op. cit., 1987) comenta que a compatibilidade entre as características ótimas do concreto (convencional) fresco para uma dada situação e aquelas exigidas após o seu endurecimento não é facilmente obtida. Nesse sentido, o autor enfatiza a necessidade de se ter um compromisso entre o ótimo e o possível, uma vez que parâmetros importantes de dosagem evoluem em sentidos opostos, segundo o que se pretenda satisfazer: se as exigências para o concreto fresco ou para o concreto endurecido.

Para que o concreto tenha durabilidade, no momento da dosagem deverão ser estudados parâmetros específicos para que a escolha e proporcionamento dos materiais atendam às especificações e a vida útil projetada.

Isso vem de encontro às nossas conclusões e corrobora a feliz afirmação de ELLIS, 1992: “a meta do tecnologista moderno deve ser a produção de concretos que tenha desempenho adequado e seja durável a todas as condições de exposição, em especial projetos que especifiquem uma vida útil elevada”.

Na Figura 12, apresenta-se uma esquematização dos conceitos presentes no modelo de dosagem para fim específico, baseada na proposta de Geraldo C. Isaia (op. cit.), P. Helene (op. cit.) e P. Helene & P. Terzian (HELENE & TERZIAN, 1992).

Ressalta-se que nesta pesquisa foram produzidos concretos de alto desempenho com resistência à compressão acima de 100MPa e com efetiva durabilidade. No capítulo seguinte serão apontados os procedimentos de produção e de ensaio que, segundo a literatura consultada e experiência obtida na produção, influenciam diretamente a qualidade do concreto de elevado desempenho.

Figura 12 – Modelo de dosagem do concreto de elevado desempenho para fim específico.

Geraldo C. Isaia (ISAIA, 1995), Paulo Helene (HELENE, 1987), Paulo Helene & Paulo Terzian (HELENE & TERZIAN, 1992).

7. Síntese da Investigação Experimental

Esta investigação, em função dos objetivos fixados no início deste trabalho, visa a avaliar várias questões pertinentes ao tema "concreto de elevado desempenho", bem como, as determinações experimentais das composições estabelecidas, utilizando-se três tipos de cimento Portland, a saber: CP V ARI Plus, CP V ARI RS e CP II E 32, todos estes em acordo com o disposto pela Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Também estará em análise a influência da adição de sílica ativa quando se comparam os concretos com adição de sílica ativa e os concretos sem a adição de sílica ativa, em função dos resultados obtidos através das avaliações dos ensaios macroscópicos e microscópicos. Faz-se ainda uma análise dos sistemas hidratados dos concretos produzidos em função do teor de água combinada e de hidróxido de cálcio, além de outros compostos presentes observáveis via difração de raio-X e observações microscópicas.

A avaliação das fases presentes nas matrizes de cimento, a partir do teor de água combinada obtida pela técnica de termogravimetria e das fases presentes nos picos dos difratogramas obtidos pela técnica de raio-X também será preocupação nesta etapa da pesquisa. Acrescenta-se, ainda, uma análise do comportamento das matrizes em função do seu sistema poroso, a partir de observações das curvas de distribuição do sistema poroso de pastas e concretos obtidos pela técnica de intrusão de mercúrio e pela técnica BET, de cujas observações torna-se possível tecer ponderações sobre a porosidade de gel. Finalmente, se apresentará uma análise da morfologia e da textura das matrizes de pastas e concretos a partir das técnicas de BET e micrografias obtidas pelo MEV.

7.1. Plano de ensaio e metodologia

Para realizar a investigação das misturas definidas e selecionadas, foi delineado um plano de ensaio, tendo em vista o objetivo geral da pesquisa.

A fim de não ampliar as variáveis envolvidas durante as análises, determinados cuidados foram tomados com respeito aos materiais utilizados. Desta forma, para alcançar as metas desejadas todas as variáveis envolvidas no processo foram definidas da seguinte maneira:

- eleição e caracterização dos materiais, utilizando-se, dentro das possibilidades, os mesmos lotes de cimentos, agregados, aditivos, sílica ativa, etc., com o propósito de se evitar problemas decorrentes de mudança de lotes;
- eleição do procedimento para composição das dosagens, cujo método adotado segue a proposição feita por Paulo Helene (op. cit.) e Paulo Helene & Paulo Terzian (op. cit., cap. 5);
- buscar o menor índice de vazios nas proporções entre os agregados miúdo e graúdo e entre os agregado graúdo e graúdo, visando a maior compacidade do concreto;
- definição da relação água/aglomerante em massas 0,3, 0,4 e 0,5. Tais valores são mantidos fixos para todos os concretos ao longo de todo o experimento. Além disso, manteve-se um abatimento constante para os concretos em $100\text{mm} \pm 20\text{mm}$ às custas de utilização de aditivo superplastificante;
- definição das idades de ensaios: 1, 3, 7, 14, 21, 28, 63 e 91 dias para a resistência à compressão simples; 28 dias para ensaio de módulo de elasticidade e desgaste por abrasão; 7, 14, 28 e 63 dias para a resistência à flexão; 3 e 28 dias para os ensaios específicos (DRX, PIM, TG/DTG e MEV); tempo de imersão, para ensaios de durabilidade em soluções agressivas após os 28 dias de cura, definido como 1, 3, 7, 14, 21, 28 e 63 dias;
- realização dos ensaios segundo as composições dos concretos com e sem sílica ativa, a fim de realçar as diferenças entre eles quanto à resistência à abrasão para idade de 28 dias de cura;
- definição dos parâmetros para preparação das amostras para análise quanto ao seu desenvolvimento da microestrutura. Dentre os parâmetros, figuram: o raio-X, a

porosimetria por intrusão de mercúrio e por adsorção de gás (BET), a termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Essas definições visam a garantir uma relação com a macroestrutura e a retratar o material como todo durante o ensaio.

Para a execução dos concretos e pastas, de maneira geral, foram utilizados os seguintes materiais e procedimentos (para uma visão mais detalhada da caracterização desses materiais, veja-se o Anexo E):

- cimentos: CP II E 32, CP V ARI Plus e CP V ARI RS;
- superplastificante de pega normal: Sikament 300;
- sílica ativa;
- agregado miúdo - areia quartzosa natural proveniente do rio Mogi Guaçu, região de São Carlos – SP. Essa areia apresentou um $D_{\text{máximo}} = 2,4\text{mm}$ e um módulo de finura $MF=2,59$. A massa específica do agregado miúdo foi de $2,62\text{kg/dm}^3$;
- como agregado graúdo, utilizou-se a composição de duas britas na proporção de 40% de brita 1 e 60% de brita 2, ambas provenientes de rocha basáltica da região de Ribeirão Preto – SP. A brita 1 apresentou um $D_{\text{máximo}} = 19,0\text{mm}$ e $MF = 6,86$; já a brita 2, um $D_{\text{máximo}} = 25,0\text{mm}$ e $MF = 8,96$. A massa específica dos agregados graúdos foi de $2,96\text{kg/dm}^3$.

A relação água/cimento (a/c) foi fixada para cada um dos traços de concreto produzido (com e sem sílica ativa), conforme valores relatados anteriormente. Todas as misturas de concreto apresentaram abatimento, medido no tronco de cone, variando de $120\text{mm} \pm 20\text{mm}$ em função da percentagem de SA adicionada na mistura e em função da dosagem do superplastificante.

Foram moldados corpos-de-prova de concretos e pastas de cimento, submetidos à cura úmida em câmara climatizada com uma U.R. de $95\% \pm 2\%$ e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até a data do ensaio. Os corpos-de-prova cilíndricos foram realizados com as seguintes dimensões: diâmetro de 100mm X altura 200mm, para ensaio de resistência à compressão e módulo de elasticidade; os corpos-de-prova prismáticos foram confeccionados com as dimensões de: 150mm x 150mm x 500mm, para ensaio de resistência à tração na flexão, com carregamento nos terços. As pastas com a mesma relação água/cimento dos concretos tinham 1,5cm de altura por 2,54cm de diâmetro. As dosagens são apresentadas na Tabela 13.

7.2. Programa de ensaios e justificativas das dosagens estudadas

Para atender aos objetivos propostos para cada situação, utilizam-se técnicas de ensaios que propiciam análises macro e microscópica das amostras, bem como análises qualitativas e quantitativas dos compostos formados ao longo do tempo. Uma demonstração dessas técnicas é apresentada no QUADRO 4.

Ensaio	Análise dos compostos formados	Objetivos
DRX Difração por raios X	qualitativa	identificar as fases hidratadas e anidras e interpretar a evolução da hidratação
TG Termogravimetria	quantitativa e qualitativa	interpretar a evolução da hidratação, estabelecendo as proporções entre as fases hidratadas ao longo do tempo
PIM Porosimetria por intrusão de mercúrio	quantitativa e qualitativa	avaliar a porosidade e a distribuição dos poros
MEV Microscopia eletrônica de varredura	Semi-quantitativa e qualitativa	confirmar as transformações por observação de imagens e por histogramas de tonalidades de cinza características de cada fase
EDS Espectrômetro de dispersão de energia	quantitativa e qualitativa	confirmar as variações Ca/Si, Al/Ca, Ca/(Si+Al)
Durabilidade	quantitativa e qualitativa	quantificar e qualificar comparativamente o desempenho de resistência química e abrasão
f_{cj} , f_{ctMj} e Módulo	quantitativa e qualitativa	representar o desempenho mecânico

QUADRO 4 - Relação entre os ensaios propostos e os respectivos graus de contribuição e objetivos para as análises.

Da mesma forma, no Quadro 5, apresenta-se o resumo dos materiais e os principais ensaios, nas condições anidro e hidratado, implementados durante a pesquisa.

Condição	Material	Ensaio
Anidro	Cimento Sílica ativa	DRX
Hidratado	Pasta	DRX TG(DTG – termogravimetria derivada) MEV/EDS PIM
	Concreto	MEV/EDS; PIM Resistência à compressão, flexão e módulo de elasticidade Resistência a soluções agressivas e abrasão

QUADRO 5 – Resumo dos ensaios para as condições anidro, pasta e concreto.

A adoção dos três tipos de cimentos visa a verificação da influência de cimentos com área específica considerada alta (em especial os CP V ARI Plus e CP V ARI RS), além da verificação da atuação da sílica ativa em combinação com a escória de alto forno.

A utilização de agregados com $D_{\text{máx.}} = 25\text{mm}$ teve o objetivo principal de se trabalhar o mais próximo possível da realidade observada nas centrais produtoras de concreto usinados da região. Já a utilização das relações água/aglomerante - 0,3, 0,4 e 0,5 - fundamentou-se na montagem de um diagrama de dosagem para os três tipos de cimento com e sem adição da sílica ativa e está intimamente ligada às questões de durabilidade, além de fundamentar-se nas pesquisas desenvolvidas por Dale P. Bentz & E. J. Garboczi (op. cit.), dentre outros pesquisadores. Nesse trabalho, os graus de hidratação necessários para se conseguir a descontinuidade dos poros para as relações água/aglomerante 0,3, 0,4, 0,5 e 10% de sílica ativa são, respectivamente, $\alpha=33\%$, $\alpha=48\%$ e $\alpha=68\%$.

A avaliação macroscópica, tanto do concreto no estado fresco quanto do concreto no estado endurecido, permite acompanhar a evolução dos parâmetros físicos/mecânicos para cada composição e, em seguida, definir uma inter-relação com a microestrutura.

A utilização de técnicas de ensaio para a avaliação microestrutural das composições através da observação do desenvolvimento das fases presentes na matriz, da sua morfologia e estrutura, da velocidade de hidratação, etc., permite fazer um paralelo com a macroestrutura. Dessa forma, é possível conhecer os mecanismos que atuam no desenvolvimento do concreto como um todo e relacionar a microestrutura com o desempenho exigido. O relacionamento entre as estruturas internas das composições também é de grande interesse, sendo importante estabelecer as inter-relações entre microestrutura (porosidade, quantidade de CH e C-S-H, etc.), propriedades físicas (resistência à compressão, à flexão, módulo de deformação, resistência à abrasão, etc.) e propriedades químicas (durabilidade a agentes agressivos, etc.).

Dado o interesse em se verificar o acompanhamento e o desenvolvimento da hidratação e a microestrutura das composições selecionadas para esta pesquisa, é de suma importância investigar as interferências da adição de sílica ativa no processo de

hidratação do meio ligante correspondente a cada mistura. Nessa investigação, leva-se em conta a comparação dos resultados com aquelas pastas sem a adição da sílica, utilizando-se sempre as mesmas relações água/aglomerante dos concretos produzidos a partir de ensaios específicos em pastas. Ao final, observa-se a interferência ou não dos agregados nos resultados obtidos.

Nessa tarefa de comparação, a dosagem do concreto de elevado desempenho está fundamentada na seleção de materiais disponíveis na região e na mistura desses materiais, de modo a se conseguir proporções adequadas para se obter um concreto que atenda as características exigidas no projeto, tanto no estado fresco como no estado endurecido. Leva-se em conta, além disso, os requisitos de economia, ou seja, sempre com o menor custo-benefício possível, cumprindo, assim, os objetivos de proporcionar misturas facilmente trabalháveis, resistências mecânicas e durabilidade compatíveis com as condições de elevado desempenho para fins específicos.

No que se refere ao concreto de elevado desempenho, salienta-se que as suas propriedades não devem ser simplesmente extrapoladas com base nos comportamentos dos concretos convencionais, visto que as diferenças entre esses concretos são de grande importância, principalmente porque os materiais utilizados na produção do concreto de elevado desempenho são, de certa forma, especiais e, portanto, transformam o material num concreto diferenciado. Não obstante, as propriedades exigidas para que o concreto seja denominado de elevado desempenho não são as mesmas que aquelas requeridas para o concreto convencional. Tem-se, em vez disso, o cuidado freqüente de resguardar a faixa de atuação de cada um dos concretos e os intervalos de resistências que caracterizam esses campos de atuações, adequando-os, de outra forma, às ações do meio ambiente ou micro-regiões viciadas, bem como às condições especiais. Diante disso, portanto, foram elaboradas 6 (seis) composições para cada tipo de cimento, sendo 3 composições com a adição de 10% de sílica ativa e 3 composições sem adição de sílica, totalizando 18 (dezoito) composições ou traços. As composições dos concretos, além dos ensaios mecânicos, foram submetidas a ensaios de porosimetria, desgaste por abrasão e resistência a ataques de soluções químicas. Foram elaboradas pastas de cimento e cimento mais adição de sílica ativa (com as mesmas relações água/aglomerante dos concretos) para ensaios de porosimetria, termogravimetria, difração de raios-x e microscopia eletrônica.

Os ensaios, assim cuidados, foram desenvolvidos em dois estágios, em pasta e

em concretos, compostos a partir do estudo de dosagem. Os traços originados desse estudo são apresentados na Tabela 12.

Traços de concreto em massa 1:a:p:agl.						
Com sílica				Sem sílica		
CP V ARI	Traço 1:3,2PS	Traço 1:4,64PS	Traço 1:6,5PS	Traço 1:3,2PN	Traço 1:4,64PN	Traço 1:6,5PN
Plus	1:1,2:2,0:0,3	1:1,82:2,82:0,4	1:2,75:3,75:0,5	1:1,2:2,0:0,3	1:1,82:2,82:0,4	1:2,75:3,75:0,5
	Traço	Traço	Traço	Traço	Traço	Traço
CP V ARI RS	1:3,2RSS	1:4,64RSS	1:6,5RSS	1:3,2RSN	1:4,64RSN	1:6,5RSN
	1:1,2:2,0:0,3	1:1,82:2,82:0,4	1:2,75:3,75:0,5	1:1,2:2,0:0,3	1:1,82:2,82:0,4	1:2,75:3,75:0,5
CP II E 32	Traço 1:3,2ES	Traço 1:4,64ES	Traço 1:6,5ES	Traço 1:3,2EN	Traço 1:4,642EN	Traço 1:6,5EN
	1:1,2:2,0:0,3	1:1,82:2,82:0,4	1:2,75:3,75:0,5	1:1,2:2,0:0,3	1:1,82:2,82:0,4	1:2,75:3,75:0,5
Pastas 1:a/agl.						
Com sílica				Sem sílica		
CP V ARI Plus	Traço 1:0,3PS	Traço 1:0,4PS	Traço 1:0,5PS	Traço 1:0,3PN	Traço 1:0,4PN	Traço 1:0,5PN
	Traço	Traço	Traço	Traço	Traço	Traço
CP V ARI RS	1:0,3RSS	1:0,4RSS	1:0,5RSS	1:0,3RSN	1:0,4RSN	1:0,5RSN
CP II E 32	Traço 1:0,3ES	Traço 1:0,4ES	Traço 1:0,5ES	Traço 1:0,3EN	Traço 1:0,42EN	Traço 1:0,5EN

Tabela 12 – Dosagens dos concretos e suas referidas pastas avaliadas nesta pesquisa.

7.2.1. Ensaios em pastas de cimento com e sem sílica ativa

Dentre os modelos clássicos que estudam a estrutura da pasta de cimento, o modelo de T. C. Powers (POWERS, 1968)³⁷ mostra que a fração dos compostos hidratados pode ser estimada através da relação água/aglomerante (a/agl.) e do grau de hidratação (α) do cimento.

Considerando-se que a combinação da relação a/agl. e o grau de hidratação determina a porosidade da pasta e, dessa forma, a resistência mecânica e a permeabilidade, o estudo está relacionado àquelas duas variáveis. Assim, o grau de hidratação da pasta será avaliado pela quantidade de água não evaporável (água combinada), obtida pela diferença de massa submetida à variação de temperatura entre 110°C e 500°C.

B. K. Marsh & R. L. Day (MARSH & DAY, 1988) e E. J. Selevold & H. Justnes (SELLEVOLD & JUSTNES, 1992) por exemplo, atestam que este ensaio (grau de hidratação por variação de massa) fornece dados adequados para indicar as variações

³⁷ veja-se: T. C. Powers (POWERS, 1968) *apud* Paulo Helene (HELENE, 1987).

do grau de hidratação das pastas. Por outro lado, o acompanhamento qualitativo e quantitativo da evolução dos compostos hidratados, bem como suas características e influência da adição de sílica ativa na microestrutura serão realizados através de análise por microscopia eletrônica de varredura.

Dito isso, esse ensaio possibilita fazer a observação da topografia (superfície polida), análise microestrutural (morfologia das fases) e microanálise de raio-X. Por outro lado, conhece-se o comportamento da microestrutura em pastas com e sem a sílica ativa e, neste último caso, a sua influência na formação, ao longo do tempo das fases, do CH e C-S-H remanescentes, relacionando-a às resistências mecânicas. No Quadro 6, apresenta-se o resumo dos ensaios a serem realizados em pastas de cimento, e cimento e sílica ativa.

Ensaio em pastas para todos os cimentos	Difração de raio-X (DRX)
	TG (DTG)
	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)
	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

QUADRO 6 - Resumo dos ensaios específicos para pastas de cimento Portland.

A discussão dos métodos específicos de caracterização, bem como a preparação das amostras para esses ensaios, tanto na pasta como no concreto, encontram-se nos anexos “A” (DRX), “B” (TG), “C” (PIM) e “D” (MEV).

7.2.2. Ensaio em concreto

A resistência mecânica e a permeabilidade são duas propriedades que se associam pelo fato de que ambas estão relacionadas com a porosidade e a relação gel/espaco. A resistência à compressão é comumente empregada como critério para a avaliação do desempenho dos concretos convencionais, bem como dos concretos de elevado desempenho. Assim, para correlacionar a resistência à compressão às demais propriedades, foram moldados corpos-de-prova cilíndricos [*NBR 5738/1984(MB-2) - Moldagem e cura de corpos-de-prova de concreto cilíndricos ou prismáticos*], rompidos nas idades de 1, 3, 7, 28, 63 e 91 dias [*NBR 5739/1980 (MB-3) – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto*]. Em algumas situações realizaram-se ensaios

para idades mais avançadas.

A estabilidade dimensional dos concretos está relacionada ao alto módulo de elasticidade, à baixa retração e fluência, além das baixas tensões de origem térmica. Dessa forma, foram realizados ensaios para determinação do módulo de elasticidade com extensômetros elétricos de resistência, (segundo o plano II de carga da *NBR8522/1984 - Determinação do módulo de deformação elástica e diagrama tensão deformação*) à idade de 28 dias. Da mesma forma, foram moldados corpos-de-prova prismáticos de 150mm x 150mm x 50mm [*NBR 12142(MB-3483/1991) – Concreto – determinação da resistência à tração na flexão em corpos-de-prova prismáticos*], para a determinação da resistência à tração na flexão, nas idades de 7, 14, 28 e 63 dias.

Na depuração dos resultados de resistência à compressão das dosagens avaliadas de concreto, aplica-se o critério de “Chauvenet”. Isso significa que, em uma série de medidas, a probabilidade de ocorrência de um desvio de valor ‘x’ é menor que $1/2n$, conforme a fórmula seguinte:

$$Px < 1/2n$$

sendo:

Px - a probabilidade de o desvio ser ‘x’

n - o n.º de medidas

Dessa forma, a medida que apresentar desvio acima do estabelecido deve ser rejeitada. Nesta pesquisa, para avaliar a evolução da resistência mecânica das dosagens, utilizou-se 4 medidas ou 4 corpos-de-prova/idade, ou seja ‘n’= 4 (quatro) e, portanto, $Px = 0,125$ (desvio máximo de 12,5%). Isso significa dizer que deve ser rejeitado aquele resultado que tiver desvio máximo de $\pm 12,5\%$ em relação à média (entre os quatro resultados por idade).

7.2.2.1 Verificação da resistência dos concretos frente às soluções agressivas

Nesta pesquisa para a avaliação da resistência a agentes agressivos foram adotados três tipos de soluções, a saber:

ácido inorgânico – solução de sulfúrico a 10%;

ácido orgânico – solução de acético a 10% e;

solução alcalina – solução alcalina de Na(OH) a 20%.

Na falta de uma metodologia genuinamente brasileira de ensaio para a

determinação da resistência ao ataque químico de concreto, argamassa ou pasta de cimento, adotou-se uma metodologia para avaliação da deterioração dos concretos sem e com adição de sílica ativa, baseada nas considerações de FIDJESTOL, 1989, MEHTA, 1983, AMARAL & TEZUKA, 1992, além das normas *ASTM C - 267/1982* e *ASTM C - 494/1982*.

P. Fidjestol (FIDJESTOL, 1989) e Povindar Kumar Mehta (*op. cit.*, 1983) utilizaram métodos para determinação da resistência ao ataque químico de concretos, os quais consistem na imersão dos corpos-de-prova em soluções agressivas e determinação da variação de massa, ou de área da seção transversal. De acordo com esse autor, a solução é mantida com controle de pH sem agitação e em temperatura constante em 20°C. Para MEHTA, 1983, a solução é mantida em constante agitação, com a troca da solução semanal e o concreto submetido a temperaturas constantes de 20°C e 50°C. Equalizando-se essas posições dos autores, adotou-se, nesta pesquisa, um parâmetro de fácil medida: a verificação da perda da massa de corpos-de-prova cilíndricos de 100mm x 200mm, imersos nas soluções definidas anteriormente, após 28 dias de cura úmida, mantidas em temperatura constante, sem agitação e controle de pH. Foi inicialmente previsto um período de 63 dias para observação das massas e dimensões ou até o colapso. Adotou-se como critério para colapso a perda de massa 25% dos corpos-de-provas, conforme estudo de AMARAL & TEZUKO (*op. cit.*).

Além da perda de massa e da verificação dimensional, efetuou-se uma inspeção visual dos corpos-de-prova e da solução e, da resistência mecânica., sendo que tais procedimentos estão de acordo com norma *ASTM C - 267/1982 (Chemical Resistance of Mortars Grouts and Monolithic Surfacing)*, exceto a variação de resistência que apresentou muita oscilação.

Os corpos-de-prova foram lavados e escovados para remoção de óleos, graxas, etc. (usados como desmoldantes ou durante manuseio) e, antes da imersão desses nas soluções agressivas, foram submetidos às seguintes etapas:

- a) saturação dos corpos-de-prova em água por um período de 24 (vinte quatro) horas;
- b) após retirados da água, os corpos de provas devem ser lavados três vezes em água corrente e secos rapidamente com papel absorvente entre cada lavagem;
- c) depois da última secagem com papel absorvente, os corpos-de-prova devem permanecer secando ao ar, durante 1/2 (meia) hora, apoiados em suas faces curvas;
- d) anotação da cor e da aparência superficial dos corpos-de-prova e das soluções nas

quais eles foram imersos; e

e) determinação da massa dos corpos-de-prova e suas medidas nas duas direções (altura e diâmetro).

Observados esses itens, os corpos-de-prova são colocados nas cubas, de forma a ficarem apoiados em suas faces curvas, cuidando-se para não deixá-los em contato uns com os outros. Em seguida, adiciona-se a solução agressiva até a total imersão dos corpos-de-prova, fechando-se a cuba e mantendo-se a temperatura constante de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Após a imersão, procede-se à determinação da massa saturada e à avaliação visual nas idades de 1, 7, 14, 28 e 63 dias de imersão nas soluções. Essa avaliação deve ser efetuada depois que os corpos-de-prova são retirados da cuba, repetindo-se o procedimento anteriormente descrito (do item “a” ao item “e”). Com relação à variação da resistência mecânica (resistência à compressão simples), as determinações serão feitas nas idades de 28 dias e 63 dias de imersão nas soluções empregadas.

7.2.2.2 Resistência à abrasão

Este ensaio consiste na avaliação da resistência ao desgaste, da superfície do corpo-de-prova sujeito à abrasão, conforme procedimento preconizado na norma *BS 812/1975 – (Sampling and testing of mineral aggregates, sands and fillers)*. Essa norma, lembremos, prescreve o procedimento de medida (avaliação) da resistência ao desgaste por abrasão da superfície de agregados.

Os corpos-de-prova foram submetidos ao desgaste superficial de 500 ciclos, correspondendo a 500 rotações do disco de 600mm de diâmetro da máquina de ensaio à abrasão. Para a execução do ensaio, adotou-se o seguinte procedimento :

- a) preparação dos corpos-de-prova (de concreto de elevado desempenho e convencional), cuidando-se para que a superfície estivesse bem regularizada, com dimensões de 90mm de comprimento, por 50mm de largura e por 25mm de espessura;
- b) preenchimento dos reservatórios do aparelho com cerca de 3kg de areia graduada (passando na peneira 0,85mm, e obtendo-se 75% passante na peneira 0,6mm e 0,425mm retidos na mesma), fazendo-se a regulagem da taxa de saída da areia dos reservatórios entre 700g/min. a 900g/min;
- c) determinação da massa inicial dos corpos-de-prova;
- d) colocação dos corpos-de-prova no aparelho, deixando a superfície a ser desgastada

em contato com a superfície do disco do aparelho;

e) colocação do contra peso sobre os corpos-de-prova, mantendo-os comprimidos junto à superfície do disco através de uma massa de 2kg, incluindo a massa do suporte dos corpos de prova;

f) início do desgaste (por abrasão) da amostra, num total de 500 ciclos para cada amostra, corresponde a um percurso de 942m;

retirada dos corpos-de-prova da máquina, seguindo-se a determinação da massa final;

determinação da perda de massa pela amostra durante o ensaio através da correlação:

$$\text{Perda de massa (\%)} = \left(\frac{a - b}{a} \right) \times 100,$$

onde:

a = massa inicial do corpo-de-prova;

b = massa final do corpo-de-prova, obtida após o desgaste.

8. Resultados e Discussão dos Ensaios

São apresentados, neste capítulo, os resultados e as discussões de toda a experimentação idealizada e realizada em concreto e em pasta de cimento.

Em seguida apresentam-se algumas considerações a respeito dos valores obtidos nos referidos ensaios. Observa-se que tais considerações em função dos dados obtidos no decorrer do trabalho, são fundamentais para que, com respeito aos vários aspectos referentes às propriedades do concreto de elevado desempenho, são confirmações das hipóteses iniciais: é possível produzir o concreto de elevado desempenho com agregados convencionais, ainda que estes apresentem dimensões bem acima daquela referenciada na literatura. Ademais, através dos ensaios se terá uma visão global da microestrutura, seu desenvolvimento e comportamento para os três tipos de cimento, bem como para as três relações água/aglomerante adotadas.

Em função dos dados obtidos, confirma-se a necessidade de se aplicar, nas estruturas de concretos produzidos com o concreto de elevado desempenho ou o CAR (concreto de alta resistência), um sistema de cura mais rigoroso, para o qual a cura úmida tem preferência. Observa-se finalmente que quando se adota uma relação água/aglomerante adequada, é possível produzir concretos com excelentes qualidades.

8.1 Resistência à compressão

A seguir são apresentados os resultados de cada composição das dosagens de concreto efetuadas, cuja evolução da resistência à compressão para composições com e sem adição de sílica ativa são comparadas até a idade de 365 dias. Nas Tabelas 13, 14 e

15, a seguir, são apresentados os valores obtidos.

Convenção:

Nas Tabelas 13, 14 e 15 são apresentados os traços de concreto conforme abordado na Tabela 12, sendo que, após o traço, a primeira letra que segue refere-se ao tipo de cimento e, a segunda, à utilização da sílica (S) ou não (N). Exemplo: traço 1:3,2PS, onde a indicação do traço “P” significa CP V ARI PLUS e “S”, com adição de sílica ativa.

A relação SA/N indica o acréscimo percentual na resistência quando da utilização da sílica ativa no concreto frente ao mesmo concreto sem sílica ativa.

Idade em dias	Resistência à compressão axial simples f_{cj} em MPa								
	Traço 1:2,75:3,75:0,5			Traço 1:1,82:2,82:0,4			Traço 1:1,2:2,0:0,3		
	1:6,5RSS	1:6,5RSN	% - SA/N	1:4,64RSS	1:4,6RSN	% - SA/N	1:3,2RSS	1:3,2RSN	% - SA/N
1	16,7	15,5	7,7	24,9	23,2	7,3	38,2	31,9	19,7
3	30,7	25,8	19	38,2	31,9	19,7	61,2	48,3	26,7
7	43,9	37,3	17,7	53,4	43,5	22,8	72,9	65,1	12
14	48,6	43,5	11,7	60,6	46,9	29,2	75,8	68,8	10
21	54,4	47,9	13,6	64,7	52,9	22,3	82,5	76,4	8
28	56,7	51,1	10,9	68,2	57,1	19,4	88,7	79,1	12,1
63	63,2	56,3	12,3	77,7	67,6	14,9	97,7	86,7	12,7
91	69,3	58,3	18,9	85,5	71,6	19,4	109,1	93,5	16,7
365	70,1	62,9	11,4	86,1	74,9	14,9	109,9	95,2	15,4

Tabela 13 - Resistência à compressão dos concretos produzidos com CP V ARI RS, com e sem adição de sílica ativa.

Idade em dias	Resistência à compressão axial simples f_{cj} em MPa								
	Traço 1:2,75:3,75:0,5			Traço 1:1,82:2,82:0,4			Traço 1:1,2:2,0:0,3		
	1:6,5PS	1:6,5PN	% - SA/N	1:4,64PS	1:4,64PN	% - SA/N	1:3,2PS	1:3,2PN	% - SA/N
1	23,5	21,8	7,8	38,6	36,9	4,6	55,2	53,5	3,2
3	38,0	34,1	11,4	50,2	45,1	11,3	70,3	64,9	8,3
7	46,7	40,9	14,2	59,1	51,2	15,4	76,0	71,6	6,1
14	54,6	49,0	11,4	64,7	60,4	7,1	82,5	73,3	12,5
21	57,3	51,9	10,4	66,7	62,7	6,3	85,1	78,3	8,7
28	59,1	54,0	9,4	72,0	67,4	6,8	88,9	81,4	9,1
63	64,5	57,9	11,4	76,0	71,5	6,3	95,3	88,9	7,2
91	66,3	59,7	11,0	82,1	77,6	5,7	102,6	95,8	7,1
365	67,1	61,9	8,4	84,7	81,1	4,4	105,1	97,6	7,7

Tabela 14 - Resistência à compressão dos concretos produzidos com CP V ARI Plus, com e sem adição de sílica ativa .

Idade em dias	Resistência à compressão axial simples								
	Traço 1:2,75:3,75:0,5			Traço 1:1,82:2,82:0,4			Traço 1:1,2:2,0:0,3		
	1:6,5ES	1:6,5EN	% - SA/N	1:4,64ES	1:4,64EN	% - SA/N	1:3,2ES	1:3,2EN	% - SA/N
1	10,5	9,0	13,3	23,8	15,2	56,6	35,8	20,7	72,9
3	25,0	15,0	66,6	40,2	28,7	40,1	55,2	35,8	54,2
7	39,0	26,0	50,0	55,2	36,5	51,2	66,7	43,7	52,6
14	44,0	33,0	33,3	60,1	40,9	46,9	68,6	47,8	43,5
21	50,7	38,5	31,7	66,1	45,2	46,2	70,9	49,9	42,1
28	54,0	41,6	29,8	72,1	50,9	41,6	79,6	56,0	44,5
63	56,6	45,9	23,3	75,6	56,2	34,5	86,2	67,2	28,3
91	59,1	49,3	19,9	79,8	65,3	22,3	92,1	76,4	20,5
365	63,9	55,7	14,7	81,1	70,5	15,0	98,7	84,1	17,4

Tabela 15 - Resistência à compressão dos concretos produzidos com CP II E 32, com e sem adição de sílica ativa .

Na realização dos ensaios de resistência à compressão, para os concretos que apresentaram uma resistência acima de 50MPa observou-se uma fratura plana (lisa) com os agregados cisalhados apresentando baixa dissipação de energia. Tais resultados caracterizam uma ruptura frágil, às vezes explosiva, exigindo cuidados na sua operação. Outro aspecto extremamente essencial é a manutenção da coplanaridade das superfícies dos topos dos corpos-de-prova, pois qualquer variação influencia sensivelmente o resultado final.

8.2. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade dos concretos é afetado pelos mesmos fatores que interferem na resistência à compressão do concreto, principalmente a porosidade e os materiais componentes. Muitos autores relatam que quanto maior a dimensão do agregado e quanto melhor a sua qualidade, maior será o módulo de elasticidade desse concreto. Por outro lado a qualidade da pasta influi fortemente na propriedade. Assim, quanto maior a porosidade e a relação a/agl., menor será esse módulo. A qualidade da interface pasta-agregado também exerce um papel importante sobre esse parâmetro.

Os resultados dos concretos com adição de sílica ativa dependem de vários fatores, principalmente da cura. P-C. Aïtcin & J. Albinger (AÏTCIN & ALBINGER, 1989) asseguram que, com a redução da relação a/agl. obtida com a utilização de superplastificante, é possível triplicar a resistência à compressão e duplicar o módulo de

elasticidade dos concretos. Segundo P-C. Aïtcin (op. cit., 1997), o módulo de elasticidade de um concreto de elevado desempenho pode chegar a até 59GPa para resistências à compressão superiores a 120MPa. Entretanto, neste trabalho, chegou-se a valores de até 54GPa em concretos com resistência à compressão inferior a 120MPa, valores esses, porém, com uma matriz de excelente qualidade, conforme dados na Tabela 16.

Os resultados obtidos e apresentados na Tabela 16 indicam que a sílica ativa influi significativamente no módulo de elasticidade. Porém os outros concretos, os quais apresentam matrizes de boa qualidade, também mostram bons resultados.

Traço do concreto CP II E 32	E (GPa)	Traço do concreto CP V ARI Plus	E (GPa)	Traço do concreto CP V ARI RS	E (GPa)
1:3,2EN	49,8	1:3,2PN	49,1	1:3,2RSN	48,6
1:3,2ES	51,8	1:3,2PS	54,2	1:3,2RSS	52,3
1:4,64EN	37,4	1:4,64PN	41,1	1:4,64RSN	40,3
1:4,64ES	44,3	1:4,64PS	46,3	1:4,64RSS	44,5
1:6,5EN	26,6	1:6,5PN	27,5	1:6,5RSN	29,3
1:6,5ES	29,5	1:6,5PS	32,1	1:6,5RSS	33,0

Tabela 16 - Resultados de módulo de elasticidade para concretos curados até a idade de 28 dias

8.3. Resistência à tração na flexão

A resistência à tração na flexão dos concretos depende, assim como outras propriedades mecânicas, das qualidades da matriz e dos materiais constituintes, da dosagem adequada e da relação água/cimento. Essa propriedade depende, ainda, da qualidade da ligação pasta-agregado. E, dentre os fatos importantes a se considerar a seu respeito, destacam-se sensíveis alterações quando há variações da relação água/aglomerante.

Os valores apresentados nas Tabelas 17, 18, 19 e Figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18 a seguir, indicam que a adição de sílica ativa promove uma melhoria na qualidade da matriz do concreto, mostrando-se eficaz na elevação da resistência à tração na flexão dos concretos. Assim, os concretos contendo adição de sílica ativa, para todas as idades e relações água/aglomerante, apresentaram valores significativamente superiores quando comparados com os concretos sem adição de sílica ativa.

Resistência à tração na flexão (f_{ctM}) de concretos com e sem adição de sílica ativa (CP V ARI RS) em MPa						
Idade	Traço 1:2,75:3,75:0,5		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:1,2:2,0:0,3	
	1:6,5 RSS	1:6,5 RSN	1:4,64RSS	1:4,64RSN	1:3,2RSS	1:3,2RSN
7	5	5,2	7,5	5,9	7,3	7,2
14	5,9	5,7	8,6	6,8	8,9	7,8
28	6,9	6	9,1	8,1	9,5	9,2
63	8,3	6,9	10,8	9,8	12,4	11,4

Tabela 17- Resultados da resistência à tração na flexão de concretos, produzidos com cimento CP V ARI RS com e sem adição de 10% de sílica ativa.

Figura 13- Resistência à tração na flexão de concretos com CP V ARI RS e adição de 10% de SA.

Figura 14 - Resistência à tração na flexão de concretos com CP V ARI RS sem adição de SA.

Resistência à tração na flexão ($f_{ct,d}$) de concretos com e sem adição de sílica ativa (CP II E 32) em MPa						
Idade	Traço 1:2,75:3,75:0,5		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:1,2:2,0:0,3	
	1:6,5ES	1:6,5EN	1:4,64ES	1:4,64EN	1:3,2ES	1:3,2EN
7	5,4	3,7	7,1	6	7,8	7,2
14	5,8	4,7	8,4	6,9	8,6	7,8
28	7,2	5,9	9,5	7,5	9,8	8,9
63	7,9	6,1	10,1	7,8	10,7	9,7

Tabela 18- Resultados da resistência à tração na flexão de concretos, produzidos com CP II E 32 com e sem adição de 10% de sílica ativa.

Figura 15 - Resistência à tração na flexão de concretos com CP II E 32 com adição de 10% de SA.

Figura 16 - Resistência à tração na flexão de concretos produzidos com CP II E 32 sem adição de SA.

Resistência à tração na flexão (f_{ctM}) de concretos com e sem adição de sílica ativa (CP V ARI Plus) em MPa						
Idade	Traço 1:2,75:3,75:0,5		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:1,2:2,0:0,3	
	1:6,5PS	1:6,5PN	1:4,64PS	1:4,64PN	1:3,2PS	1:3,2PN
7	5,4	5	6,4	6,9	8,5	7,8
14	6,6	5,6	7,8	7,8	9,4	8,7
28	7,2	6,2	8,6	8,2	10,5	10,1
63	7,4	7,1	9,3	9,2	12,4	10,7

Tabela 19 - Resultados da resistência à tração na flexão de concretos com CP V ARI Plus com e sem adição de 10% de sílica ativa.

Figura 17 - Resistência à tração na flexão de concretos com CP V ARI Plus e adição de 10% de SA.

Figura 18 - Resistência à tração na flexão de concretos com CP V ARI Plus sem adição de SA.

8.4. Resistência química

Nas Tabelas 20, 21, 22, 23, 24 e 25 são apresentados os resultados de perda de massa dos corpos-de-prova de concreto submetidos à ação de soluções a 10%, de ácido acético e ácido sulfúrico. Segue-se também a apresentação desses dados em gráficos (Figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24).

O pH inicial da solução com 10% de concentração em volume de ácido acético foi de 3,5 e variou para as leituras nas idades finais de imersão, ficando em cerca de 4,5. Na solução com 10% de concentração em volume de ácido sulfúrico, o pH inicial foi de 0,9 e nas idades 14 e 28 dias de tempo de imersão o pH encontrava-se em cerca de 1,5.

Perda de massa (%) / tempo de imersão (dias)							
	Tempo de imersão	Traço 1:1,2:2,0:0,3		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:2,75:3,75:0,5	
		1:3,2PS	1:3,2PN	1:4,64PS	1:4,64PN	1:6,5PS	1:6,5PN
Solução Ácido sulfúrico	1	1,2	2,3	1,2	3,1	2,2	3,1
	3	3,8	5,3	3,6	6,5	4,3	6,4
	7	7,1	9,5	7,3	10,7	9,5	12,6
	14	10,4	12,5	11,2	13,7	14,1	18,3
	28	13,9	16,2	16,2	19,8	19,9	24,8

Tabela 20 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP V ARI Plus) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Perda de massa (%) / tempo de imersão (dias)							
	Tempo de imersão	Traço 1:1,2:2,0:0,3		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:2,75:3,75:0,5	
		1:3,2ES	1:3,2EN	1:4,64ES	1:4,64EN	1:6,5ES	1:6,5EN
Solução Ácido sulfúrico	1	1,7	2,9	1,4	3,6	2,4	4
	3	3,9	5,8	5,6	6,6	6,1	7,6
	7	7,5	8,6	7,6	9,4	8,9	10,5
	14	9,9	13	10,6	13,6	12,9	15,6
	28	12,8	16,1	13,9	17,9	17,3	23,4

Tabela 21 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP II E 32) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Perda de massa (%) / tempo de imersão (dias)							
	Tempo de imersão	Traço 1:1,2:2,0:0,3		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:2,75:3,75:0,5	
		1:3,2RSS	1:3,2RSN	1:4,64RSS	1:4,64RSN	1:6,5RSS	1:6,5RSN
Solução Ácido sulfúrico	1	2	1,8	2,8	2,2	3,5	3,1
	3	3,5	4,5	3,8	5,8	5,5	7,3
	7	5,6	8,4	8,3	9,3	9,5	11,5
	14	8,9	11,9	11,7	14,5	14,6	16,8
	28	14,3	16,8	16,4	19,1	17,1	22,1

Tabela 22 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP V ARI RS) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Perda de massa (%) / tempo de imersão (dias)							
Solução Ácido acético	Tempo de imersão	Traço 1:1,2:2,0:0,3		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:2,75:3,75:0,5	
		1:3,2PS	1:3,2PN	1:4,64PS	1:4,64PN	1:6,5PS	1:6,5PN
	3	1,4	2,5	1,0	3,2	0,7	1,9
	7	3,3	5,1	2,6	4,7	2,9	4,2
	14	6,8	8,6	5,1	8,4	3,9	6,4
	28	10,4	14,7	7,7	10,2	5,7	9,9
	63	14,9	20,8	12,5	14,8	10,5	13,7

Tabela 23 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP V ARI Plus) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Perda de massa (%) / tempo de imersão (dias)							
Solução Ácido acético	Tempo de imersão	Traço 1:1,2:2,0:0,3		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:2,75:3,75:0,5	
		1:3,2ES	1:3,2EN	1:4,64ES	1:4,64EN	1:6,5ES	1:6,5EN
	3	0,9	1,2	0,9	1,5	1,6	3,4
	7	3,1	4,6	3,4	6,2	3,1	6,1
	14	4,4	8,2	4,8	9,2	5,9	9,6
	28	6,4	10,2	7,3	12,5	8,4	13,4
	63	8,6	11,8	9,7	15,4	12	17,4

Tabela 24 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP II E 32) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Perda de massa (%) / tempo de imersão (dias)							
Solução Ácido acético	Tempo de imersão	Traço 1:1,2:2,0:0,3		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:2,75:3,75:0,5	
		1:3,2RSS	1:3,2RSN	1:4,64RSS	1:4,64RSN	1:6,5RSS	1:6,5RSN
	3	1,4	1,4	1,6	1,8	2,6	3,3
	7	2	2,8	3,0	3,9	3,6	4,9
	14	3,5	4,2	3,8	5,3	5,2	7
	28	4,8	7,7	6,5	8,3	8	9,3
	63	7,8	11,3	10,3	13,3	12,9	15

Tabela 25 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP V ARI RS) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Figura 19 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP V ARI Plus) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Figura 20 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP V ARI Plus) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Figura 21 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP II E 32) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Figura 22 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP II E 32) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Figura 23 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP V ARI RS) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Figura 24 - Perda de massa sofrida pelos corpos-de-prova de concreto (CP V ARI RS) com e sem sílica ativa após ensaios em solução agressiva.

Com relação à solução de ácido acético, foi observado durante a experimentação que em todos os concretos ensaiados houve uma mudança na coloração da solução, passando de incolor para uma cor alaranjada. Na solução de ácido sulfúrico, verificou-se a deposição de material desprendido dos corpos-de-prova em todas as idades do período de imersão. Essa perda de massa foi bastante acentuada em relação aos concretos submetidos à solução de ácido acético, cujo material somente apresentou perda de massa quando da sua lavagem com escovas de cerdas de aço. Nota-se que, para todas as idades, em todos os corpos-de-prova e para ambas as soluções, houve uma perda de massa muito mais acentuada para os concretos sem sílica ativa do que os que contêm

adição de sílica ativa.

É possível observar, a partir da Tabela 20, que o traço de concreto 1:3,2 com ou sem sílica ativa e cimento CP V ARI Plus exposto à solução de ácido sulfúrico apresentou uma diferença de perda de massa entre si de 92% na idade de 1dia de exposição, reduzindo essa diferença para idades mais avançadas. O concreto com sílica, por seu turno, teve menor perda de massa. Já com relação ao traço de concreto 1:6,5 com CP V ARI Plus exposto em solução de ácido sulfúrico, a diferença de perda de massa foi 41% menor para o concreto com sílica ativa na idade de 1dia de exposição, havendo uma redução, na diferença, para 34,7% na idade de 28dias. O traço de concreto 1:3,2 com e sem sílica ativa e cimento CP II E 32 exposto à ação de solução com ácido sulfúrico (Tabela 22) apresentou um desempenho superior em relação aos concretos produzidos com o cimento CP V ARI Plus, com e sem sílica ativa (Tabela 20). Observa-se, assim, que a presença da escória em associação com a sílica ativa propicia uma melhoria na matriz, promovendo um melhor desempenho ao ataque químico do que os cimentos sem escória.

É mister ressaltar que o grau de concentração das soluções químicas (10%) é muito superior àquelas relatadas na literatura. Ainda assim, os concretos com sílica ativa apresentaram indiscutivelmente um desempenho superior frente a essa agressividade comparado aos concretos sem adição da sílica ativa e, isso pôde ser verificado tanto para a solução de ácido sulfúrico quanto para a solução de ácido acético.

Nos concretos sob ação da solução de ácido acético, observa-se uma deterioração menos pronunciada. Novamente o que se depreende dos dados é uma maior deterioração dos corpos-de-prova para o traço mais pobre 1:6,5 com CP V ARI Plus e sem adição de sílica ativa. Os concretos 1:3,2 CP V ARI Plus, com e sem sílica ativa sob ação da solução a 10% de concentração de ácido acético, apresentaram, quando a 3dias de exposição, uma perda de massa 170% superior para o concreto sem sílica ativa do que aquele com sílica ativa. Essa diferença significativa é reduzida para uma perda de massa de cerca de 30% para o concreto sem sílica ativa do que aquele sem sílica a idade de 63dias. O concreto 1:6,5 CP V ARI Plus sem sílica ativa e submetido ao ataque de solução de ácido acético, apresentou uma perda de massa 78,6% maior que o observado para o concreto com sílica ativa. Essa diferença na perda de massa entre os dois concretos submetidos às mesmas condições cai para 39,6% aos 63dias.

Nota-se, ainda, uma diferença menos acentuada para os concretos com CP II E

32 com e sem sílica ativa, visto que aos 3 dias de exposição a diferença de perda de massa foi 12% maior para o concreto 1:3,2 sem sílica ativa em relação àquele com sílica ativa. Essa diferença, sobe para 40%, sempre considerando que a perda de massa é mais acentuada para os concretos sem sílica ativa. Assim, nota-se que a resistência dos concretos com sílica ativa é bem mais pronunciada do que os concretos sem sílica ativa. Por outro lado, apesar de as percentagens comparativas estarem, de alguma forma, por volta de 30% a 40%, as perdas de massas individuais não foram tão pronunciadas, dado o grau de agressividade das substâncias. Contribui para essa consideração o fato de que, ao se estipular uma perda de massa a 25% para o colapso do concreto, apenas um concreto superou esse limite aos 28 dias quando sujeito ao ataque de ácido sulfúrico. Essas primeiras constatações podem ser confirmadas quando relacionadas ao estudo de porosimetria das pastas e dos concretos, no qual se verifica uma acentuada redução da porosidade com a adição de sílica ativa, colabora ainda para o bom desempenho a reduzida relação água/aglomerante e o fato de que todos os concretos com e sem sílica ativa são de boa qualidade.

Como se pode observar, a partir da Tabela 24 todos os concretos sem sílica ativa e cimento CP V ARI RS expostos à solução de ácido sulfúrico tiveram um melhor desempenho na idade de um dia de exposição em relação aos concretos contendo sílica ativa, com menor perda de massa. A diferença evidente entre eles, nesse caso, é da ordem de 10% a 27% para essa idade de imersão. Quando, porém, sujeitos a um maior tempo de exposição, os concretos com sílica apresentam melhor desempenho.

Comparando os concretos com adição e sem adição de sílica ativa exposto em solução de ácido sulfúrico, observa-se que os traços 1:6,5 e 1:4,6 apresentam uma maior diferença de perda de massa no período de 3 dias de imersão, respectivamente 33% e 54%. Já para o traço 1:3,2 essa diferença de perda de massa é maior após 7 dias de imersão. Observa-se, ainda, uma tendência da redução da diferença de perdas de massa entre os dois concretos. Nos concretos sob ação da solução de ácido acético observa-se uma deterioração menos pronunciada do que aquelas observadas nos concretos de mesma massa, submetidos à ação de ácido sulfúrico. Nota-se, porém, que mais uma vez houve uma maior deterioração dos corpos-de-prova para o traço mais pobre 1:6,5 com CP V ARI RS e sem adição de sílica ativa.

Os concretos 1:3,2 CP V ARI RS com e sem sílica ativa sob ação da solução a 10% de concentração de ácido acético apresentaram, após 3 dias de exposição, uma

perda de massa relativamente pequena e coincidentemente igual para ambos os concretos. Com o progresso das idade de avaliação, observa-se a influência da sílica ativa, cujo concreto (com adição dessa pozolana) obteve uma ação de melhor resistência frente ao agente agressivo, com menor perda de massa do que o concreto sem sílica ativa. Tal fato caracteriza uma diferença de perda de massa de 40%, 37%, 60% e 45% após 3, 7, 14, 28 e 63 dias de imersão, respectivamente.

Já o traço de concreto 1:6,5 CP V ARI RS com e sem sílica ativa submetidos ao ataque de solução de ácido acético apresentou uma perda de massa bem superior aos traços 1:3,2 e 1:4,6. A diferença de perda de massa entre as matriz com sílica e a matriz sem sílica ativa, no entanto, foi muito inferior aos traços mais ricos, o que caracteriza maior quantidade de pasta e argamassa por volume de agregado graúdo, portanto, mais susceptíveis ao ataque. Assim, o traço de concreto 1:6,5 CP V ARI RS com sílica ativa teve melhor desempenho, com menor perda de massa em relação ao concreto sem sílica ativa, cuja diferença encontra-se na faixa de 27%, 32%, 35%, 16% e 16% após 3, 7, 14, 28 e 63 dias de imersão, respectivamente.

O mesmo comportamento pode ser descrito para o traço 1:4,6 com e sem sílica ativa, ou seja, maior perda de massa para os concretos sem a presença da sílica ativa. Finalmente, destacamos a tendência dos resultados, os quais, em todos os ensaios, apresentou uma progressiva perda de massa até a idade de 28 dias de imersão e após essa data uma tendência à redução da taxa de perda de massa entre os traços em comparação.

Solução de NaOH

Na avaliação do comportamento dos concretos frente à solução de 20% de NaOH, observou-se que o ataque ocorrido foi desprezível. Não se verificou alteração visual, nas soluções, embora se registre variação de massa nos traços estudados. Também, foi observado uma pequena variação de resistência à compressão dos concretos sem sílica ativa, exceto para o traço 1:6,5, o acréscimo foi da ordem de 1,7% para a idade de 28 dias e de 2,8% para a idade de 63 dias de imersão. Por outro lado, tal fato não foi observado nos concretos contendo sílica ativa.

Independentemente do tipo do cimento Portland e do traço pesquisado, verificou-se que todos os corpos-de-prova submetidos à solução de NaOH ganharam massa até a idade de 28 dias de imersão, tendendo a uma estabilização após essa idade

de ensaio, exceto para os traços 1:3,2 com a presença de sílica ativa. O ganho de massa variou em função do traço e da utilização ou não de sílica ativa. Assim, a variação de massa para os concretos sem sílica ativa ficou entre 1,5%, 2,1% e 3,2% respectivamente para os traços 1:3,2; 1:4,6 e 1:6,5 em relação à massa inicial de ensaio. Para os concretos com adição de sílica ativa, o ganho de massa foi bem inferior ficando numa faixa de 0,4%, 0,8% e 1,9% para os traços 1:3,2, 1:4,6 e 1:6,5, respectivamente.

8.5. Resistência ao desgaste superficial – Abrasão

A resistência à abrasão é uma característica muito importante do concreto. Ela é relevante na construção de pisos industriais, pavimentação de rodovias, galerias, canais, calçadas e passeios públicos, etc. A resistência à abrasão do concreto depende especialmente da resistência à abrasão dos agregados graúdos e da argamassa que une esses agregados. Por sua vez, a resistência à abrasão da argamassa é estreitamente dependente da qualidade da matriz (formada pela pasta, a partir da mistura entre os aglomerantes) e da sua relação água/aglomerante.

Da mesma forma que os ensaios de resistência de concretos a soluções agressivas, a realização do ensaio de desgaste por abrasão também permite estabelecer um estudo, cujo comportamento é análogo.

Assim, como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 26 e nas Figuras 25, 26 e 37, concluiu-se que houve uma melhoria em todos os concretos contendo sílica ativa em comparação àqueles sem adição.

Cimento	Perda de massa (%) por desgaste à abrasão / traço					
CP V ARI Plus	1:3,2ES	1:3,2EN	1:4,64ES	1:4,64EN	1:6,5ES	1:6,5EN
	2,08	3,88	2,57	4,99	3,19	5,55
CP II E 32	1:3,2ES	1:3,2EN	1:4,64ES	1:4,64EN	1:6,5ES	1:6,5EN
	1,60	3,37	1,83	3,46	2,60	4,31
CP V ARI RS	1:3,2RSS	1:3,2RSN	1:4,64RSS	1:4,64RSN	1:6,5RSS	1:6,5RSN
	1,60	3,37	2,08	3,63	2,80	4,61

Tabela 26 – Resultados de perda de massa por abrasão superficial de corpos-de-prova de concretos.

Figura 25 – Resultados de perda de massa por abrasão superficial de corpos-de-prova de concretos.

Figura 26 – Resultados de perda de massa por abrasão superficial de corpos-de-prova de concretos.

Figura 27 – Resultados de perda de massa por abrasão superficial de corpos-de-prova de concretos.

Os resultados de resistência à tração na flexão e módulo de elasticidade também foram bastante positivos, alcançando-se valores expressivos. O que se deve ressaltar, no entanto, são os altos valores obtidos para o módulo de elasticidade, os quais, inclusive, vêm merecendo um novo estudo. Observa-se, ademais, uma evolução da resistência à tração na flexão, porém não é a mesma tendência observada para os resultados de compressão axial.

Em outra parte, de uma maneira geral, pode-se dizer, a partir dos dados obtidos para todos os concretos ensaiados, que as propriedades mecânicas podem ser consideradas excelentes.

Fica evidenciado e demonstrado nesta pesquisa que a utilização da sílica ativa favorece a produção do CED todas as propriedades mecânicas são melhoradas, bem como as propriedades de durabilidade, tais como o aumento da resistência a agentes agressivos e redução da perda de massa por desgaste à abrasão - propriedades essenciais em muitas aplicações, conforme Tabela n.º. 13 até n.º 26.

O desgaste por abrasão apresentou um intervalo de variação entre os concretos com sílica ativa e sem sílica ativa dentro da faixa observada na literatura. Ou seja, os concretos com sílica ativa apresentaram uma perda de massa menor em cerca de 50% em relação àqueles sem sílica ativa. Em termos de durabilidade, destacam-se como parâmetros principais a relação água/aglomerante, a adição de sílica ativa e a escória de alto forno, influenciando, principalmente, na redução da porosidade total. Essa redução, por analogia, afetará e reduzirá a permeabilidade, a absorção capilar, aumentando a resistência dos concretos ao ataque de agentes agressivos.

A resistência dos concretos a soluções agressivas, a partir de ensaios acelerados, ou seja, alta concentração de agente agressivo, mostraram resultados bastante satisfatórios. Tais resultados caracterizam a qualidade da matriz frente a meios ambientes agressivos, principalmente pela utilização de sílica ativa e uma baixa relação água/aglomerante.

Assim, os resultados relacionados às propriedades mecânicas e de durabilidade leva a concluir pela possibilidade de se estabelecer um planejamento para utilização, com sucesso, do concreto de elevado desempenho. Ao afirmar esse fato, está se realçando, ademais, vários parâmetros em função das necessidades impostas pelas condições de projeto, satisfazendo, com isso, além dos critérios de resistência mecânica, uma adequação efetiva à agressividade do meio ambiente ao qual uma obra ou suas

partes estejam expostas. O cuidado que se teve na condução da pesquisa, com a utilização de materiais disponíveis no mercado regional e aqueles outros buscados nas demais regiões (comerciais, por sua vez), permitem retratar efetivamente as considerações práticas na utilização do concreto de elevado desempenho.

As técnicas e equipamentos utilizados na produção do concreto de elevado desempenho pouco diferem daqueles utilizados na produção do concreto convencional. Todavia, o número de parâmetros e fatores a serem controlados aumentam.

Considerando a possibilidade de monitoração dos procedimentos envolvidos nas operações desejáveis do cotidiano das construções ou das centrais produtoras de concreto, é possível realizar e entregar ao cliente um material com excelentes qualidades.

Para implementação da técnica, reafirma-se a necessidade apenas do conhecimento das propriedades dos materiais “novos” que são empregados (sílica ativa e aditivos), além da sinergia com os outros materiais utilizados (agregados, cimento Portland, água, arranjo de armadura, etc.). Isso pressupõe que o controle não se deve limitar à verificação das resistências dos corpos-de-prova, mas, antes, gerenciar e otimizar todas as etapas: escolha dos materiais e componentes, desenvolvimento das dosagens, controle da mistura, controle de abatimento, ar incorporado, ruptura dos corpos-de-prova, etc.

Os ensinamentos, antigos, sobre o gerenciamento da produção e a prática da tecnologia dos concretos estruturais por pessoal efetivamente habilitado (projeto, execução, manutenção) ainda são atuais. Todo o controle para a elaboração do concreto de elevado desempenho e de suas partes deve ser evidenciado a fim de que o potencial proporcionando seja, de fato, realizado. Por exemplo, na literatura encontram-se relatos de que os cimentos, de certa forma ideais para a produção do concreto de elevado desempenho, devem ter baixo teor de C_3A . Assim, os cimentos aqui aplicados (CP II E 32, CP V ARI Plus e CP V ARI RS) exibem condições bastante favoráveis a um bom desempenho no que se refere à resistência mecânica e durabilidade.

Da mesma forma, as considerações da literatura sugerem que os cimentos mais finos não sejam os mais indicados para a produção do concreto de elevado desempenho. Tal prerrogativa contrasta com o posicionamento aqui estabelecido, uma vez que utilizando-se cimento de alta resistência inicial (ARI Plus e ARI RS) com superfície específica de $460\text{m}^2/\text{kg}$ e $487\text{m}^2/\text{kg}$, respectivamente, e este combinado a uma boa

distribuição granulométrica, obtém-se um resultado excelente no desempenho mecânico, conforme dados apresentados nas Tabelas 13 a 19. Destaca-se o bom desempenho obtido com a utilização do CP II E 32.

Os cimentos CP II E 32 e CP V ARI RS, com presença de escória aliado ao baixo teor de C_3A , indicam uma boa resistência a meios agressivos, conforme se observa no ensaio de durabilidade a soluções agressivas. Assim, destaca-se a possibilidade da utilização de cimentos de alta resistência inicial para a obtenção do concreto de elevado desempenho. Nesse caso, os cuidados especiais quanto ao tempo de início de pega e perda de trabalhabilidade destes concretos, são fatores importantes na produção do concreto de elevado desempenho, devido à maior velocidade de hidratação destes cimentos.

Mesmo passível de ser utilizado na produção do concreto de elevado desempenho, tanto os cimentos de alta resistência inicial, quanto outros, não se deve desconsiderar que a mistura desse é mais difícil que a do concreto convencional, envolvendo uma gama maior de variáveis e apresentando uma mistura mais coesa, mais compacta e mais pesada para o manuseio. Portanto, o tempo de mistura deve ser suficiente para produzir um concreto uniforme, devendo ser esse tempo determinado para cada situação e dosagem específica.

Os agregados utilizados, no que tange à sua qualidade, podem perfeitamente ser testados pelos procedimentos estabelecidos pela ABNT. Também é perfeitamente possível utilizar agregados com dimensão acima de 19mm, sem muito prejuízo para o desempenho mecânico (vide Tabelas 13 a 19).

No caso dos agregados miúdos, os quais, nesta pesquisa, apresentaram um módulo de finura bem abaixo dos preconizados na literatura, tiveram um comportamento bastante satisfatório. Assim, a areia utilizada possuía um módulo de finura da ordem de 2,59 (literatura recomenda 3,0), o que caracteriza, para os padrões de produção do CED, uma areia com grande teor de finos.

Cabe ressaltar, então, que o importante nesta etapa é a definição da qualidade dos agregados na fase do projeto de produção, bem como a utilização de procedimentos adequados de controle rotineiro das propriedades dos materiais. Acresce-se o grande estoque para garantir que não haja grandes variações no lote de materiais na fase de execução de concreto, embora, para isso, baste experimentar remessas de agregados de locais alternados para adequá-lo à utilização.

Os ensaios laboratoriais devem atentar para às situações de condição no campo, como tempo, temperatura, umidade, condições de estocagem dos materiais, condições de mistura (capacidade, rotação, etc.) percurso, carga e descarga, etc. Devem, além disso, ser realizados ensaios acessórios para avaliar essas variáveis e as propriedades desejadas do concreto. É recomendável, então, manter a atenção para quaisquer eventuais variações entre lotes diferentes desses materiais, o que, caso sejam detectadas, constituir-se-ão objeto de estudo laboratorial rotineiro para efetuar os devidos ajustes nas dosagens.

Esses cuidados devem ser rotineiros na elaboração do projeto de produção do concreto de elevado desempenho, pois as diferenças químicas e físicas apresentadas entre os diversos tipos de cimento e entre os aditivos ocasionam comportamento reológicos distintos para cada combinação cimento-aditivo. Também há a necessidade de se estabelecer teor ótimo de aditivo no concreto, pois o consumo inadequado pode ocasionar problemas patológicos na estrutura de concreto, além de apontar para uma elevação do seu custo. Além disso, deve-se verificar o conteúdo de sólidos nos aditivos e determinar a sua quantidade exata, considerando-se, além disso, as interferências, por exemplo, no início e fim de pega, na reatividade aditivo x aditivo, etc.

Vê-se que todos os passos da produção do concreto de alto desempenho exigem uma série de cuidados para que se possa atender e alcançar o desempenho de todos os materiais envolvidos na sua produção. A produção do concreto de elevado desempenho necessita de um apoio logístico bem elaborado, para que a mão de obra, equipamentos e procedimentos de controle de qualidade empregados na obra sejam avaliados. Esses cuidados tornam possíveis tomadas de decisões eficazes, permitindo, assim, eventuais ajustes.

Outra questão fundamental evidenciada nesta pesquisa diz respeito à cura. No caso do concreto de elevado desempenho é uma situação muito mais crítica, que influencia no desenvolvimento das propriedades físicas e mecânicas do concreto, além da durabilidade. Isso se explica porque, no concreto de elevado desempenho, verifica-se a ausência de exsudação, o que é muito bom, mas exige-se cuidados quanto à retração plástica e fissuras, retração por secagem (ou química) e retração autógena. Desta forma, o concreto de elevado desempenho deve ser curado de forma diferente dos concretos convencionais e, além disso, curado imediatamente após seu lançamento ou acabamento afim de se evitar o desenvolvimento de uma retração plástica e autógena severa.

No tocante à retração por secagem, o concreto de elevado desempenho se comporta de modo diferente do concreto convencional, pois aquele apresenta retrações iniciais relativamente mais elevadas do que os concretos convencionais, o que o torna mais susceptível à fissuração por retração plástica. Isso tende a desenvolver uma retração autógena aguda devido à sua rápida reação de hidratação em decorrência da baixa relação água/aglomerantes. A cura deve ser feita de forma a manter uma umidade satisfatória ($\geq 95\%$) e temperatura adequada ao concreto durante o processo de hidratação dos aglomerantes, possibilitando o desenvolvimento uniforme e pleno das propriedades do concreto. Mesmo que se opte pela utilização de cura química, esta só será efetiva na fase inicial do concreto, logo após o lançamento, adensamento, acabamento, até o início de pega, quando, então, deverá se proceder à realização de cura por via úmida por represamento ou aspersão intermitente de água, que são métodos eficazes e simples.

O empreendedor deve ter em mente que os custos com problemas patológicos advindos de uma má cura são muitos elevados quando relacionados ao desembolso para se efetivar uma boa cura. Assim, a melhor maneira (também a mais barata) de assegurar que o concreto de elevado desempenho seja curado de forma adequada e eficaz na obra é pagar empreiteiros somente para curar o concreto.

Uma vez observados esses preceitos e mais alguns aspectos particulares a cada situação, é possível obter um concreto de elevado desempenho de excelente qualidade, como pôde ser comprovado pelos resultados apresentados e que serão confirmados pelos ensaios específicos.

8.6. Difração de Raio - X

Os resultados a seguir, em sua maioria, referem-se a ensaios em pastas de cimentos com a mesma relação água/aglomerante utilizada nos concretos estudados.

Assim tem-se um total de 18 tipos de pastas, referentes a 3 cimentos, 3 relações água/aglomerante, com e sem adição de sílica ativa. Os ensaios foram realizados, em sua maioria, nas idades de 3 a 28 dias de cura.

Pela utilização da técnica de DRX, faz-se a identificação das fases presentes no cimento anidro, conforme Figura 28. Para uma melhor compreensão dessa técnica, apresenta-se no Quadro 7 a seguir, a legenda das fases identificadas nos difratogramas, de acordo

com a condição anidra e hidratada.

Condição anidra		Condição hidratada	
Ali	Alita	P	Portlandita $\rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$
Bel	Belita	A ₁₃	Aluminato de cálcio C_4AH_{13}
Fer	Ferrita	F	Ferrita anidra
Alu	Aluminato	A	Aluminato anidro
Gyp	Gipsita	S	Silicato anidro
CC	Calcita	C	Calcita
Q	Quartzo	E	Etringita
D	Dolomita	M ₁₂	Monosulfato (12H ₂ O)
		CA	Carboaluminato (na presença de carbonato)
Obs.: O gel C-S-H é representado pelo “halo” amorfo de 28° e 34° 2θ.			

QUADRO 7 - Identificação das fases presentes no cimento anidro e na condição hidratada.

Figura 28 - Difratograma para CP V ARI Plus na condição anidro.

A identificação das fases é perfeitamente consistente com os dados da literatura e com a composição do cimento, previamente conhecida a partir da análise química. Observa-se a presença da calcita e gipsita, resultante das adições de filer calcário e

gipsita durante a fabricação do cimento.

Os ensaios de DRX realizados com pastas correspondentes a cada dosagem de concreto são apresentados em dois grupos para cada cimento (CP V ARI Plus, CP V ARI RS e CP II E 32) com e sem adição de sílica ativa. Nessa organização leva-se em conta as idades de 3 dias e 28 dias de cura normal em sala climatizada com $UR \geq 95\% \pm 2\%$ e temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$.

Observa-se, em todos os difratogramas das pastas, que enquanto as raiais correspondentes às fases anidras tendem a reduzir, há o surgimento e crescimento das raiais referentes aos compostos hidratados, sendo que esse balanço evolui com o passar da idade de cura. Sabe-se que a velocidade de hidratação das fases presentes no cimento Portland são variáveis, sendo reconhecidamente mais rápidos a fase alita e o aluminato.

8.6.1 Difração de Raio-X para pastas de CP V ARI PLUS

Os difratogramas nas Figuras 29, 30, 31, 32, 33 e 34 são referentes a pastas de cimento CP V ARI Plus com e sem sílica ativa para as três relações água/aglomerante (0,3, 0,4, 0,5).

Percebe-se claramente a evolução da hidratação com o prosseguimento do tempo de cura, sendo evidentes as velocidades diferentes para as várias fases presentes. O difratograma é dominado pelos picos de portlandita (P), os quais aumentam com a idade. Essa fase, além disso, é a mais fácil de se identificar, acompanhar e caracterizar a evolução da hidratação.

Observa-se que alguns picos da fase silicato (S = Alita) desapareceram completamente aos 28 dias. O “halo” amorfo correspondente ao silicato de cálcio hidratado C-S-H (entre 28° e $34^{\circ} 2\theta$) também aumenta, porém muito pouco (de 3 dias para 28 dias), confirmando o progresso da hidratação. Esse “halo” é mais bem definido para as pastas contendo a adição de sílica ativa, nas quais se percebe a sua formação entre 25° e $37^{\circ} 2\theta$, aparecendo, inclusive e de forma bem suave, entre 43° e $53^{\circ} 2\theta$.

Com respeito à formação da etringita secundária - AFm (M_{16}) - ela praticamente não foi caracterizada. Tal comportamento é praticamente o mesmo observado para a AFt. A identificação do Afm (M_{12}) pode ser observada no pico característico ($17,3^{\circ}$), que é bastante discreto e sobre o qual sua presença não se verifica aos 28 dias. Percebe-se ainda a presença do carboaluminato (CA = $11,6^{\circ} 2\theta$) nas idades de 3 a 28 dias em

função da presença de calcita no cimento.

Os picos de calcita permanecem constantes em todas as idades, o que já era esperado devido à presença de filer calcário no cimento anidro. Tal cimento, por sua vez, funciona como um agente nucleador durante o período inicial da hidratação da pasta de cimento. Baseando-se no fato de que os picos de calcita permanecem praticamente inalterados e semelhantes aos encontrados no cimento anidro, comprovam-se os cuidados dispensados na preparação das amostras durante os ensaios, minimizando assim os efeitos da carbonatação da portlandita.

Nos difratogramas de pastas de cimento com e sem sílica ativa à idade de 28 dias, observa-se que as fases silicatos (anidros) acima dos $60^\circ 2\theta$, praticamente desapareceram, dando lugar aos picos de portlandita. Isso evidencia a evolução da hidratação, que é variável segundo a relação água-cimento.

Figura 30 - Difratogramas de amostras de pasta de CP V ARI Plus sem sílica ativa (a/agl. = 0,4).

Figura 32 - Difratogramas para amostras de pasta de CP V ARI Plus com adição de 10% de sílica ativa ($a/agl. = 0,3$).

Figura 33 - Difratomogramas para amostras de pasta de CP V ARI Plus com adição de 10% de sílica ativa (a/agl. = 0,5).

Figura 34 - Difratomogramas para amostras de pasta de CP V ARI Plus com adição de 10% de sílica ativa (a/agl. = 0,4).

8.6.2. Difração de Raio-X para pastas de CP V ARI RS

Da mesma forma que apontado anteriormente nos difratogramas, as Figuras 35, 36, 37, 38 e 39 são referentes a pastas de CP V ARI RS com e sem sílica ativa para as três relações água/aglomerante (0,3, 0,4, 0,5).

Nas análises para as amostras do CP V ARI RS, observa-se pelos difratogramas, uma menor velocidade de hidratação para este cimento, considerando as idades de 3 dias e 28 dias. Tal fato se dá apesar de o cimento apresentar uma área superficial bem maior, o que, inclusive, já era esperado, dado que esse cimento tem uma adição de cerca de 30% ou mais de escória. Essa redução na hidratação, no entanto, não se verifica em todas as amostras com e sem sílica ativa e para todas as relações água/cimento.

Por outro lado, o halo amorfo entre 25° e $35^\circ 2\theta$ é mais realçado nas amostras com CP V ARI RS, em função da presença de adições, as quais promovem a reação pozolânica, com maior formação de C-S-H e menor intensidade para os picos de portlandita.

As observações feitas para o estudo realizado com o CP V ARI Plus são válidas para esta amostra. Comparando-se os resultados de todas as amostras, ressalta-se a presença das mesmas fases observadas anteriormente em todas as pastas, independentemente da relação água/aglomerante e da idade de cura. Assim, nas amostras das pastas com adição de sílica ativa, a reação pozolânica é evidenciada quando comparada às pastas sem adição.

Figura 35 - Difrátogramas de amostras de CP VARI RS anidro e pasta sem sílica ativa ($a/agl. = 0,3$).

Figura 36 - Difratogramas para amostras de pasta de CP V ARI RS sem sílica ativa (a/agl. = 0,4).

Figura 37 - Difratoigramas para amostras de pasta de CP V ARI RS sem e com adição de sílica ativa ($a/agl. = 0,5$ e $0,4$).

Figura 38 - Difratogramas para amostras de pasta de CP V ARI RS com 10% de adição de sílica ativa ($a/agl. = 0,4$).

8.6.3. Difração de Raio-X para pastas de CP II E 32

Os difratogramas nas Figuras 40, 41, 42, 43 e 44 são referentes a pastas de CP II E 32 com e sem sílica ativa para as três relações água/aglomerante (0,3, 0,4, 0,5).

Nesses difratogramas, como há presença de escória em percentagem menor que o CP V ARI RS, o halo amorfo de C-S-H é bem definido já a partir de cerca de 25° a $38^\circ 2\theta$. Um outro halo, inclusive, começa bem mais suave a partir de 45° a $55^\circ 2\theta$.

Ao se fazer análises dos difratogramas e compará-los com os dois cimentos anteriores, percebe-se que a evolução da hidratação da pasta de CP II E 32 é ligeiramente mais lento, (inclusive em relação ao próprio ARI RS - com maior quantidade de escória).

Com respeito à evolução da hidratação com o tempo, nas pastas dos cimentos aqui estudados, percebe-se o domínio pelos picos da fase portlandita (P), o que caracteriza e evidencia a continuidade da hidratação. Com relação às raiais da portlandita (P), pode-se dizer que elas aumentam ao longo do tempo (até 28 dias) para as amostras sem adição de sílica ativa, fato esse que também se traduz na evolução da hidratação. Por outro lado, com a adição de sílica ativa, essas raiais, ao contrário, tendem a diminuir, o que também deve ser interpretado como evolução da hidratação. Ademais, esse fato vem caracterizar o efeito da reação pozolânica no processo de hidratação, além de sugerir a influência da sílica ativa na conversão de algumas outras fases visto que se percebe a redução na quantidade e/ou intensidade de pico de A_{13} .

De qualquer modo, pela aplicação da técnica de Difração de Raio-X, observa-se uma evidência significativa na evolução da hidratação para todas as pastas, nas idades de 3 dias e 28 dias, fato esse confirmado pelas outras técnicas aqui empregadas.

Figura 41 - Difractogramas para amostras de pasta de CP II E 32 sem sílica ativa (a/agl. = 0,4).

Figura 42 - Difratogramas para amostras de pasta de CP II E 32 com adição de 10% de sílica ativa (a/agl. = 0,3).

Figura 43 - Difratomogramas para amostras de pasta de CP II E 32 com adição de 10% de sílica ativa ($a/agl. = 0,4$).

Figura 44 - Difratomogramas para amostras de pasta de CP II E 32 com adição de 10% de sílica ativa (a/agl. = 0,5).

8.7. Termogravimetria

Os resultados dos ensaios de termogravimetria estão apresentados em forma de derivada da curva de perda de massa das amostras (DTG). Tal disposição visa permitir uma melhor visualização e entendimento dos fenômenos ocorridos em várias faixas de temperatura. Essa melhor visualização dos fenômenos pode ser percebida no exemplo da Figura 45 que compara as duas curvas TG e DTG para uma mesma amostra.

Figura 45 – Exemplo mostrando as curvas TG e DTG.

Nas Tabelas 27, 28 e 29 apresentam-se um resumo dos valores calculados e corrigidos para cada faixa de temperatura, conforme a identificação da substância que deve ter reagido, em função da água combinada (esta água será sempre referida como "água não evaporável"). Os valores corrigidos levam em consideração dois aspectos, especialmente:

- os cálculos referentes à perda de massa para cada faixa de temperatura relacionam-se à base seca, tendo em vista que o total de água combinada não deve incluir o teor de água livre, ainda presente nas amostras por deficiência de secagem na preparação;

- o teor de CO_2 (calculado a partir da perda de massa no intervalo de temperatura entre 500°C e 900°C) presente em cada amostra é tomado como sendo proveniente da dissociação térmica da calcita, em que uma parte é advinda do filler calcário adicionado ao cimento anidro na fábrica. Acresce-se que, pela análise química para o CP V ARI Plus, este teor é de 2,21% para o CP V ARI RS é 2,15% e para o CP II E 32 é de 4,96%. A outra parte do teor de CO_2 advém da carbonatação, principalmente da portlandita (CH). Esta última parte (correspondente ao CH) é calculada e acrescida da perda de massa do intervalo de temperatura entre 370°C a 500°C , corrigindo, com boa aproximação, o valor real de CH presente em cada amostra.

	Perda de massa (%) nos intervalos de temperatura				grau de hidratação α (em %)	Proporções relativas	
	até 80°C	80 a 436°C	436 a 500°C	Total*		% OPH	% CH
	H_2O livre	H_2O de OPH	H_2O de CH				
1:0,3PN3d	1,88	5,76	2,99	8,75	43,8	65,8	34,2
1:0,3PN28d	3,13	9,20	3,36	12,56	62,8	73,2	26,8
1:0,4PN3d	1,69	6,29	3,29	9,58	47,9	65,7	34,3
1:0,4PN28d		10,08	5,49	15,57	77,9	64,7	35,3
1:0,5PN3d	1,92	7,52	4,48	12,00	60,0	62,7	37,3
1:0,5PN28d	2,49	10,13	4,44	14,57	72,9	69,5	30,5
1:0,3PS3d	1,69	5,39	2,32	7,71	38,6	70,0	30,0
1:0,3PS28d	5,47	9,10	1,92	11,02	55,1	82,6	17,4
1:0,4PS3d	1,58	6,14	2,68	8,82	44,1	69,6	30,4
1:0,4PS28d		10,13	3,84	13,97	69,9	72,5	27,5
1:0,5PS3d	2,49	7,41	3,9	11,31	56,6	65,5	34,5
1:0,5PS28d	3,60	10,68	3,02	13,7	68,5	77,9	22,1

Tabela 27 - Resumo de resultados de TG corrigidos para todas as amostras de CP V ARI Plus.

Nota:

OPH – Outros produtos hidratados, inclusive o CSH.

CH – Hidróxido de cálcio ou portlandita

Obs.: * soma de OPH e CH

água quimicamente combinada (AC) = 20% (para uma pasta completamente hidratada)

grau de hidratação = $[(\text{OPH} + \text{CH})/20] \cdot 100$

até 80°C = água livre

80°C a 436°C = água dos aluminatos, silicatos e sulfoaluminatos (outros hidratados)

436°C a 500°C = água da portlandita

α = grau de hidratação

	Perda de massa (%) nos intervalos de temperatura					Proporções relativas	
	Até 80 °C	80 a 436 °C	436 a 500 °C	Total*	grau de hidratação		
	H ₂ O livre	H ₂ O de OPH	H ₂ O de CH		α (em %)	% OPH	% CH
1:0,3RSN3d	3,2	6,11	2,43	8,54	42,7	71,55	28,45
1:0,3RSN28d	1,78	7,83	3,01	10,84	54,2	72,2	27,8
1:0,4RSN3d	2,03	7,18	4,71	11,89	59,5	60,4	39,6
1:0,4RSN28d	2,82	10,37	5,01	15,38	76,9	67,4	32,6
1:0,5RSN3d	1,63	6,91	3,11	10,02	50,1	69,0	31,0
1:0,5RSN28d	2,74	11,43	4,23	15,66	78,3	73,0	27,0
1:0,3RSS3d	2,02	4,89	2,05	6,94	34,7	70,5	29,5
1:0,3RSS28d	1,89	7,71	2,02	9,73	48,7	79,2	20,8
1:0,4RSS3d		7,21	2,75	9,96	49,8	72,4	27,6
1:0,4RSS28d	3,23	9,38	2,89	12,27	61,4	76,4	23,6
1:0,5RSS3d	2,12	5,81	2,13	7,94	39,7	73,2	26,8
1:0,5RSS28d	3,42	10,61	3,12	13,73	68,7	77,3	22,7

Tabela 28 - Resumo de resultados de TG corrigidos para todas as amostras de CP V ARI RS.

	Perda de massa (%) nos intervalos de temperatura					Proporções relativas	
	Até 80 °C	80 a 436 °C	436 a 500 °C	Total*	grau de hidratação		
	H ₂ O livre	H ₂ O de OPH	H ₂ O de CH		α (em %)	% OPH	% CH
1:0,3EN3d	1,74	5,17	2,87	8,04	40,2	64,3	35,7
1:0,3EN28d		8,80	3,97	12,77	63,9	68,9	31,1
1:0,4EN3d	1,95	5,62	3,55	9,17	45,9	61,3	38,7
1:0,4EN28d	2,47	9,49	3,02	12,51	62,6	75,9	24,1
1:0,5EN3d	1,19	6,11	4,19	10,3	50,5	59,3	40,7
1:0,5EN28d	3,71	9,66	4,35	14,01	70,0	69,0	31,0
1:0,3ES3d	2,85	6,22	2,23	8,45	42,3	73,6	26,4
1:0,3ES28d		9,11	2,71	11,82	59,1	77,1	22,9
1:0,4ES3d	2,30	5,97	2,85	8,82	44,1	67,7	32,3
1:0,4ES28d	1,54	9,16	2,26	11,42	57,1	80,2	19,8
1:0,5ES3d	2,02	7,02	3,52	10,54	52,7	66,6	33,4
1:0,5ES28d	3,39	10,08	3,09	13,17	65,9	76,5	23,5

Tabela 29 - Resumo de resultados de TG corrigidos para todas as amostras de CP II E 32.

Obs.: * soma de OPH e CH

água quimicamente combinada (AC) = 20% (para uma pasta completamente hidratada)

grau de hidratação = $\{[(\text{OPH} + \text{CH})/20] \cdot 100$

até 80°C = água livre

80°C a 436°C = água dos aluminatos, silicatos e sulfoaluminatos (outros hidratados)

436°C a 500°C = água da portlandita

α = grau de hidratação

8.7.1. Termogravimetria para amostras de CP V ARI PLUS

A evolução da hidratação pode ser observada em função do aumento nas quantidades de outros produtos hidratados (OPH), incluindo o C-S-H e o hidróxido de cálcio (CH) a partir das idades iniciais (3dias) até a idade de 28dias. Além disso, com base nas proporções relativas entre OPH (inclui-se o C-S-H) e CH (Tabela 27), pode-se observar que as quantidades evoluem contrariamente, ou seja, enquanto o OPH aumenta com a evolução da idade, para o CH (como é o caso de algumas amostras) as quantidades são sempre maiores nas primeiras idades, reduzindo-se com o progresso da hidratação. Assim, é de se esperar que quanto mais hidratada estiver a amostra, haverá maior possibilidade de ocorrerem quantidades menores de CH (até um limite de cerca de 20%). Tais conclusões são coerentes com a literatura.

Nas figuras 46, 47, 48, 49, 50 e 51, a partir das curvas da derivada da TG, observa-se a evolução da hidratação comparando-se os resultados de TG para as idades de 3dias e 28dias para as pastas de CP V ARI Plus. Assim como ficou demonstrado nas Tabelas 27, 28 e 29, essas figuras confirmam o progresso da hidratação para as amostras com e sem sílica. Além disso, em função da quantificação das fases, nota-se que nas amostras com sílica ativa essa evolução da hidratação é relativamente mais lenta, confirmando novamente as considerações da literatura.

Apesar de apresentarem um grau de hidratação menor, as amostras com sílica ativa apresentam um sensível aumento na percentagem dos outros produtos hidratados (OPH), incluindo-se, nesse caso, o C-S-H. A comparação entre as os dois tipos de amostra e mesmo tipo de cimento (com e sem sílica ativa) à idade de 28 dias, revela um expressivo aumento da quantidade de OPH entre as pastas: 1:0,3PN (OPH = 73,2% e $\alpha=62,8\%$) e 1:0,3PS (OPH = 82,6% e $\alpha=55,1\%$). De fato, isto aponta para uma maior evidência da reação pozolânica, existente de forma geral, entre todas as amostras contendo sílica ativa. Da mesma forma, considerando que a propriedade adesiva da pasta está relacionada à presença de C-S-H, poder-se-ia fazer a associação de que quanto maior a quantidade de OPH, maior a quantidade de C-S-H e, por consequência, maior a resistência mecânica (para o caso dos concretos com adição de sílica ativa). Por outro lado, com o C-S-H produzido a partir da reação pozolânica tem-se uma fase ou composto de muito maior qualidade, não obstante uma formação maior de OPH que resulta numa matriz muito mais compacta (vide ensaio de porosimetria), a qual reduz a

porosidade e aumenta a área efetiva de carga. Essa reflexão é, portanto, perfeitamente coerente com os resultados obtidos.

Figura 46 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,3) sem adição de SA.

Figura 47- DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,4) sem adição de SA.

Figura 48 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,5) sem adição de SA.

Figura 49 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,3) com adição de 10% de SA.

Figura 50 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,4) com adição de 10% de SA.

Figura 51 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI Plus (a/agl. = 0,5) com adição de 10% de SA.

8.7.2. Termogravimetria para amostras de pastas com CP V ARI RS

Com relação ao progresso da hidratação, são válidos os mesmos comentários conferidos às amostras de pasta de CP V ARI Plus. Deve-se considerar nesse caso, porém, além da adição de sílica ativa, a adição de escória presente neste cimento, a qual, em função da reação pozolânica, tende a diminuir o grau de hidratação. Apesar dessa possibilidade de redução da velocidade de hidratação, isso necessariamente não ocorreu com o cimento investigado, visto que há uma compensação em função de um maior grau de finura. Assim, para as pastas com e sem adição de sílica ativa, o grau de hidratação foi relativamente semelhante, salvo nas situações em que ocorreram variações na relação água-aglomerante. Esse fato, contudo, pode ser explicado pela ação das partículas de sílica ativa, as quais, juntamente com o filer calcário, servem como pontos de nucleação, acelerando o processo de dissolução-precipitação dos íons Ca^{++} , Si, Al, etc., formando os hidratos os quais caracterizam a reação de hidratação inicial.

Nestas amostras, também espera-se uma redução nas quantidades de CH e um aumento com relação ao OPH. Esses fenômenos podem ser visualizados quando se comparam os resultados apresentados na Tabela 28.

A evolução de hidratação entre as idades de 3dias e 28dias também são verificadas nestas amostras. Além disso, outro fato merecedor de nota é a menor taxa de hidratação para as amostras contendo sílica ativa, tanto para 3dias quanto para 28dias, comparativamente às amostras sem sílica ativa. Essa diferença é mais acentuada do que aquela apresentada pelas amostras de pasta de CP V ARI Plus. Por outro lado, a quantidade de CH é relativamente inferior para o CP V ARI RS, com maior quantidade percentual de OPH. Assim, pode-se dizer, até pelo fato de haver a presença de escória associada à sílica ativa, que há uma maior extensão da reação pozolânica para o CP V ARI RS. Nesse sentido, deve-se levar em conta um balanço entre a maior formação de CH e o seu consumo pela reação pozolânica, produzindo maior quantidade de outros hidratos, inclusive C-S-H. Tais observações podem ser visualizadas nas Figuras 52, 53, 54, 55, 56 e 57 a seguir.

Figura 52 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI RS (a/agl. = 0,3) sem adição de SA.

Figura 53 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI RS (a/agl. = 0,4) sem adição de SA.

Figura 54 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI RS (a/agl. = 0,5) sem adição de SA.

Figura 55 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI RS (a/agl. = 0,3) com 10% de adição de SA.

Figura 56 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI RS (a/agl. = 0,4) com 10% de adição de SA.

Figura 57 - DTG para amostra de pasta de CP V ARI RS (a/agl. = 0,5) com 10% de adição de SA.

8.7.3. Termogravimetria para amostras de pastas com CP II E 32.

Nas figuras 58, 59, 60, 61, 62 e 63 a seguir, são apresentadas as curvas da derivada da termogravimetria de perda de massa para amostras de pastas de CP II E 32 com e sem adição de sílica ativa.

Tanto nas Figuras como no resumo dos resultados expostos na Tabela 29, observa-se que as amostras de CP II E 32 apresentam uma menor velocidade de hidratação, provavelmente devido ao fato desse cimento apresentar o menor grau de finura dentre os três em estudo. Em destaque está o menor grau de hidratação, aos 28 dias, para essas amostras.

Apesar de mais lenta, é confirmada a evolução de hidratação para todas as amostras, sendo ela maior (como já era esperado) para aquelas amostras sem sílica ativa. Em face de todos os resultados, verifica-se que, em todas as amostras, há uma redução nas quantidades percentuais relativas de hidróxido de cálcio (CH), corroborando-se ao que foi observado na literatura. Pode-se dizer que a quantidade de CH é praticamente a mesma comparada às amostras de CP V ARI RS.

Portanto, considerando-se outros produtos hidratados (OPH) (dentre os quais o C-S-H), observa-se um crescimento relativo dos percentuais de OPH de 3 dias para 28 dias de idade para todas as amostras e todos os cimentos. No caso das amostras com adição de sílica ativa, observa-se que já aos 3 dias de idade há uma grande conversão de CH em outros produtos, visto que as percentagens relativas de OPH são maiores do que aquelas apresentadas por amostras com mesma idade e sem adição de sílica ativa.

Figura 58 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,3) sem adição de SA.

Figura 59 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,4) sem adição de SA.

Figura 60 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,5) sem adição de SA.

Figura 61 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,3) com adição de 10% de SA.

Figura 62 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,4) com adição de 10% de SA.

Figura 63 - DTG para amostra de pasta de CP II E 32 (a/agl. = 0,5) com adição de 10% de SA.

8.8. Porosimetria por intrusão de nitrogênio (BET) para pastas

Com o objetivo de determinar o tipo de poros (em especial os poros de gel) presente em pastas de CP V ARI RS com e sem sílica ativa para idades de 3 dias e 28 dias, utilizou-se a técnica de adsorção de gás de nitrogênio, medindo-se a área, S_{BET} , dos poros que é preenchida pelo gás.

Todos os resultados de pastas submetidos ao ensaio BET apresentaram uma área específica bem inferior a $20\text{m}^2/\text{g}$, o que caracteriza a predominância de meso e macroporos, ou seja, poros acima 10nm de diâmetro. Os resultados indicam uma área superficial inferior a $5\text{m}^2/\text{g}$ para a amostra com e sem sílica ativa na idade de 28 dias de cura, não permitindo a determinação de S_{BET} e da histerese. Para as duas amostras com 3 dias de idade e $a/agl. = 0,3$, foi possível determinar a área S_{BET} e a curva de distribuição indicando que os poros estão compreendidos na faixa de 5nm a 10nm de diâmetro.

A amostra sem sílica ativa apresentou uma área superficial $S_{BET} = 7\text{m}^2/\text{g}$ e a amostra com sílica, uma área superficial $S_{BET} = 5\text{m}^2/\text{g}$ (equivalente à área porosa recoberta com o gás). Nas Figuras 64 e 65 são apresentadas, respectivamente, as distribuições dos poros e a histerese de cada amostra.

Observa-se, ainda assim, que a estrutura porosa é muito fina (cerca 5nm de raio médio), de cuja observação pode-se depreender, nessa faixa, a porosidade de gel e microcapilares. Essa informação associada àquelas obtidas via porosimetria por intrusão de mercúrio permitiram caracterizar toda a estrutura porosa da matriz, a importância de um sistema eficaz de cura e uma relação água/aglomerante baixa. Por outro lado, o aspecto das histereses de adsorção e dessorção das duas Figuras (64 e 65) é muito próximo daquele observado em H3 (vide Quadro), o que nos leva a supor que o formato dos poros aí presentes é do tipo fendas, cônico ou piramidal.

Figura 64 - Distribuição porosa e histerese de adsorção dessorção para amostra de pasta de CP V ARI RS sem adição de sílica ativa.

Figura 65 - Distribuição porosa e histerese de adsorção dessorção para amostra de pasta de CP V ARI RS com adição de 10% de sílica ativa.

A realização do ensaio de porosimetria por adsorção de gás permitiu confirmar a hipótese segundo a qual a porosidade predominante nas amostras de pastas de cimento é essencialmente grande, ou seja, meso poros, acima de 10nm de diâmetro.

8.9. Porosimetria por intrusão de mercúrio para pastas e concretos

No processo de desenvolvimento da estrutura dos poros, dois estágios devem ser distinguidos. O primeiro é determinado pela composição da mistura e pelo grau de adensamento, o qual consiste, principalmente, de poros com raio superior a $1\mu\text{m}$. A

presença exclusiva desses poros é caracterizada pelo valor da porosidade inicial: a soma do volume de água da mistura e os vazios existentes, em um dado volume unitário de pasta, após sua compactação. O segundo estágio é influenciado decisivamente pelo processo de hidratação do cimento, tipo de cimento e outras propriedades. A redução gradual dos mesoporos e a formação de microporos com raios inferiores a $1\mu\text{m}$ é característico do processo neste estágio. Com a evolução da hidratação, a porosidade total da mistura é reduzida e a distribuição do tamanho de poros muda consideravelmente. Essa mudança na distribuição de tamanho manifesta-se pela rápida redução do valor do raio médio dos poros, valor esse característico do grau de hidratação.

Esses dois estágios do desenvolvimento da estrutura porosa são muito significativos. A estrutura inicial dos poros e a porosidade inicial P_o , como resultados do primeiro estágio, definem o limite a partir do qual a porosidade total e estrutura porosa do cimento podem ser alteradas durante o segundo estágio devido ao mecanismo de hidratação. A quantidade da água da mistura é um fator de grande importância, dada a sua influência no valor da porosidade inicial P_o e nos parâmetros da estrutura inicial dos poros. A quantidade de água da mistura influencia também na velocidade do processo de hidratação, na composição e capacidade de ligação entre os produtos hidratados originados pela própria hidratação pelo seu volume e pelo seu tipo. Essas propriedades determinam a estrutura porosa final e são responsáveis pelas propriedades da pasta.

Assim, os principais parâmetros da estrutura de poros que determinam a resistência da pasta são: a) a porosidade total; b) a distribuição do tamanho dos poros; c) a forma e as propriedades dos poros d) a ligação entre si dos produtos em hidratação e a ligação entre a pasta e os agregados; f) a homogeneidade da pasta; e g) a presença de falhas na estrutura ou macro poros que facilitam os planos de ruptura.

A realização do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, desse modo, visa a avaliar a porosidade em pastas com e sem adição de sílica ativa nas idades de 3 dias e 28 dias, além dos concretos, considerando-se a idade de 28 dias.

Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 30 e 31 e nas Figuras 66 a 74. Através deles procura-se demonstrar as relações entre o diâmetro do poro e volume acumulado com a distribuição dos poros e com a porosidade na região de interesse sugerido na literatura.

Porosidade total medida em amostras de concretos %						
Idade de	Traço 1:1,2:2,0:0,3		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:2,75:3,75:0,5	
ensaio	1:3,2ES	1:3,2EN	1:4,64ES	1:4,64EN	1:6,5ES	1:6,5EN
28dias	7,14	10,49	8,67	10,76	11,82	13,67
Idade de	Traço 1:1,2:2,0:0,3		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:2,75:3,75:0,5	
ensaio	1:3,2PS	1:3,2PN	1:4,64PS	1:4,64PN	1:6,5PS	1:6,5PN
28dias	7,18	11,60	8,29		11,53	13,51
Idade de	Traço 1:1,2:2,0:0,3		Traço 1:1,82:2,82:0,4		Traço 1:2,75:3,75:0,5	
ensaio	1:3,2RSS	1:3,2RSN	1:4,64RSS	1:4,64RSN	1:6,5RSS	1:6,5RSN
28dias	7,19	10,12	8,45	11,00	9,43	12,16

Tabela 30 - Porosidade total de concretos com e sem adição de sílica ativa (28 dias de cura).

Porosidade total medida em amostras de pastas %						
Idade de	Cimento CP II E 32		Cimento CP II E 32		Cimento CP II E 32	
ensaio	1:0,3ES	1:0,3EN	1:0,4ES	1:0,4EN	1:0,5ES	1:0,5EN
3dias	15,04	19,94	26,70	29,02	27,53	30,56
28dias	---	16,05	15,06	19,55	22,71	---
Idade de	Cimento CP V ARI Plus		Cimento CP V ARI Plus		Cimento CP V ARI Plus	
ensaio	1:0,3PS	1:0,3PN	1:0,4PS	1:0,4PN	1:0,5PS	1:0,5PN
3dias	15,87	17,75	22,40	27,62	25,66	30,45
28dias	13,25	15,06	17,29	20,90	---	26,08
Idade de	Cimento CP V ARI RS		Cimento CP V ARI RS		Cimento CP V ARI RS	
ensaio	1:0,3RSS	1:0,3RSN	1:0,4RSS	1:0,4RSN	1:0,5RSS	1:0,5RSN
3dias	15,87	20,81	22,23	23,61	27,04	31,88
28dias	12,08	16,12	15,68	21,00	---	27,19

Tabela 31 - Porosidade total de pastas com e sem adição de sílica ativa (3dias e 28dias de cura).

Figura 66 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP V ARI RS e sem SA para a idade de 28 dias.

Figura 67 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP VARI RS e com 10% de SA para a idade de 28 dias.

Figura 68 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP II E 32 com 10% de SA na idade de 28 dias.

Figura 69 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP II E 32 sem adição de SA na idade de 28 dias.

Figura 70 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP V ARI Plus com 10% de SA na idade de 28 dias.

Figura 71 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de concreto com CP V ARI Plus sem SA na a idade de 28 dias.

Figura 72 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de pasta de cimento sem SA.

Figura 73 - Resultado de porosidade obtido por PIM para pasta de CP V ARI Plus com SA.

Figura 74 - Resultado de porosidade obtido por PIM para amostra de pastas de cimentos CP V ARI RS, CP II E32 E CP V ARI Plus, com e sem SA.

Comparando-se as pastas produzidas com os 3 tipos de cimentos e nas mesmas condições de cura, verifica-se que o CP V ARI RS tem o melhor comportamento. Aos 28 dias de idade todos são praticamente iguais, embora possa ser notado no CP II E 32 (para essa idade) um melhor resultado. Isso nos permite afirmar que, em princípio, utilizar o CP II E 32 em concreto de alto desempenho e com SA produz melhor resultado, conforme apresentado pelo ensaio de porosimetria. Por outro lado, analisando-se o efeito da relação água/aglomerante em todas amostras, percebe-se uma grande alteração no que diz respeito à distribuição dos poros, tendo em vista a superposição de curvas correspondentes a cada tipo de amostra.

Outro fato merecedor de nota é que a porosidade das amostras em pastas de cimento é expressivamente superior àquela apresentada por seus concretos correspondentes. Embora fosse um fato já esperado, isso vem reforçar ainda mais a questão da qualidade da matriz: em sendo a matriz de boa qualidade e de alta compacidade, obter-se-á, em decorrência, um concreto de boa qualidade.

É mister salientar ainda, a melhoria acentuada na microestrutura e na estrutura porosa da pasta e do concreto quando se utiliza a sílica ativa. Esse resultado demonstra claramente que o efeito filer (em que as micro-partículas de sílica ativa preenchem os espaços entre os grãos de cimento) e o efeito pozolânico (reação da sílica ativa com a portlandita) produzem uma estrutura porosa muito mais refinada.

Comprova-se também, que a associação da sílica com outras adições, (produzindo composições binárias) promove uma significativa melhoria na matriz, na qual se verificam grandes alterações na distribuição dos poros das matrizes produzidas com cimentos que já contém escória na sua composição quando comparada com cimento sem adição de escória.

De fato, de acordo com a literatura, há modificações nos produtos gerados com cimento Portland na presença de escória. Por exemplo, a morfologia fibrilar da camada de C-S-H (mais rico em íons de Mg e Al e menos Ca) modifica-se com a presença da escória, sendo gradualmente substituída pela morfologia de folhas finas. Esta última é mais efetiva no preenchimento dos espaços vazios sem deixar grandes poros³⁸.

A utilização de cimentos de alta resistência inicial na produção do CED, gerou, inicialmente, algumas dúvidas e questões. No entanto, diante de todo esse conjunto de

³⁸ veja-se: I. G. Richardson & G. W. Groves (RICHARDSON & GROVES, 1992).

informações elas passam a ser esclarecidas: sendo os cimentos ARI mais finos, sua velocidade de reação seria tão rápida que não se perceberia a contribuição da sílica ao sistema. Pois bem, como se pode notar pelos resultados então apresentados, mesmo para esses cimentos a contribuição da sílica ativa foi significativa (veja-se os ensaios de TG verificando-se o aumento de OPH; os resultados sugerem mudanças na microestrutura e, portanto, na porosidade, com uma textura mais bem definida e de melhor qualidade).

A influência da sílica ativa na microestrutura de todas as matrizes de cimento resulta num aumento no volume de poros gel e diminuição no volume de poros capilares, ou seja, num acentuado refinamento dos poros, além da redução na porosidade total, influenciando, de forma determinante, na redução da permeabilidade. Por associação tem-se uma maior durabilidade do concreto, visto que o concreto resultante restringe o transporte de massas para o seu interior tais como os movimentos de líquidos e gases. Por outro lado, observa-se que os cimentos, com a combinação de escória mais sílica ativa, embora possam apresentar uma resistência mecânica inicial menor, são os que apresentam maior durabilidade, pois há uma sinergia entre a sílica e a escória, com refinamento do sistema poroso, levando a concluir que os sistemas binários são muito melhores, que os sistemas sem adição.

Essa sinergia pode ser observada pelos resultados apresentados pelos concretos produzidos com o CP II E 32 e CP V ARI RS, através da redução drástica de CH afetando a morfologia dos cristais de CH. Isto tem muita importância no desenvolvimento de resistência do concreto, no qual se verifica a ausência da zona de transição comprimindo cristais de CH e a ajuda na formação de uma ligação pasta-agregado mais forte.

Os papéis dos dois materiais cimentícios suplementares, sílica ativa e escória, complementam-se no sentido de que a sílica ativa contribui para o desenvolvimento da resistência nas idades iniciais, considerando que a progressiva hidratação da escória (consideravelmente mais lenta) contribui para a resistência nas idades mais avançadas. A escória também permite que a água primeiro hidrate o cimento, o que é importante em misturas com baixa relação água/aglomerante (comprovadamente o CP II E 32 e bem mais lento no desenvolvimento da hidratação (α) conforme Tabela 30).

Verificou-se ainda, uma relação inversa da porosidade e da resistência à compressão. Da mesma forma, os concretos com sílica ativa apresentaram menor

percentagem de porosidade, independente da relação água/aglomerante ou da idade de cura.

Assim, as pozolanas (sílica ativa neste caso particular) proporcionaram uma melhoria na microestrutura dos concretos tornando relevante sua utilização no concreto de elevado desempenho. Esse resultado positivo foi alcançado através do efeito físico de dispersão, nucleação e bloqueio dos poros obtidos à custa da granulometria, dimensão e forma dos grãos, além do efeito químico. Esse efeito, por sua vez, está representado pela reação pozolânica, cuja amplitude está relacionada ao teor de sílica amorfa presente e da composição química. Por outro lado os cimentos sem escória, neste caso o CP V ARI Plus, tem suas propriedades melhoradas, apresentando um desempenho adequado, conforme se verificou nas micrografias a seguir. Observa-se uma mudança na morfologia da textura apresentada pela microestrutura, modificando as fases presentes.

Da mesma forma, comprova-se que os valores das propriedades mecânicas e de durabilidade são confirmados pelos ensaios específicos como termogravimetria, difração de raio-X, porosimetria por intrusão de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura. É importante notar, finalmente, que aqueles concretos que apresentaram melhores desempenhos também apresentaram melhores qualidades em suas matrizes, qualidades essas possíveis de serem expressadas na forma de menor distribuição total de poros, maior quantidade relativa de CSH, etc.

8.10. Microscopia Eletrônica de Varredura

A estrutura interna do concreto implica níveis micro, meso e macro. No nível micro, as estruturas são descontínuas e não homogêneas, tais como moléculas e estruturas de cristais, géis e poros; no nível meso, as estruturas são contínuas e não homogêneas, tais como agregados, partículas de cimento hidratados, partículas de cimento anidra, poros e interface; no nível macro, finalmente, o concreto é contínuo e homogêneo.

Nesse sentido, as observações por MEV devem considerar o caráter heterogêneo da pasta de cimento Portland. Isto é, ao se promover uma observação, em campos diferentes, da superfície de uma amostra de pasta de cimento com cerca de 1 cm^2 a fim de se obter 10 imagens com ampliações da ordem de 10.000 vezes, tem-se uma amostragem de 0,001% da superfície dessa amostra. Se a microestrutura varia de uma

região para outra, é difícil assegurar que essa amostra seja adequada para representar a estrutura global da amostra³⁹. Torna-se mais difícil ainda, dizer que essa amostra é adequada para representar aquela pasta presente no concreto. Por outro lado, é importante a observação da microestrutura para que o grau de conhecimento evolua nessa área. Além disso, tentar discutir os eventos combinando outros resultados, obtidos em TG, DRX, PIM e resistência mecânica também, deve ser uma preocupação.

Maiores ampliações de imagens facilitam a discriminação das características microestruturais, muito embora isso reduza o campo estudado. Assim, para uma ampliação de 1000x são necessárias 4 vezes mais imagens para cobrir a mesma área com ampliação de 500x. Em geral, portanto, os benefícios obtidos ao se analisar uma área são vantajosos na discriminação da característica da microestrutura³⁹. Tais considerações determinaram a nossa opção de se adotar uma ampliação de 500x, para efeito do estudo semi-quantitativo das fases presentes nas amostras hidratadas, obtidas por análise de imagens de MEV (veja apresentação dos dados e da análise a seguir).

Para as observações das amostras no MEV, utilizando elétrons retroespalhados, dedicou-se, em média, uma e meia horas/amostra, o que representou mais de 80 horas de avaliação em tempo real (total de 40 amostras polidas e 8 fraturadas), tempo esse que não considera toda a fase de preparação das amostras. Na sequência, dedicou-se cerca de 20 horas à análise dessas imagens em microscópio óptico e analisador de imagens (Tipo Q600), a fim de se produzir os histogramas de tons cinzas. Seguiram-se mais 80 horas, aproximadamente, para a análise comparativa das amostras impressas em papel e seleção das imagens mais representativas. Em cada período de análise de MEV produziram-se pelo menos 10 imagens/amostra com ampliação de 500x para realizar o estudo semi-quantitativo, em função das diferenças nos tons cinza (topografia de contraste por número atômico). Para isso utilizou-se o analisador de imagens (Q600), o qual permite construir histogramas em tons cinza.

As imagens obtidas no MEV, através de elétrons retroespalhados depende da variação da massa atômica de cada fase, cujas fases com maior número atômico (Z) apresentam-se mais brilhantes. Para pasta hidratada, as fases variam de um branco brilhante ao preto na seguinte sequência: cimento anidro, hidróxido de cálcio, silicato de

³⁹ Veja-se: S. Diamond (DIAMOND, 1986).

³⁹ Veja-se: K. L. Scrivener (op. cit., 1997)

cálcio hidratado e outros hidratos e porosidade (neste caso cheio da resina empregada na impregnação). Para discriminar as fases, o histograma de tons cinza foi determinado e analisado para faixa de tons cinza ocupada por cada fase de interesse. O histograma de tons cinza é um histograma simples do número de elementos de imagem (pixel) presente em uma imagem para cada tom cinza de 0 zero (preto) a 255 (branco).

Também foram produzidas imagens com maiores ampliações, em função das áreas de interesse de cada amostra. Isso significou, considerando-se todas amostras estudadas, num montante de cerca de 400 imagens para análise. Em algumas dessas imagens foram realizadas análises por EDS de alguns pontos para auxiliar na identificação dos produtos hidratados, bem como permitir estabelecer as relações Ca/Si , Al/Ca e $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ que são muito exploradas na literatura. Nesta fase de análise, julgou-se serem de maior interesse as seguintes fases: fase anidra, fase de CH, borda da fase anidra e matriz, que é considerada como ponto distante da borda anidra. As relações (Ca/Si , Al/Ca e $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$) são apresentadas ao lado das figuras, as quais contêm as correspondentes imagens com a localização dos pontos analisados (por EDS).

Para a realização do estudo semi-quantitativo, utilizou-se dados consagrados na literatura, os quais estabelecem distinções importantes (veja-se Quadro 8).

Nas amostras que contêm escória, aparecem fases com tons cinza intermediários entre claro e médio, portanto entre grão anidro e CH.

Nas fases devidamente identificadas, auxiliado pelo EDS, construiu-se histogramas de tons cinza (variando de 0 a 255), correspondentes a cada região da amostra: fases (anidra e CH), outros produtos hidratados (borda do grão anidro e matriz) e poros, conforme o exemplificado na Figura 75.

Tons cinza	Fases
Branco (claro)	grão anidro (A)
médio	portlandita (CH)
escuro	outros produtos hidratados* (OPH)
preto	poros (P)

(*) incluindo o CSH

QUADRO 8 - Discriminação das fases presentes na pasta de cimento hidratada pelos tons cinza.

No histograma, a parte superior corresponde à média de pelo menos 10 histogramas (considerando-se a imagem completa) de cada amostra (mínimo de 10 campos diferentes), produzidos a partir de imagens com a mesma ampliação (500x).

Estabeleceram-se fronteiras entre cada tom cinza, com auxílio dos histogramas de cada região (fases anidra e CH, borda das fases anidra e matriz, poros) apresentados na parte inferior da Figura 75. Assim, foi possível estimar as correspondentes fases presentes na pasta endurecida, para cada idade de ensaio e para cada amostra. Os dados de PIM e TG auxiliaram também no estabelecimento das fases, levando-se em conta a evolução da hidratação.

As micrografias, melhor dizendo, os documentos fotográficos apresentados a seguir são constituídas, primeiramente, pelas imagens em amostras polidas (retroespalhado), nas quais pode-se perceber a grande vantagem desse dispositivo, qual seja o contraste composicional das fases presentes.

Figura 75 - Estudo semi-quantitativo das fases presentes em pastas de cimento Portland no MEV.

Conforme mencionado anteriormente, existe uma correlação entre a dimensão

das partículas de cimento Portland e o tempo de hidratação. Sob condições normais de cura, partículas com dimensão entre $0,43\mu\text{m}$ a $0,47\mu\text{m}$ são completamente hidratadas até um dia, enquanto partículas de $3,5\mu\text{m}$ a $5,4\mu\text{m}$ precisam de pelo menos 28 dias para a hidratação completa. Em todas as pastas percebe-se grãos de cimento totalmente hidratados, como também pode-se distinguir facilmente, até após 28 dias de hidratação, grãos apenas parcialmente hidratados para todos os tipos de cimento com ou sem adição de sílica ativa conforme figuras DF5, DF7, DF19, DF28, DF29, DF31, DF33, DF35, DF51, DF52, DF56, DF65, DF62, DF64, DF69, DF74, DF75, DF77, DF79, DF86, DF89, DF91, DF96). Por outro lado, nas documentações fotográficas DF6, DF7, DF9, DF20, DF23, DF27, DF33, DF34, DF38, DF44, DF50, DF54, DF55, DF65, DF69, DF73, DF75, DF77, DF79, DF89, DF91, DF95 e DF96, pode ser observada a formação de um anel cinza composto de produtos de hidratação ao redor de um grão de cimento anidro mais claro. Essas observações são compatíveis com a teoria anteriormente reportada sobre grau de hidratação e o desenvolvimento da microestrutura da matriz, em que tal fenômeno é mais acentuado para as idades menores com menor grau de hidratação.

Outra observação importante é que as documentações fotográficas DF52, DF53, DF54 e DF93 apresentam um vazio entre o anel de produto hidratado ao redor do grão anidro. Tal configuração foi, provavelmente, ocasionada pelo vazio deixado pelo CH consumido na formação do C-S-H.

Em concretos de elevado desempenho e de alta resistência, além de suas respectivas pastas com e sem adição de sílica, os grandes grãos de cimento não hidratados estão sempre presentes na pasta de cimento endurecida. Desde que a água utilizada na mistura seja insuficiente para molhar todos os grãos de cimentos e a matriz permaneça tão impenetrável que a água do exterior não possa penetrá-lo, os grãos permanecerão sem hidratar-se. Da mesma forma, analisando as micrografias 1, 2, 3, 4, 29, 31, 36, 37, 41, 43, 50, 65, 67, 73, 77, 88, 89, percebe-se uma distribuição de partículas de vários tamanhos, através da superfície, inclusive com dimensões acima de $45\mu\text{m}$, as quais dificilmente irão hidratar-se completamente e/ou permanecerem anidras no sistema.

Isso também pode ser comprovado observando as micrografias 22, 24, 25 e 26, onde se verificam partículas anidras que antes tinham cerca de $45\mu\text{m}$ de tamanho nas idades iniciais, mas que, com a hidratação até 28 dias, nota-se uma redução no tamanho

para cerca de $34\mu\text{m}$. Há casos em que se observa nenhuma redução no tamanho dessas partículas. Esse, portanto, é um exemplo típico de uma partícula que não se hidratará completamente. Por outro lado, conforme dados da literatura, há a confirmação do desaparecimento de partículas menores do sistema, o que é muito mais pronunciado nos cimentos de alta resistência inicial. Esse fato torna bastante evidente a evolução da hidratação com o tempo de cura, conforme procuraremos enfatizar aqui.

Com relação à função da cura e sua efetividade durante as “primeiras idades” com relação ao sistema água/aglomerantes é importante tecer algumas considerações.

A condição “primeiras idades” depende, dentre outros fatores, de cada cimento Portland, uma vez que, em função das matérias-primas utilizadas em sua confecção, do tamanho dos grãos e da própria relação água/cimento, do conteúdo e qualidade das adições e aditivos, podem-se alterar significativamente o início, o fim e o tipo de cura para que se processem adequadamente as reações químicas de hidratação. Assim, o termo “primeiras idades” pode significar variações de tempo que vão de minutos a dias. Por outro lado, em função do estudo das micrografias e dos histogramas, foi possível observar que a porosidade obtida a partir do MEV é sempre inferior àquela obtida por ensaio de intrusão de mercúrio. Isso está relacionado ao fato de a semi-quantificação dos poros através do MEV apresentar dificuldade em distinguir os microporos dentro da estrutura do C-S-H. Além disso, a fronteira entre os tons cinza (histogramas), correspondentes aos poros, e outros produtos hidratados pode estar sofrendo uma sobreposição, o que implica variações nos cálculos para se quantificar cada fase. Essa dificuldade é consistente com os relatos da literatura.

Ainda assim, é interessante verificar as importantes diferenças entre as micrografias obtidas para a porosidade capilar. Os poros são os pontos escuros (preto), conforme pode ser observado, são sensivelmente maiores para as amostras sem sílica ativa. Nas amostras contendo sílica ativa, os poros mostram-se mais compactos, com uma distribuição estrutural mais homogênea.

Através do MEV comprovou-se a presença de partículas na cor cinza escuro (tonalidade mais escura que o CH), as quais, pelo EDS, apresentaram predominância dos elementos Si e O, indicando o composto SiO_2 . Esse fato, reconhecidamente, é devido à presença de quartzo originado do pó calcário (fíler) e adicionado ao cimento na fábrica na fase de moagem do clínquer. O composto encontra-se presente em todos os cimentos estudados com maior ou menor proporção. A presença do quartzo no calcário

foi também confirmada pelo ensaio de DRX, o que torna possível supor que a existência do quartzo pode ser dedicada à escória de alto forno.

Nas documentações fotográficas DF18, DF24, DF48 e DF71 foi observada, a partir da realização de “dot mapping”, a presença de enxofre (sulfato) que é atribuído a Afm. O mesmo fato também foi detectado nos ensaios de DRX e pode ser averiguado no interior dos poros das imagens fraturadas.

Em algumas imagens, às idades de 3 dias, foi possível identificar o grão de HADLEY, notando-se a existência de um espaço entre uma envoltória e a superfície dos grãos anidros. Essa envoltória é amorfa, coloidal, rica em Al, Si, íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , (verificado pela técnica do EDS na borda desses grãos) e apresenta uma espessura da ordem de $0,5\mu\text{m}$ a $1,0\mu\text{m}$ (micrografias 06, 14, 53, 66 e 72).

Com respeito ao fator velocidade, como os cimentos são relativamente finos, a velocidade inicial de hidratação é elevada e há pouco tempo disponível para a difusão dos produtos hidratados, para longe dos grãos anidros e também para uma precipitação uniforme no espaço intersticial. Essa distribuição não uniforme afeta a resistência mecânica, porque a relação gel/espaço nos interstícios é menor do que seria esperada em uma hidratação uniforme. Assim, as áreas menos resistentes localizadas acabam reduzindo a resistência da pasta como um todo. A ação da sílica ativa, nesse caso, reduz a velocidade inicial de hidratação e a ação de uma cura úmida eficiente reduz as hidratações não uniformes.

Considerando outras especificidades das amostras, a partir da experiência obtida no estudo de microscopia eletrônica em amostra polida, observou-se que a análise total do que é considerado CSH e outras fases de produtos hidratados aumentam com a evolução da idade e diminui com o aumento da relação água/aglomerante. A variação observada nas amostras ensaiadas é consistente com as análises feitas para a porosidade local com auxílio do analisador Q-600 e é consistente com a variação de porosidade total obtida por intrusão de mercúrio.

Destaca-se também o fato de que, com a adição da SA, as relações Ca/Si e $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ são alteradas e diminuem (um fato mencionado na literatura especializada), uma vez que o C-S-H produzido na hidratação dos aglomerantes hidráulicos em presença de adições é diferenciado pela relação CaO/SiO_2 segundo a sua origem. Esse valor diminui na seguinte ordem: cimento Portland > escória de alto forno > pozolana. Por outro lado, já está bem estabelecido na literatura que os cimentos contendo escória

de alto forno, ao se hidratarem, produzem menor quantidade de CH, e que o C-S-H formado por esses cimentos mais a adição de sílica ativa são mais resistentes e mais densos (veja-se documentações fotográficas DF103, DF104, DF105, DF106 e DF107).

Da mesma forma, os cimentos contendo escória de alto forno apresentam menor resistência a pequenas idades (vide Tabelas 13 e 14), o que é atribuído ao menor desenvolvimento do gel de C-S-H. Porém, no caso do concreto de elevado desempenho, esse fato é compensado pela densidade da matriz e pela sinergia com a sílica ativa.

A sinergia entre a escória e sílica ativa é evidente porque reduz extremamente a formação de CH ou reduz a dimensão dos cristais de CH, afetando, assim, a sua morfologia (sobre isso, veja-se as documentações fotográficas DF99, DF100, DF109, DF110, DF111, DF112, DF113 e DF114). Além disso, esse fator favorece a ausência de zona de transição comprimindo cristais de CH (DF143 e DF144) e ajudando na formação de uma ligação pasta-agregado muito mais forte. Observa-se, ainda a partir das micrografias, que as amostras contendo SA apresentam uma textura bem mais homogênea e refinada dos grãos. Isso pode ser explicado pelo efeito de dispersão e nucleação que a sílica ativa promove na matriz, tornando-a mais compacta.

A sílica ativa reage, de forma geral, bem rapidamente, porém a 1 dia idade (DF139) e até idade de 3 dias (DF22 e DF87) ainda se observa partículas que não reagiram, permanecendo na forma esférica original. Mesmo assim, a relação Ca/Si, após essa idade de 3 dias, permanece em torno de 0,72 a 1,94 para o caso dos cimentos com escória (DF2 e DF3). Aos vinte oito dias de hidratação, a sílica já perdeu a morfologia esférica, formando um gel rico em sílica e mantendo uma relação Ca/Si na faixa de 1,18 (DF95). Muitas das partículas de sílica ativa nessa fase já se envolverão na reação pozolânica para formar o gel de C-S-H. Esse gel aparece na forma de ligação estrutural, formando uma grande cadeia polimérica de C-S-H (DF104, DF105, DF106, DF107, DF135, DF136, DF137), sendo que o CSH aí formado apresenta uma relação Ca/Si em torno de 2,37 a 3,1.

Também com o auxílio do MEV, em micrografias de amostras fraturadas com um dia de idade (a partir das micrografias 139), detectou-se a forma de hidratação dos grãos de cimento, que se apresentam de forma nucleada e, assim, vão se hidratando. Esse processo pode ser visualizado no modelo proposto por SCRIVENER, 1989, Figura 3, onde se observa a formação dos bastões aciculares e das placas sobre a superfície, bem como a presença de outras fases como C-S-H e CH.

DF 01 - Imagem típica da amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32- amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 3 dias.

DF 04 - Imagem típica da amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32- amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 3 dias.

DF 02 - Imagem típica da amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32- amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 3 dias.

Relações da fase presentes na DF 02

Relações em %

	Fases	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A	4,2	0,1	3,95
2	CH	86,86		
3	B	1,03	0,3	0,8
4	M	2,7	0,05	2,2
5	M	2,4	0,02	1,98

obs.:

A - Anidro

CH - $\text{Ca}(\text{OH})_2$

B - Borda do anidro

M - Matriz

E - Escória

DF 03 - Imagem típica da amostra 1:0,4ES - pasta de cimento Portland CP II E 32- amostra com adição da 10% de sílica ativa, à idade de 3 dias de cura.

Relações da fase presentes na DF 03

Relações em %

	Fases	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A	3,09	0,15	3,94
2	CH	27,34		23,45
3	B	0,72	0,03	0,7
4	B	1,74	0,23	1,34
5	M			

obs.:

A - Anidro

CH - $\text{Ca}(\text{OH})_2$

B - Borda do anidro

M - Matriz

E - Escória

Observação: DF – Documento fotográfico

P2EN – Pasta de cimento Portland sem adição de sílica ativa e relação água/aglomerante=0,4.

P2ES - Pasta de cimento Portland com adição de 10% de sílica ativa e relação água/aglomerante=0,4.

DF 05 - Imagem típica de outra região da mesma amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 3 dias.

DF 08 - Imagem de outra região da mesma amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 3 dias.

DF 06 - Detalhe de várias fases próximas ao ponto N da imagem apresentada na DF 05 referente à amostra 1:0,4EN. Destaque para o contraste de tons de cinza, evidenciando que a hidratação processa de fora para dentro do grão anidro.

DF 09 - Imagem de outra região da mesma amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 3 dias.

DF 07 - Outra região da mesma amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 3 dias.

DF 10 - Imagem de outra região da mesma amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 -, mostrando fase em tom claro brilhante, caracterizando a fase ferrita ($Fe = 98\%$).

DF 11 - Imagem típica da amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 28 dias de cura.

DF 14 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 28 dias de cura.

DF 12 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4EN28d - com a caracterização do local onde efetuou o EDS para identificação das fases.

Fases presentes na DF - 12 - Relações em %

	Fases	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A	3,5	0,02	3,27
2	CH	43,07		36,19
3	E	1,57	0,25	1,13
4	M	1,89	0,06	1,71

DF 15 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 28 dias de cura.

DF 13 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 3 dias de cura.

DF 16 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 28 dias de cura. As partículas claras brilhantes são Fe presente na amostra.

DF 17 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 28 dias de cura.

DF 20 - Imagem típica da amostra 1:0,4ES - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra com adição da 10% de sílica ativa, à idade de 3 dias de cura.

DF 18 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 28 dias de cura. Detalhe da distribuição de Al pelas fases presente na amostra.

DF 21 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4ES - pasta de cimento Portland CP II E 32- amostra com adição da 10% de sílica ativa, à idade de 3 dias de cura.

DF 19 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4EN - pasta de cimento Portland CP II E 32 - amostra sem adição de sílica ativa, à idade de 28 dias de cura. Detalhe da distribuição de S pelas fases da amostra.

DF 22 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4ES - pasta de cimento Portland CP II E 32- amostra com adição da 10% de sílica ativa, à idade de 3 dias de cura.

DF 23 - Detalhe ampliado DF 22 da amostra 1:0,4ES. Destaque para um aglomerado de SiO_2 ($\phi = 5,75\mu\text{m}$).

DF 26 - Imagem típica da amostra 1:0,4ES - pasta de cimento Portland CP II E 32- amostra com adição da 10% de sílica ativa, à idade de 3 dias de cura.

DF 24 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4ES - pasta de cimento Portland CP II E 32- amostra com adição da 10% de sílica ativa, à idade de 3 dias de cura.

DF 27 - Imagem típica da amostra 1:0,4ES - pasta de cimento Portland CP II E 32- amostra com ampliação reduzida mostrando os aspectos de distribuição de fases, morfologia e textura da matriz.

DF 25 - Imagem típica da amostra 1:0,4ES - evidenciando a distribuição de sulfato pela matriz.

DF 28 - Imagem típica da amostra 1:0,4ES - mostrando o histograma de tons de cinzas das fases presente, operação utilizada em todas as amostras para fixar a condição de ensaio.

DF 29 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 32 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 30 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 33 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 31 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 34 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 35 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 38 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 36 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 39 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura. Detalhe da fases presentes na amostra caracterizada pelo seus tons de cinza.

DF 37 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 40 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 41 - Imagem da amostra 1:0,4PN - detalhe do mapeamento da pasta de cimento Portland - (verde = enxofre).

DF 42 - Detalhe da ampliação da região de uma amostra 1:0,4PN - pasta de cimento sem sílica ativa, à 28 dias de cura.

Fases presentes na DF 42 - 1:0,4PN - Relações (%)

pontos	Fases	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A	3,1	0,01	2,9
2	B	2,82	0,03	2,62

Obs.: A - Anidro
B - Borda do anidro

DF 43 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento Portland CP V ARI Plus sem adição de sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 44 - Imagem ampliada da DF 45 - pasta de cimento sem sílica ativa, à 28 dias de cura. Destaque para a evolução da hidratação de uma partícula de cimento (N), constata-se ainda a presença de uma borda no entorno do grão.

DF 45 - Imagem ampliada da amostra 1:0,4PN idem a DF 44 (menor ampliação) - destacando a evolução da hidratação de uma partícula de cimento e poros

DF 46 - Imagem ampliada da amostra 1:0,4PN idem a DF 45 - destacando os pontos analisados por EDS.

Fases presentes na DF 46 - Relações em % - 1:0,4PN

Pontos	Fases	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A	3,0	0,03	2,7
2	B	3,1	0,28	2,5
3	M	2,0	0,01	1,8
4	CH	57,45	-	57,45
5	M	1,9	0,23	0,8
6	B	2,5	0,03	2,3

DF 47 - Imagem típica da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento CP V ARI Plus sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 50 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento CP V ARI Plus sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 48 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento CP V ARI Plus sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 51 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento CP V ARI Plus sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 49 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento CP V ARI Plus sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 52 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento CP V ARI Plus sem sílica ativa - à 28 dias de cura, destaca-se a morfologia das fases e poros (ponto preto).

DF 53 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento CP V ARI Plus sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 56 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PS - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 54 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PN - pasta de cimento CP V ARI Plus sem sílica ativa - à 28 dias de cura. Evidencia os poros presentes (preto)

DF 57 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PS - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 55 - Imagem típica da amostra 1:0,4PS - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus com sílica, à 3 dias de cura.

Relações em % - DF - 55 - 1:0,4PS

Pontos	Fases	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A	2,85	0,02	2,67
2	M	2,4	0,05	1,96
3	B	4,5	0,04	3,8
4	M	1,9	0,08	1,3
5	MT	3,0	0,05	2,6
6	CH	30,49	-	30,49

Obs.:

- A - Anidro
- CH - $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- B - borda do anidro
- M - Matriz distante do anidro
- MT - Toda a área da amostra

DF 58 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PS - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 61 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PS - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 59 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PS - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura, presença da dolomita.

DF 62 - Detalhe do mapeamento da região intersticial amostra 1:0,4PS - (verde = enxofre)

DF 60 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4PS - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus sem sílica, à 3 dias de cura.

DF 63 - Detalhe do mapeamento da região intersticial amostra 1:0,4PS - (amarelo = alumínio e verde = enxofre)

DF 64 - Imagem típica da amostra 1:0,4RSN - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 3 dias de cura.

DF 67 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 3 dias de cura.

DF 65 - Imagem típica da amostra 1:0,4RSN - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 3 dias de cura.

DF 68 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 3 dias de cura.

DF 66 - Ampliação da área em destaque da imagem da DF 65 - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - mostrando progresso da hidratação na borda do grão anidro.

DF 69 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 3 dias de cura.

DF 70 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 3 dias de cura.

DF 73 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 3 dias de cura.

DF 71 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 3 dias de cura.

DF 74 - Imagem do mapeamento de distribuição de sulfatos pelas fases da amostra 1:0,4RSN - (amarelo = enxofre).

DF 72 - Imagem ampliada de uma amostra 1:0,4RSN - região em destaque apresentada na DF 73 circulado pela linha vermelha.

Relações em % = 1:0,4RSN

Pontos	Fases	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A	8,55	-	8,0
2	B	2,78	0,01	2,57
3	CH	61,66	-	61,66
4	B	2,55	-	2,46
5	CH	44,4	-	44,4
6	M	2,6	0,05	2,34

Obs.:

A - Anidro

CH - $\text{Ca}(\text{OH})_2$

B - Borda do anidro

M - Matriz distante do anidro

DF 75 - Imagem típica da amostra 1:0,4RSN28d - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 78 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN28d - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 76 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN28d - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 79 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN28d - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 77 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN28d - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 80 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN28d - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - evidência do progresso na hidratação nas bordas dos grãos anidros e poros.

DF 81 - Imagem típica da amostra 1:0,4RSN28d - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 84 - Imagem típica da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa - à 3 dias de cura, evidenciando partículas de escória.

DF 82 - Imagem típica da amostra 1:0,4RSN28d - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 85 - Imagem típica da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com sílica ativa - à 3 dias de cura, mapeamento da distribuição de sulfatos pelas fases presente.

DF 83 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSN28d - pasta de cimento CP V ARI RS sem sílica ativa - à 28 dias de cura.

DF 86 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa - à 3 dias de cura.

DF 87 - Imagem ampliada de uma região da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa - à 3 dias de cura.

Fases presentes na DF 87 - Relações em % -1:0,4RSS

Pontos	Fases	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A	5,5	0,07	3,95
2	CH	44,5	0,02	22,45
3	B	1,5	0,02	0,96
4	M	0,89	0,02	0,87
5	E	1,0	0,4	0,72

Obs.:

A - Anidro

CH - $\text{Ca}(\text{OH})_2$

B - Borda de anidro

M - Matriz distante do anidro

E - Escória

DF 88 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa - à 3 dias de cura, evidenciando partículas de escória.

DF 89 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa - à 3 dias de cura, evidenciando partículas de escória.

DF 90 - Imagem ampliada da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa - à 3 dias de cura, evidenciando partículas de escória e de sílica ativa.

DF 91 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa - à 3 dias de cura, evidenciando partículas de escória e dolomita.

DF 92 - Imagem típica da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa - à 28 dias de cura, evidenciando partículas de escória e a evolução da hidratação nas bordas dos grãos anidros.

DF 93 - Imagem típica da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa - à 28 dias de cura detalhe do mapeamento de alumínio nas fases presentes da amostra.

DF 94 - Imagem típica da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa - à 28 dias de cura, presença de poros de ar.

DF 95 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa.

Fases presentes na amostra da DF 98 - Relações em %
- 1:0,4RSS

Pontos	Fases	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A	3,32	0,01	3,18
2	B	2,1	0,02	1,61
3	M	2,18	0,02	1,08

DF 96 - Ampliação da DF 95 circulada pela linha vermelha - detalhe da partícula branca de 3µm de diâmetro, fase ferrita reação mais lenta (Fe = 99,20%).

DF 97 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa.

DF 98 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa.

DF 99 - Imagem de outra região da amostra 1:0,4RSS - pasta de cimento CP V ARI RS com 10% sílica ativa.

DF 100 - Detalhe, na imagem da amostra fraturada, de um poro de ar de cerca de 200µm, em pasta de CP II E 32 – 1:0,4EN - evidenciando a formação de produtos hidratado em sua borda.

DF 101 - Imagem da amostra fraturada de pasta de cimento CP II E 40 - detalhe dos produtos hidratados em forma de agulhas ou espinhos (C-S-H I).

DF 102 - Imagem da amostra fraturada de pasta de cimento CP II E 40 - mostrando a superposição e empilhamento das placas de CH.

DF 103 - Outra imagem da amostra fraturada de pasta de cimento CP II E 40 – 1:0,4EN detalhe da superposição de placas de CH e CSH tipo III.

Nas DF 102 e DF 103 observa-se a formação de hidróxido de cálcio (CH), onde os grandes cristais de CH estão aglomerados em formas de placas, com a forma bem definida.

Relações em % - DF 101 - EN28D40

Ponto	Fase	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1		1,5	0,09	1,01

Nas DF 100 e 101 tem-se a característica morfológica do C-S-H tipo I, em forma de partículas fibrosas, espinhos ou agulhas.

DF 104 - Amostra fraturada - concreto com CP II E 32 1:3,2 + 10% SA - com detalhe da fratura de CH.

Nas DF 105, 107, 108, 109, 110 e 114, percebe-se a partir da características morfológica a presença dos outros tipos de C-S-H. O tipo II na forma de uma estrutura de reticulados (DF 105 e 114), o tipo III cuja morfologia assemelha-se a grãos, forma-se em região onde não há muito espaço disponível para o seu crescimento, geralmente adjacente aos outros hidratos e a grãos anidros.

DF 105 - Detalhe do interior de um poro de ar em amostra fraturada de concreto - 1:3,2 CP II E 32 + SA - mostrando C-S-H tipo III e IV.

DF 108 - Imagem ampliada da DF 106 - idem a DF 107 - mostrando detalhe do C-S-H tipo III, flocos na parte frontal e como cachos de uvas ao fundo.

DF 106 - imagem fraturada 1:0,4ES28d - pasta de cimento Portland - com detalhe da fratura nas placas de CH e poros.

DF 109 - Detalhe da textura da superfície da amostra 1:0,4ES28d - evidência de poros onde provavelmente as fases foram arrancadas na fratura e flocos de C-S-H tipo III.

DF 107 - Imagem da DF 106 ampliada, mostrando os flocos de C-S-H tipo III.

DF 110 - Imagem com ampliação da superfície observada na DF 109 - pasta de cimento Portland e sílica ativa, mostrando o floco de C-S-H e forma de fratura do CH.

DF 111 - Imagem fraturada pasta de cimento Portland e sílica ativa, mostrando o floco de C-S-H no interior do poro capilar e forma de fratura do CH.

DF 114- Imagem com ampliação DF 113 - detalhe das fibras de C-S-H tipo II no poro capilar.

DF 112- Imagem de uma amostra ampliada de pasta de cimento 1:0,4ES28de SA - DF 111 - detalhe da formação de produtos de hidratação no poro capilar.

DF 115- Imagem ampliada de poro capilar - DF 111, 112, 113, 114 - Caracterização das fases do poro capilar.

Fases presentes na DF 115 - Relações em %

Pontos	Fases	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	C-S-H	2,1	0,04	1,73
2	C-S-H	2,62	0,02	2,36

DF 113- Imagem ampliada da DF 112 - detalhe da formação de produtos de hidratação (C-S-H e CH) no poro capilar.

DF 116 - Imagem ampliada da amostra de pasta de cimento CP II E 32 e SA - detalhe de um microporo e a característica de fatura do CH.

DF 117 - Imagem típica de amostra fraturada 1:0,4PS28d - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus + 10% SA - Mostrando a textura e morfologia da superfície da região fraturada.

DF 120 - Imagem típica de amostra fraturada 1:0,4PS28d - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus + 10% SA - Mostrando uma fenda.

DF 118 - Imagem típica de amostra fraturada 1:0,4PS28d - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus + 10% SA - Mostrando um poro de ar de cerca 200µm de diâmetro, ampliação da DF 117.

DF 121 - Imagem típica de amostra fraturada 1:0,4PS28d - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus + 10% SA - destacando a regiões densa e micro porosa da região da fenda da DF 119, 120, característica de CSH tipo II.

DF 119 - Imagem da região de amostra fraturada 1:0,4PS28d - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus + 10% SA - Mostrando a textura de produtos hidratados, ampliação da DF 120.

DF 122 - Imagem típica de amostra fraturada 1:0,4PS28d - pasta de cimento Portland - CP V ARI Plus + 10% SA - Mostrando um poro capilar e produtos hidratados no seu interior CSH tipo II), ampliação da DF 118.

DF 123 - Imagem com ampliação do poro observado na DF 122 da amostra 1:0,4PS28d anterior - mostrando as fibras de C-S-H tipo II dentro do poro.

DF 125 - Imagem de outra região ampliada da DF 122 da amostra 1:0,4PS28d - Mostrando a textura e morfologia do C-S-H tipo III e Tipo II.

DF 124 - Imagem de outra região ampliada da DF 122 da amostra 1:0,4PS28d - Mostrando a textura e morfologia do C-S-H tipo III dentro do poro.

DF 126 - Imagem da região ampliada da DF 124 e 125 da amostra 1:0,4PS28d - Mostrando a presença de bastões (agulhas) e placas. Região de microporosidade da ordem de nanômetros, revelando também a textura da parede do poro.

DF 127 - Imagem típica de uma região fraturada e ampliada da amostra 1:0,4RSN28d - Mostrando a textura e morfologia de placas de CH e ao fundo bastões de C-S-H tipo I.

DF 130 - Imagem ampliada da região delimitada pelo círculo azul da DF 127 da amostra 1:0,4RSN28d - Mostrando a bastões em forma de reticulados dentro do poro de CSH tipo I.

DF 128 - Imagem ampliada da região delimitada pelo círculo vermelho da DF 127 da amostra 1:0,4RSN28d - Mostrando a textura e morfologia dos feixes e flocos de C-S-H tipo I, II e III e placa de CH.

DF 131 - Imagem da região ampliada da DF 130 da amostra 1:0,4RSN28d - Mostrando em detalhe os bastões em forma de reticulado, CSH tipo I.

Fase presentes na DF 131 - Relações em %

Ponto	Fase	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	C-S-H	1,70	0,04	1,43

DF 129 - Imagem de outra região ampliada da DF 128 da amostra 1:0,4RSN28d - Mostrando em detalhe os feixes fibrosos ou em forma de reticulados de C-S-H tipo I e II, ampliação da DF 128.

DF 132 - Imagem da amostra 1:0,4RSS28d - pasta de cimento Portland CP V ARI RS + SA - destacando uma região macroporosa - poro de ar cerca de 200µm, o que caracteriza um poro de ar incorporado.

DF 133 - Imagem ampliada da DF 132 da amostra 1:0,4RSS28d - Mostrando detalhe de produtos hidratado no interior do poro (placas e bastões).

Fases presentes na DF 136 - Relações em %

Pontos	Fases	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	C-S-H	2,37	0,09	1,95
2	CSH	1,42	0,02	0,97

DF 134 - Imagem da amostra 1:0,4RSS28d - destacando a superfície de um local onde havia uma bolha de ar aprisionado.

DF 135 - Imagem ampliada da DF 134 da amostra 1:0,4RSS28d - Mostrando a textura do interior do poro - presença de produtos hidratados.

DF 136 - Imagem ampliada da DF 135 da amostra 1:0,4RSS28d - Mostrando a textura do interior do poro - detalhe da presença de produtos hidratados em forma feixes de agulhas e flocos, tipicamente morfologia de CSH tipo I e IV ao fundo.

DF 137 - Imagem ampliada da DF 134 da amostra 1:0,4RSS28d - Mostrando a textura do interior do poro - morfologia de CSH tipo I e tipo III.

DF 138 - Imagem ampliada da DF 134 da amostra 1:0,4RSS28d - Mostrando a textura do interior do poro - detalhe morfologia do CSH tipo IV e CSH tipo I (forma de agulhas ou espinhos).

O C-S-H tipo IV em forma de produto interno, ou seja, é formado apenas quando o sistema tem muito pouco espaço livre e a mobilidade iônica é pequena. Sua morfologia difere muito pouco do C-S-H tipo III.

DF 139 – Morfologia superficial de imagem fraturada em argamassa de CP V ARI Plus com um dia de idade e 10% de adição de sílica ativa.

Observando a DF139 verifica-se a morfologia da textura das fases, bem como uma microestrutura bastante densificada apesar da idade de apenas 1 dia. Essa imagem refere-se a uma argamassa com adição de sílica ativa e relação água/aglomerante igual a 0,3.

Nota-se também a uma grande formação de C-S-H, o que revela ação da sílica ativa na matriz já nas primeiras idades. Percebe-se, ainda, um conglomerado de sílica ativa com forma bem definida. Nessa idade quanto maior a intensidade de cura maior será o progresso da hidratação e melhor a qualidade da estrutura final, principalmente se utilizar a cura sob água.

Esse fato pode ser confirmado observando-se os resultados obtidos por intrusão de mercúrio em pastas de CP V ARI Plus com 3 e 28 dias de idade, em que se nota uma grande redução da

porosidade total. Essa redução é maior quanto menor for a relação água/aglomerante.

DF140 – Imagem da amostra fraturada do concreto (traço 1:3,2) com 1 dia de idade e adição de SA, mostrando poros de ar com a formação de produtos de hidratação e apresentando um diâmetro de 0,38mm.

Na DF140 observa-se um poro de ar aprisionado com diâmetro de 0,38mm, caracterizando os macroporos que podem estar presentes na estrutura introduzidos acidental ou propositadamente. Tal fato vem ressaltar a importância de um bom controle tecnológico no projeto de produção da estrutura, com a disponibilidade de equipamentos adequados para cada tipo de estrutura a ser executada, ou equipamento adequado para o caso da aplicação e produção específica de concreto de alto desempenho com a utilização de sílica ativa.

Nota-se, ainda, a formação de produtos de hidratação os quais, com o prosseguimento da cura, tenderão a ficar obstruídos.

A DF141a mostra uma das amostra fraturada de concreto, na qual se observam placas empilhadas de hidróxido de cálcio e CSH em poros da matriz.

A imagem DF141b é uma ampliação da região 1 de DF141a. Com o prosseguimento da hidratação e cura, os poros presentes (em sua maioria) estarão obstruídos pelos produtos de hidratação.

DF 141 – Imagem da amostra fraturada de concreto de CP V ARI Plus com um dia de idade e 10% de adição de sílica ativa.

Nas DF142a e DF142b mostra-se a morfologia da amostra fraturada de concreto. Também se verifica a presença de fases na matriz. Essas imagens ajudam a visualizar as transformações ocorridas na matriz.

DF 142 – Imagem da amostra fraturada de concreto de CP V ARI Plus com um dia de idade e 10% de adição de sílica ativa.

Na DF143a apresenta-se a textura da região de fratura da amostra, onde se percebe um pequeno afastamento em torno do agregado destacando a zona de transição (seta). Trata-se, porém, de uma amostra cuja idade é de apenas um dia, o que torna e provável o desaparecimento dessa zona de transição. Por outro lado, não se observa a presença de grandes cristais de CH nessa região, o que favorece a redução da espessura da zona de transição.

A DF143b evidencia uma textura

bastante compacta apesar da pouca idade, confirmando a qualidade da matriz em questão.

DF143 – Imagem da amostra fraturada de concreto traço 1:3,2 + SA e CP V ARI Plus. Tal imagem mostra a formação de compostos hidratados sobre a superfície do agregado.

A DF144a e DF144b é uma ampliação da DF144a. Na DF144a observa-se, depositado sobre o agregado, um conglomerado de produtos de hidratação.

Na DF144b pode-se observar a evidência dos produtos de hidratação (CH –hidróxido de cálcio, CSH, OPH – outros produtos hidratados inclusive o CSH e Agr – Agregado). Percebe-se, ainda, na parte inferior da DF 144b, a eliminação da

zona de transição através da formação do CSH, tornando-a mais compacta. Nesse local, além disso, não se observa a separação entre produtos hidratados e agregados (conforme indicação da seta).

DF144 – Imagem da amostra fraturada de concreto traço 1:3,2 + SA e CP V ARI Plus – detalhe dos produtos de hidratação (C-S-H e CH) em torno do agregado (ampliação da DF7.5(a)).

Alguns detalhes de grãos de cimento presentes na pasta de CP V ARI Plus em fase de hidratação são apresentados nas DF145a e DF145b a DF145a apresenta uma magnificação (ampliação) de 15 mil vezes e a DF145b uma ampliação de quase 64 mil vezes. A forma como os grãos hidratados se

apresentam está perfeitamente coerente com o modelo desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland proposto por SCRIVENER²⁵⁶.

Assim se tem o início da reação do C_3A com o sulfato em solução formando bastões pequenos e grossos de Aft (etringita), (DF145b) na superfície do grão, próximo à fase aluminato anidra. Após essa fase inicial, há a reação do C_3S com a formação da chamada camada externa de C-S-H sobre os bastões de Aft (DF145a). Forma-se, então, um vazio de cerca de $1\mu m$ entre a superfície do grão e camada externa.

DF145 – Imagens de amostra fraturada de pasta de CP V ARI Plus a/ag=0,4 1 dia de idade – detalhe da hidratação dos grãos de cimento.

Na DF146a, observa-se, muito nitidamente, a aglomeração dos grãos de cimento (nucleação) e sua devida hidratação. Sobre a superfície dos grãos anidros percebe-se a formação dos bastões em cada núcleo específico de preferência de hidratação.

DF146b . Há relatos em que se afirma sobre que essa fase é rica em Al, Si, íons Ca^{2+} e SO^{2+} .

DF146a - Imagens de amostra fraturada de pasta de CP V ARI Plus a/ag=0,4 1 dia de idade – detalhe da hidratação dos grãos de cimento.

DF146b - Imagens de amostra fraturada de pasta de CP V ARI Plus a/agl. = 0,4 a 1 dia de idade – detalhe da hidratação dos grãos de cimento.

DF147 – Imagens: (a) de amostra fraturada de pasta de CP V ARI Plus a/agl. = 0,4 1 dia de idade; e (b) pasta da mesma massada com 180 dias de idade – detalhe da hidratação dos grãos de cimento em (a) e presença de etringita entre os vazios em (b), na idade de 180 dias.

Na DF147a observa-se a formação de placas hexagonais de hidróxido de

cálcio e monossulfato aluminato, além do prosseguimento do processo de hidratação à idade de um dia de cura.

A DF147b apresenta a imagem panorâmica da formação dos produtos hidratados entre os grãos e os vazios, como a etringita na idade de 180 dias de cura úmida.

DF148a - Imagens de amostra fraturada de pasta de CP V ARI Plus a/agl. = 0,4 aos 180 dias de idade – detalhe da textura e morfologia da superfície fraturada, com características das fases presentes

Observa-se, na DF148a, a característica morfológica da superfície de fratura da amostra de CP V ARI Plus com 180 dias de idade. Nota-se a presença da fase CH envolta pela fase C-S-H, confirmando as considerações anteriores, principalmente quanto ao aspecto da região de zona de transição em que as placas de CH são comprimidas pelos outros produtos de hidratação, inclusive C-S-H, reduzindo o seu tamanho e conseqüentemente a espessura da interface pasta-agregado,

quando se trabalha com uma excelente matriz, relação $a/agl. = 0,4$. O mesmo aspecto pode ser observado na DF148b, com a evidência, nesse caso, da presença de bastões de etringita.

DF148b - Imagens de amostra fraturada de pasta de CP V ARI Plus $a/agl. = 0,4$ aos 180 dias de idade – detalhe da textura e morfologia da superfície fraturada, com características das fases presentes.

Nas DF 149a e 149b tem-se o relevo topográfico da região fraturada da pasta matriz com 180 dias de idade, evidenciando uma região bastante densa e compacta, tanto pela relação $a/agl.$ adequada, como pela boa hidratação e controle no processo de produção.

DF149 - Imagens de amostra fraturada de pasta de cimento Portland CP V ARI Plus $a/agl. = 0,4$ a 1 dia de idade – detalhe da textura e morfologia da superfície fraturada com baixa ampliação.

Essas imagens corroboram na afirmação que é possível produzir concretos com cimentos de alta resistência inicial, relativamente bem mais fino. Desde que seja efetivado um controle nos procedimentos assumidos, e elegendo a cura como um dos fatores principais.

Na DF150a tem-se a apresentação da superfície da região de fratura da pasta à idade de 180 dias. Tanto nessa imagem como nas anteriores, observa-se que sempre onde ocorre a região de fratura está presente a fase hidróxido de cálcio - uma das fases mais frágeis dos hidratados presentes na pasta de cimento Portland. A região de fratura ainda pode ocorrer onde já preexiste uma fissura.

DF150 - Imagens de amostra fraturada de pasta (DF150a) $a/ag=0,4$ de cimento Portland CP V ARI Plus aos 180 dias de idade e DF 150b argamassa traço 1:3,2 $a/ag=0,3$ a 1 dia de idade – detalhe da textura e morfologia da superfície fraturada e de fases presentes.

A DF150b é uma imagem de amostra fraturada com 1 dia de idade. Nessa situação tem-se evidenciada a presença da fase C-S-H em pequenos flocos entre as placas de CH na forma de lamelas entremeadas e bastante finas .

As micrografias DF151 e DF152 (a e b) evidenciam a fases presentes em amostra fraturada de argamassa com relação água/aglomerante = 0,3 e um dia sob cura úmida. Há uma grande predominância da fase C-S-H nessa

região. Tal constatação está de acordo com os resultados obtidos em concretos com a mesma relação $a/agl.$ os quais apresentaram resistência de 50MPa a 1 dia de idade.

Essa resistência era anteriormente atribuída ao efeito filer da sílica ativa aliado a uma baixa relação água/agl. Porém, com auxílio das micrografias da estrutura da matriz, ficou bem evidenciada a reação pozolânica que forma grande quantidade de C-S-H já nessa idade, contribuindo, de forma eficaz, para se obter uma alta resistência inicial aliada a um bom desempenho em virtude de um melhor empacotamento.

Como discutido anteriormente, o C-S-H está presente nas pastas de cimento em variadas formas e morfologias; dependendo do modo de observação utilizado. A morfologia do C-S-H varia até certo grau durante a cura. Entretanto, estas variações na morfologia pode ser indicativo de mudança física no C-S-H. Assim, o C-S-H tipo I apresenta uma morfologia na forma de agulhas ou na forma de espinhos.

DF151 - Imagens de amostra fraturada de concreto traço 1:3,2 a/ag=0,3 a 1dia de idade - CP V ARI Plus – detalhe da presença do C-S-H em forma de flocos. Imagem (b); ampliação do ponto 1 da imagem (a).

DF152 - Imagens de amostra fraturada de concreto traço 1:3,2 a/ag=0,3 a 1dia de idade - CP V ARI Plus – detalhe da presença de fases hidratadas como a AFt e o C-S-H em forma de flocos ou folhas finas (tipo I).

Seguindo essa descrição o C-S-H tipo I pode ser observado nas DF145 a e b, DF146 a e b, DF147 a e b, na DF148 a e b e na DF 52 a”e “b”.

O C-S-H tipo II apresenta-se como um reticulado, geralmente nas primeiras idades, estando presente nas DF145, DF146, DF147, DF148 e nas DF151 e DF152 (“a” e “b”).

O C-S-H tipo III se forma quando existe pouco espaço disponível para crescimento da partícula, em geral em região trespasse entre hidratos, nas vizinhanças dos grãos e nas vizinhanças do C-S-H tipo I, formando uma camada superficial. O C-S-H tipo IV se forma apenas quando o sistema tem muito pouco espaço livre disponível e a mobilidade

iônica é baixa. O C-S-H tipo IV pode resultar, ainda, de uma transformação *in situ* da fase anidra, porém a distinção entre o C-S-H tipo III e o C-S-H tipo IV é quase imperceptível. Os dois tipos de C-S-H (III e IV) podem ser observados na DF139, DF148 (“a” e “b”), DF150 (“a” e “b”) e na DF151 (“a” e “b”).

Pelo estudo de microscopia eletrônica de varredura sugere-se, ainda, que as quatro variedades morfológicas reconhecidas de C-S-H coexistem na pasta hidratada, podendo apresentar ou não detalhes na sua composição e estrutura atômica.

Por outro lado, a análise dos resultados obtidos em DRX, PIM, TG e MEV, indicam que a relação água/aglomerante não afeta apenas a porosidade, mas também as características dos produtos de hidratação. Assim, os produtos de hidratação originados em uma pasta com baixa relação água/aglomerante tem uma capacidade aderente maior que as pasta com relação água/aglomerante elevada. Da mesma maneira, em pastas com baixa relação água/aglomerante, os produtos hidratados formados têm menor quantidade de água livre, o que leva a produtos com melhor uniformidade tanto nas suas formas quanto nos seus tamanhos, promovendo um aumento na capacidade de aderência, ou seja, na capacidade resistente. Isso sugere que o relacionamento entre a porosidade e a resistência não deve ser entendida como uma relação fundamental exclusiva e definitiva; isso porque os fatores que determinam a capacidade aderente (ou capacidade resistente) dos produtos de hidratação são: sua estrutura cristalina, as propriedades morfológicas e os tamanho dos produtos, e também o controle da porosidade.

9. Conclusões

No início de 1996, quando se deu início a esta pesquisa experimental, programaram-se diversas experimentações com a finalidade de estabelecer os reais comportamentos tanto do ponto de vista mecânico, quanto físico-químico de concretos de elevado desempenho desde um traço considerado “pobre” (comparativamente aos concretos convencionais) – 1:m ($m = 6,5$), até um traço “rico” – 1:m ($m = 3,2$), com relações água/aglomerantes variando, respectivamente, de 0,50kg/kg a 0,30kg/kg e consistência $K = 120\text{mm} \pm 20\text{mm}$, a fim de que a comunidade regional pudesse se valer de um estudo científico para implementação em seus projetos e obras de um material “novo” e de alta qualidade.

Também buscou-se como parâmetro a mínima interferência nos procedimentos e processos convencionais de produção dos concretos, e de tal forma que privilegiasse a utilização dos mesmos materiais sempre utilizados, britas 1 e 2, areias convencionais e cimentos Portland disponíveis no mercado, próximos aos grandes centros urbanos do interior do estado, responsável por cerca de 50% do consumo de concreto do Estado de São Paulo, e em franco desenvolvimento, com tendência de acréscimos de consumo pela descentralização agro-industrial.

Dessa forma, implementaram-se toda uma gama de avaliações quer sejam: propriedades mecânicas, durabilidade, técnicas de produção, execução em diversas situações, desenvolvimento microestrutural, etc. Assim sendo, foi possível conhecer diversas questões importantes a respeito do comportamento do material, muitas delas confirmando dados da literatura e outras adicionais pelos resultados obtidos.

A análise global, a partir da inter-relação de cada ensaio e do cruzamento dessas informações, permitiu assim serem elaboradas as seguintes conclusões:

1. é necessário que haja um rigoroso estudo para implementação do concreto de elevado desempenho visando otimizar sua composição, através da elaboração de um projeto de dosagem para que a potencialidade do material seja integralmente aproveitada;
2. a produção do concreto de elevado desempenho necessita de uma equipe de alto desempenho, ou seja, de pessoal interessado em avanços tecnológicos, qualificado e que assim tenha pleno conhecimento de todos os fatores intervenientes no processo (sabendo que existe um projeto com hipóteses previamente traçadas, um planejamento diferenciado de execução, equipamentos e materiais com qualidade, etc.) controlando-os e adequando-os a cada tipologia da obra;
3. o controle de qualidade do concreto de elevado desempenho deve ser implementado de forma a traduzir as condições mais próximas da estrutura verdadeira, uma situação em que os ensaios laboratoriais devam atentar para as condições reais de campo como tempo, temperatura, umidade relativa, condições de estocagem e variabilidade dos materiais, condição dos equipamentos de dosagem (aferição da pesagem, capacidade de mistura, eficiência do equipamento, etc.), percurso de transporte, etc.. Todas essas variáveis, ademais, devem ser escolhidas em função das propriedades do específicas do concreto;
4. o concreto de elevado desempenho apresenta-se mais coeso que os convencionais, aderindo mais facilmente aos equipamentos empregados em seu manuseio, daí necessitando sempre cuidados na sua manutenção e eficiência dos equipamentos ao longo do tempo, consistindo isso numa melhoria da própria empresa;
5. essa situação permite elaborar concretos: a) com maiores abatimentos, para que as trabalhabilidades obtidas facilitem a execução da própria obra; e b) um conhecimento portanto de uma correta especificação do tempo de manipulação que envolve mistura, transporte, lançamento e adensamento. Essa última implicação, por seu turno, impõe a necessidade um estudo logístico do lançamento;
6. a dosagem para uma determinada finalidade tem, como parâmetros principais, a durabilidade e a resistência mecânica e não apenas o enfoque sobre a resistência mecânica;
7. os materiais utilizados são facilmente adquiridos no mercado do Estado de São Paulo, o que determina a sua potencialidade para aplicações correntes;

8. os cimentos utilizados, apesar de apresentarem uma área específica superior à recomendada na literatura para produção do concreto de elevado desempenho (principalmente o CP V ARI RS e CP V ARI Plus), mostram-se satisfatórios para a produção de CED, apresentando baixos teores de C_3A ($< 8\%$) e de C_2S (entre $7,6\%$ a $10,2\%$);
9. a área específica superficial da sílica ativa, com $S_{BET} \cong 18\text{g/m}^2$, demonstrou atividade pozzolânica satisfatória e um bom efeito filer, parâmetros esses importantes na consideração dos concretos de elevado desempenho;
10. o agregado miúdo apresentou um módulo de finura = 2,59, considerado baixo para os padrões estabelecidos na literatura, mas esse fato não demonstrou interferência nos resultados obtidos;
11. a utilização do agregado graúdo com dimensão máxima de 25mm apresenta-se elevada para o padrão do CED, porém os resultados mecânicos com a utilização desses agregados mostram-se excelentes e os níveis de resistências (mecânica e química) obtidos, em vários casos, foram satisfatórios e a resistência à compressão foi até superior a 100MPa;
12. o método de dosagem empregado (proposto por Helene & Terzian) mostrou-se muito valioso e acurado como instrumento para este tipo de estudo, principalmente pela sua simplicidade e que está ao alcance de qualquer engenheiro;
13. em termos de propriedades físicas, a evolução da resistência à compressão dos concretos, a resistência à tração na flexão ao longo do tempo, e o módulo de elasticidade mostraram-se profundamente dependentes da natureza do aglomerante, da forma, textura e dimensão máxima dos agregados, da relação água/aglomerante e da cura;
14. no que toca especificamente ao módulo de elasticidade, as fórmulas tradicionais para sua estimativa a partir da resistência à compressão, mesmos para os casos dos códigos mais recentes, subestimam os valores efetivamente medidos, porém, em função das informações desconhecidas na pouca literatura disponível, sugerem uma investigação mais abrangente sobre o tema;
15. a alta resistência apresentada pelos concretos a 1dia de idade ($f_{cl} > 35\text{MPa}$) é atribuída à baixa porosidade do concreto devida à reduzida relação água/aglomerante usada nessas misturas, além da ação da sílica ativa, principalmente em função do efeito filer;

16. ainda com respeito à ação da sílica ativa, há grande influência da adição desse componente nas propriedades do concreto, principalmente pelo efeito físico de dispersão, nucleação e obstrução dos poros, proporcionado pela forma dos grãos e granulometria e, posteriormente, pelo efeito químico comandado pela reação pozolânica que forma um C-S-H mais denso;
17. comparados aos dados extraídos da literatura, em termos globais, os concretos estudados apresentam excelentes resistências mecânicas;
18. o mesmo pode se afirmar em termos de durabilidade, para os quais os parâmetros principais de qualificação dos concretos foram a relação a/agl. e a adição de sílica ativa, principalmente no que se refere à resistência química;
19. a resistência à abrasão dos concretos de elevado desempenho apresentou uma melhoria de cerca de 50% acima dos valores obtidos nos concretos sem sílica ativa;
20. no caso da resistência química dos concretos, as ações de soluções ácidas e básicas revelaram-se extremamente satisfatórias, tendo em vista o grau de agressividade a que foram submetidos. No confronto entre os tipos de concreto sob esse ponto de vista, os concretos com adição de sílica ativa apresentaram resultados bem melhores do que aqueles sem a presença da sílica ativa. Para tanto, colabora também a relação água/aglomerante evidente no processo;
21. os ensaios específicos aplicados ao estudo da microestrutura mostraram-se bastante eficazes para a caracterização das fases presentes, acompanhamento dos eventos distintos, bem como da evolução da hidratação e da porosidade;
22. a reação pozolânica pôde ser evidenciada através dos ensaios de MEV, DRX e TG, a partir dos quais observa-se que o teor de CH é reduzido com o progresso da hidratação, transformando-se em C-S-H;
23. o C-S-H produzido a partir da reação sílica *versus* CH apresenta características bem diferentes, dentre elas uma menor porosidade quando comparada aos C-S-H produzidos simplesmente pelas pastas de cimentos;
24. outro ponto que foi evidenciado pela utilização do MEV são as características morfológicas dos concretos com adição. O CH bem cristalino não está presente na zona de transição, sendo este um outro fator que contribui para maior resistência e maior desempenho do concreto;
25. o C-S-H gerado pela reação pozolânica apresenta indicações diferenciadas quando associada a outros tipos de adição (escória de alto forno, por exemplo), apresentando

uma morfologia bem mais compacta, com uma estrutura porosa bastante refinada. Mesmo a porosidade compreendida por poros de raios entre 2nm e 10nm apresenta-se em menor volume do que aqueles observados no cimento simplesmente com adição escória. Por outro lado, a histerese obtida pelo ensaio BET permite caracterizar os poros nas matrizes ensaiadas como sendo um tipo ou associação das três formas a seguir: fendas, cônicos ou piramidal;

26. observou-se também a presença dos quatros tipos de C-S-H, apresentando morfologia bastante definida;
27. a partir dos resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio, ficam bastante evidenciadas a forma e a distribuição porosa tanto do concreto quanto da sua respectiva pasta. Desse fato, conclui-se que a sílica ativa modifica fortemente a característica porosa da matriz, e quando está associada à escória de alto forno, essa modificação é mais acentuada ainda. Por outro lado, os concretos sem sílica ativa, mesmo aqueles com baixa relação água/aglomerante, apresentam um maior volume de poros capilares, caracterizado como macroporos, o que leva a afirmar que alta resistência necessariamente não implica alto desempenho;
28. da mesma forma, observa-se uma grande influência do agregado na determinação da porosimetria do concreto. Nesse sentido, devido a sua baixa porosidade, o concreto contribui com a adição e a baixa relação água/aglomerante para reduzir a porosidade e modificar a morfologia dos poros e o formato da curva de porosidade;
29. confirmando o que foi verificado na literatura, também aqui a quantidade de água combinada é maior para os concretos de elevado desempenho, o que caracteriza maior grau de hidratação relativa para os concretos de elevado desempenho e/ou de alta resistência com menor relação água/aglomerante;
30. comprova-se também a necessidade da realização de uma cura adequada e efetiva em função do tipo de cimento, da relação água/aglomerante, da tipologia da obra e da micro região onde ela está inserida;
31. o real comportamento do sistema aditivo superplastificante x cimento Portland x sílica ativa deve ser previamente conhecido, tendo em vista que a utilização, principalmente dos aditivos nesses concretos, é imprescindível;
32. a pesquisa aqui realizada das propriedades mecânicas, durabilidade e características da microestrutura dos concretos contribui efetivamente ao estudo dos concretos de elevado desempenho, e permite que a comunidade técnica regional utilize o

material, e todos seus benefícios em reais investimentos avançando a fronteira atual e estabelecendo uma sinergia entre a resistência mecânica e durabilidade, traduzindo-se inclusive no melhor seguro para quem o executa quanto para quem faz sua aquisição e o utiliza.

10. SUGESTÕES PARA O PROSSEGUIMENTO DA PESQUISA

A presente pesquisa possibilitou a ampliação do conhecimento a respeito do comportamento dos concretos de elevado desempenho, para o qual a utilização de aditivos e pozolanas, como a sílica ativa, apresenta-se como grande aliada na execução de estruturas duráveis. No entanto, para aumentar o horizonte dos conhecimentos com respeito ao CED, com adição de sílica ativa, são sugeridas as seguintes pesquisas:

1. a influência de agregados graúdos de menores dimensões para as relações água/aglomerante aqui utilizadas, verificando-se a capacidade resistente máxima da matriz em função de sua redução;
2. estudo do módulo de elasticidade, com a evolução da idade, e verificação da validade das formulações existentes para o cálculo do módulo, com base na resistência à compressão;
3. estudo da influência da utilização de elevados teores (acima de 2%) de aditivos superplastificantes em concreto de elevado desempenho, bem como a sua associação a aditivos plastificantes nas propriedades mecânicas e na microestrutura desses concretos e as considerações com respeito ao seu comportamento em estado fresco nos moldes;
4. estudo da influência da carbonatação em concreto de elevado desempenho, quando se utiliza sílica ativa, em condições normais e em ensaios acelerados;
5. estudo da influência da penetração de íons cloretos em concreto de elevado desempenho, a fim de verificar a proteção que esse concreto proporciona à armadura em relação aos concretos sem sílica ativa;

6. estudo da porosidade a partir de estudos da difusividade e permeabilidade a cloretos;
7. verificação da alcalinidade da água presente nos poros do concreto com adição de sílica ativa em vários teores, a fim de verificar se o hidróxido de cálcio remanescente e o pH da água dos poros ainda possibilitam uma passivação suficiente da armadura;
8. verificação da zona de transição pasta-agregado do concreto de elevado desempenho em relação ao concreto convencional, analisando-se os aspectos dos cristais formados nessa zona, bem como a redução da espessura dessa região;
9. estudo dos tipos de C-S-H formados nas matrizes, utilizando-se sílica ativa a partir da técnica de ressonância nuclear magnética. O mesmo estudo deve ser parâmetro para se verificar a extensão e o comprimento das cadeias de C-S-H;
10. estudos de sílicas ativas com maior reatividade pozolânica nos concretos de elevado desempenho, dentre elas as sílicas extraídas da casca de arroz;
11. estudo inter-relacionando cura úmida, química e ambiental, verificando-se a qualidade efetiva do concreto final;
12. estudo da retração restringida, especialmente na zona de transição;
13. estudo da regeneração das microfissuras;
14. estudos do comportamento do concreto de elevado desempenho submetidos a outros tipos de substâncias agressivas.

11. ANEXOS

11.1. Métodos para ensaios específicos

Apresentam-se, a seguir, os métodos de ensaios específicos empregados nesta pesquisa (DRX, TG, MEV e PIM). Os detalhes de preparação de amostras também são apresentados; relatam-se as particularidades de cada tipo de ensaio. Para todos os ensaios elencados a desidratação das amostras de pasta de cimento é feita segundo as considerações relatadas na seção sobre microscopia eletrônica de varredura.

ANEXO A

A1. Difração de Raio-X (DRX)

A análise por Difração de Raios-X (DRX) tem caráter qualitativo, pois está baseada na identificação das substâncias (fases cristalinas) presentes em cada amostra. Sob esse ponto de vista, esta análise é qualitativa, com indicação dos compostos mais prováveis presentes nos cimentos anidros e hidratados. A análise é feita a partir dos picos que aparecem nos difratogramas e estes são característicos para cada tipo de substância (ou fase), sendo possível identificá-las.

É de interesse a identificação das substâncias tanto no cimento anidro quanto no cimento hidratado. A identificação na condição hidratada é importante na medida em que podem ser observadas alterações significativas nos produtos de hidratação das

pastas de cimento, correspondentes aos três grupos de dosagens para cada cimento, principalmente quando essas dosagens estão associadas à adição de sílica ativa. Tal identificação é bastante útil, por exemplo, para acompanhar o comportamento da portlandita ou hidróxido de cálcio (CH) que constitui, em geral, 20% a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento Portland e aponta uma tendência de formação cristalina.

As interpretações dos difratogramas devem levar em conta a presença de fases cristalinas, representadas por picos de variadas intensidades, e de fases amorfas características do silicato de cálcio hidratado (C-S-H = constitui de 50% a 60% do volume de sólidos; varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino), escórias vítreas, pozolanas, representadas por um “halo” amorfo. Portanto, as comparações, na condição hidratada, consideram as pastas correspondentes aos grupos de dosagens para cada cimento nas idades de controle estabelecidas para cada situação.

O equipamento de difração trabalha acoplado a um computador que processa os resultados e produz um difratograma. As condições estabelecidas para a realização desses ensaios são as seguintes:

Radiação $\text{CuK}\alpha$, com filtro de Ni sem fenda de recepção;

Tensão 50kv (40kv);

Corrente 30mA (40mA);

Varredura com passo $0,033^\circ 2\theta$ (2segundos/ passo).

Para auxiliar a identificação das fases presentes em cada amostra, é utilizada uma listagem, baseada na literatura “International Centre For Diffraction Data”- (ICDD), contendo o ângulo, a distância interplanar com respectiva intensidade dos picos e intensidades relativas para várias substâncias.

A preparação das amostras inclui, no caso do cimento hidratado, a utilização de fragmentos de pasta, os quais são moídos em almofariz até proporcionar grãos com finura adequada (passantes, pelo menos, na peneira # 0,075 μm). Após ser moído, o pó resultante é colocado em porta amostra apropriado para o equipamento de raio-X.

ANEXO B

B1. Termogravimetria - TG

A análise térmica abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Dentre as técnicas existentes, utiliza-se a termogravimetria (TG), cujos dados estão apresentados na forma de termogravimetria derivada (DTG).

Nas pastas avaliadas nesta pesquisa, foram tomados como referência os dados de H. F. W. Taylor (op. cit.) para curvas típicas de DTA (Análise Térmica Diferencial) com cimento Portland hidratado à temperatura ambiente. A pré-identificação da substância que reage (perda de material volátil) e a correspondente temperatura de reação servem de referência para o confronto com os resultados a serem obtidos nesta pesquisa. As fases e a faixa de temperatura sob a qual os eventos ocorrem estão apresentadas no Quadro 9.

Pelo uso da técnica da termogravimetria (TG/DTG) consegue-se, além de identificar, também quantificar, com bastante confiança, os fenômenos ocorridos durante os ensaios. Sua importância, por exemplo, deve-se à possibilidade, no estudo dos aglomerantes, de quantificar o grau de hidratação e promover o acompanhamento da evolução da hidratação ou da carbonatação; de identificar e quantificar substâncias constituintes, impurezas ou adulterantes; e também auxiliar no controle de qualidade dos aglomerantes.

substância que reage	temperatura de reação (°C)
Silicato de Cálcio Hidratado	115 a 125
Etringita (AF _t)	135 a 140
Fases AFm	185 a 200
Hidróxido de Cálcio	530 a 550

QUADRO 9 - Temperaturas de referência (DTA) para a identificação dos fenômenos correspondentes

H. F. W. Taylor (TAYLOR, 1992)

Nesta pesquisa, são apresentados dados de termogravimetria dinâmica. Essa técnica é a mais usualmente empregada onde a amostra é aquecida num ambiente em que a temperatura varia de uma maneira pré-determinada, preferencialmente a uma razão linear.

As curvas TG e DTG fornecem informações sobre a estabilidade térmica e as composições da amostra inicial e de qualquer produto intermediário que possa ser formado. As curvas também são relevantes para identificar a composição do resíduo. Os ensaios são realizados em equipamento (du Pont 2000 V5.1A) com taxa de aquecimento de 10°C/minuto em atmosfera de nitrogênio (fluxo = 20ml/min).

O interesse aqui está voltado para a variação de massa dos materiais voláteis que são perdidos no processo de aquecimento. Para os cálculos de perda de massa, a partir dos resultados da TG e DTG, são consideradas algumas faixas de temperatura, correspondentes principalmente à perda de massa devido à evaporação de água livre e água combinada (água de cristalização entendida como água não evaporável). Os resultados podem ser observados no Quadro 10 a seguir.

variação de massa em função da perda	temperatura de reação (°C)
água livre	20 a 80
água combinada dos produtos hidratados	80 a 440
água do $\text{Ca}(\text{OH})_2$	440 a 500
CO_2 referente principalmente à carbonatação da Portlandita	500 a 900

QUADRO 10 - Temperaturas de referência (DTG) para quantificação dos fenômenos correspondentes.

G. Camarini, A. F. Battagin, & M. A. Cincotto (CAMARINI, BATTGIN & CINCOTTO., 1996)

A combinação entre os resultados destes três ensaios (DRX, TG/DTG e MEV) é bastante útil na identificação e quantificação dos produtos hidratados dos cimentos avaliados. A partir deles é possível comparar e acompanhar as transformações dos seus compostos. Os diferentes comportamentos também podem ser analisados em função de diferentes dosagens estudadas, bem como da adição da sílica ativa.

A preparação das amostras para estes ensaios (TG) segue o mesmo procedimento descrito para DRX. É desejável, porém, analisar o material (pó) passante na peneira # 0,075µm.

ANEXO C

C1. Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Este ensaio refere-se à determinação de volume de poros e distribuição desses volumes pelo método de porosimetria por intrusão de mercúrio. Este método é útil apenas para medida de poros abertos.

Ele é baseado no fato de que um líquido que não molha um sólido poroso penetrará em seu poro apenas sob pressão, ou seja, o líquido não penetrará neste sólido por ação de capilaridade. Tal líquido no caso desse método é o mercúrio.

O tamanho dos poros que são introduzidos é inversamente proporcional à pressão aplicada. Se os poros são assumidos cilíndricos, a pressão (p) necessária para forçar a penetração do líquido é então dada pela equação de Washburn.

$$d = -4 \gamma (\cos \theta) / p$$

onde:

γ - energia superficial do líquido (0,483N.m⁻¹);

θ - ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro (na ausência de dados experimentais é razoável adotar = 130°)

d - diâmetro do poro

A pressão máxima empregada pode chegar em até de 400MPa, dependendo do equipamento, que permite diâmetro nominal de poros na faixa entre 100µm e 2,5nm (0,0025µm). Poros maiores como, por exemplo, poros formado devido ao ar aprisionado (até 3000µm ou 3mm), devem ser medidos por outros métodos. Nesta pesquisa, a pressão máxima é aproximadamente 200MPa, sendo que tal pressão permite determinar um diâmetro em até 0,006µm, o que atende a faixa de maior interesse nesta investigação. O fato de aplicar altas pressões poderá resultar em temporária ou permanente alteração na geometria do poro, o qual implicará em variações na distribuição real de volume de poros que estará sendo medido.

A simples determinação envolve aumentar a pressão em passos contínuos e registrar as medidas de volume de mercúrio introduzido para várias pressões.

O equipamento contém um porta-amostra, freqüentemente chamado de penetrômetro (trabalhando no vácuo), capaz de conter uma ou várias amostras. Os

tradutores de pressão devem ser capazes de medir pressão de intrusão com uma precisão de $\pm 1\%$, através da faixa de pressões sobre a qual os poros de interesse estão sendo medidos. Os resultados de medidas de volume de mercúrio introduzido deve ter precisão de $\pm 1\text{mm}^3$.

O tamanho das amostras é limitado pela capacidade de medida de poro do penetrômetro (geralmente cerca de 1 cm^3).

Segundo a norma ASTM D4404 - 84 (1992), o pré-condicionamento ideal para as amostras é o tratamento sem uso de gás ou secagem, procedimentos que removem todas as substâncias estranhas dos poros. O tratamento com gelo seco tem sido utilizado com sucesso e é um procedimento simples. Portanto, o tratamento com acetona para estancar a hidratação não é recomendado.

No procedimento para o ensaio, após a secagem completa da amostra, ela deve ser pesada para o registro de sua massa, além do registro do volume. Então deve ser levada ao penetrômetro para iniciar o ensaio. O passo seguinte é levar o penetrômetro para a câmara do porosímetro e realizar o vácuo adequado (pelo menos $1,3\text{Pa}$).

Em seguida preencher o penetrômetro com mercúrio mantendo uma baixa pressão. A pressão requerida para preencher o penetrômetro com mercúrio é também capaz de introduzir suficientemente os poros grandes da amostra. Portanto, como já foi dito, o processo pode não determinar a distribuição de volume destes poros. Este fato deve ser reconhecido, e quando possível, uma pressão de preenchimento deve ser selecionada de modo que não introduza diâmetro de poros de interesse.

A etapa seguinte é preparar o instrumento para as leituras de pressurização e intrusão. Então, a partir da elevação da pressão (continua ou incrementalmente) registrar a pressão absoluta e volume de mercúrio introduzido até atingir a máxima pressão de interesse. Quando a elevação de pressão é por passos de incrementos, a pressão deve ser mantida durante um certo tempo (pausa) e não permitir o decréscimo. O tempo requerido para alcançar a intrusão de equilíbrio não será o mesmo a todas as pressões (geralmente é maior para pressões que causam um rápido e maior aumento no volume introduzido). Normalmente, entre 10 e 15 intervalos são necessários para definição adequada da distribuição do volume de poros.

A pressão absoluta é convertida para diâmetro de poro aparente introduzido pelo uso da equação apresentada, sendo necessário adotar a energia superficial do líquido (γ) e o ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro (θ), conforme proposto

anteriormente.

Da literatura, alguns resultados típicos mostram que a distribuição de diâmetro dos poros move-se a pequenos valores em função da evolução da hidratação do cimento Portland. Por exemplo, para uma pasta de cimento Portland, $a/c=0,47$, nas primeiras idades, a porosidade predominante é encontrada na faixa entre 3nm e 1 μ m, enquanto que para idade mais avançadas ela se situa na faixa entre 3nm e 100nm.

Valores típicos da porosidade para pastas bem hidratadas pelo método PIM são mais baixos do que os valores calculados para porosidade em função da água total. Acredita-se que isto está relacionado a falhas pelo método PIM, devido a dificuldade do mercúrio penetrar nos vazios interlamelares, em vista do encapsulamento do gel pelo CH ou pela presença de grandes poros fechados ($>15\mu$ m) que não são introduzidos.

Outra questão importante é que para pastas puras de cimento Portland, a distribuição do tamanho do poro obtida usando PIM reflete uma característica mais graúda para amostras secas em forno, em relação aquelas secas por método de substituição com uso de solvente.

Em vários trabalhos publicados o aumento na porosidade devido ao aumento de temperatura de cura, é particularmente para poros de raios na faixa entre 200Å a 1000Å, quando medido por PIM, ou entre 2500Å a 12500Å quando medido em imagens de elétrons retroespalhados (MEV). Portanto, a secagem em estufa para remoção da água não é a mais recomendada.

Logo, a realização deste ensaio (PIM) nesta pesquisa assume grande relevância, na medida em que esta propriedade (porosidade) será avaliada em função das várias dosagens e materiais empregados. O nível de comprometimento (aumento de porosidade), estabelecido a partir da combinação desses resultados com os dos outros ensaios propostos, sempre relacionando-os à cura para os materiais aqui estudados, serão comparados com os dados da literatura.

Preparação de amostras para PIM

A preparação das amostras (sugere-se três para cada situação) para este ensaio envolve cortar em cubos variando de 0,11cm³ (ex.: 3mm x 3mm x 12mm) a cerca 1cm³ caso das amostras adotadas nesta pesquisa (ex.: 11,5mm x 11,5mm x 11,5mm), usando serra com diamante de baixa velocidade, tanto para amostras em pasta de cimento como em concreto.

Para interromper a hidratação os prismas devem ser rapidamente congelados (-60°C), lançando-os em um equipamento de gelo seco com vácuo (pressão de cerca de $0,05\text{mbar}$). De acordo com a literatura, este procedimento pode causar menos danos na estrutura do que a convencional secagem em forno. Após dois dias em gelo seco as amostras devem ser removidas e estocadas em dessecador com vácuo, até uso. Então, elas devem ser levadas a estufa (105°C - cerca de 16hs) para assegurar a completa secagem antes de serem ensaiadas no porosímetro. Alguns autores sugerem que a secagem apenas em gelo seco pode não secar completamente as amostras, particularmente aquelas tendo baixa permeabilidade. No caso específico desta pesquisa a interrupção da hidratação foi realizada de acordo com o descrito para a técnica de preparação de amostra para ensaio em MEV.

ANEXO D

D1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV com EDS)

Esta técnica está baseada em imagens da estrutura do material sob investigação. Ela é formada usando-se feixes de elétrons em vez de radiação de luz (sistema óptico). De acordo com a mecânica quântica, os elétrons à alta velocidade tornam-se uma espécie de onda, tendo um comprimento de onda que é inversamente proporcional à sua velocidade. Quando acelerados através de grandes voltagens, os elétrons podem ter comprimentos de onda da ordem de 0,003nm (3pm). As grandes ampliações e o poder de resolução desses microscópios são conseqüências de pequenos comprimentos de onda dos feixes de elétrons.

O interesse neste trabalho é pelas imagens por reflexão de elétrons (MV), as quais, em geral, utilizam tensão de 30kv, havendo uma interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra. A imagem, então, é produzida a partir de sua reflexão.

Dito isso, a superfície da amostra em questão é varrida por um feixe de elétrons, e o feixe refletido ou retroespalhado é coletado pelos detectores, sendo, então, mostrados em um tubo de raio catódico (similar à tela de TV) numa mesma taxa de varredura. A imagem que aparece na tela e que pode ser fotografada representa a superfície característica da amostra. Para que haja o melhor aproveitamento do feixe retroespalhado para produção de imagens, é indispensável que a superfície esteja muito bem polida. Em materiais não condutores (caso tanto das cerâmicas como da pasta de cimento) deve ser aplicada uma cobertura metálica muito fina, garantindo o contato elétrico entre a superfície da amostra e a base do carro de amostras. Equipamentos acessórios (EDS ou WDS) permitem análises qualitativa e semiquantitativa da composição de elementos de áreas superficiais muito localizadas.

Em MEV os sinais de maior interesse referem-se usualmente às imagens de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE), ao passo que na microsonda eletrônica o sinal de maior interesse corresponde ao Raio-X característico, resultantes do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, o que permite a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes em um microvolume.

Para detecção do raio-X característico, emprega-se dois diferentes tipos de

espectrômetros, ambos permitindo a realização de microanálises qualitativas e quantitativas:

- espectrômetro de dispersão de comprimento de onda (WDS): é aquele no qual cristais analisadores e difração são empregados para a discriminação do raio-X, segundo o comprimento de onda da radiação (monocromador);
- espectrômetro de dispersão de energia (EDS): é aquele com discriminação de todo o espectro de energia através de um detetor de estado sólido de Si(Li) ou Ge.

Além de informações sobre a composição química em um ponto, essas técnicas permitem análises segundo uma dada direção da amostra ou a geração de imagens de raio-X de múltiplos elementos (“dot mapping” - imagens de ponto), bem como o mapeamento quantitativo.

A versatilidade do MEV deve-se à variedade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra. Essas interações, avaliadas por diferentes detetores, fornecem informações sobre a composição, a topografia, o potencial elétrico e os campos magnéticos locais, etc. Para esta pesquisa há maior interesse em utilizar imagens a partir dos elétrons retroespalhados (BSE), os quais respondem satisfatoriamente ao contraste composicional ou por número atômico, quando há interações amostra-feixe de elétrons.

De acordo com Joseph I. Goldstein, et al. (GOLDSTEIN, et al, 1992), os elétrons retroespalhados aumentam com o aumento do número atômico. Eles permitem a individualização de fases através de contraste de tons cinza em função do número atômico médio (Z). A relação resultante é: quanto mais brilhante for a fase, maior é Z.

Os elétrons secundários (SE) possibilitam a visualização da topografia da amostra e não são sensíveis ao número atômico comparado aos BSE. Portanto, os SE são mais apropriados para exame de amostras fraturadas, nas quais se verificam as características topográficas da amostra.

Com base no entendimento do processo de formação de imagem desta ferramenta (MEV) para observação de microestrutura dos materiais, o interesse neste trabalho é aproveitar o máximo de seu potencial, de forma que possam ser acompanhadas as transformações na microestrutura das pastas de cimento Portland durante o seu período de cura. Para isto, adotou-se o uso de amostras a partir de seções polidas retiradas da parte mais central dos corpos-de-prova (vide os detalhes de

preparação de amostras) e em algumas amostras de seção fraturada de concreto. As características do equipamento (MEV) utilizado são as seguintes:

- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)
 - marca: LEICA/CAMBRIDGE;
 - modelo: Stereoscan 440;
 - resolução: 6nm (300.000 x);
- Associado ao sistema com possibilidade de realização de mapeamento de raio-X (“dot mapping”):
 - EDS - marca Oxford/Lynk - modelo e XL II - resolução $\approx 100\text{ppm}$;
 - WDS - marca Microspec - resolução 10-100ppm

Para interpretação dos resultados (MEV) são aproveitadas as descrições coletadas na literatura sobre microestruturas de pastas hidratadas sob diversas condições. Esses dados permitem as comparações com as imagens obtidas nesta pesquisa.

Antecipadamente, sabe-se que nas pastas de cimento Portland, hidratadas em condições normais, é mais fácil identificar as fases C-S-H, CH, Aft e Afm, diferenciadas morfologicamente. Algum resíduo de clínquer anidro e poros entre as partículas sólidas também podem ser vistos como elementos microestruturais destas pastas. Em princípio, utilizam-se apenas imagens a partir de elétrons retroespalhados, pois elas podem comprovar as alterações das fases presentes ocorridas nas pastas, com e sem sílica ativa. Evidentemente, para melhor identificação das fases presentes é importante a etapa de preparação de amostras.

Um dado importante da técnica de microanálise por Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) é o cálculo das relações Ca/Si em C-S-H, A/C, C/(A+S), Na₂O e K₂O, todas elas bastante exploradas na literatura. Em alguns casos são feitos mapeamentos de raio-X (“dot mapping”) de algumas imagens de interesse, sobretudo para destacar a fase intersticial de um dado grão anidro de cimento presente na pasta endurecida. Por exemplo: dependendo das condições de hidratação, é possível determinar, por EDS, a composição do C-S-H (constitui maior parcela do sistema), cuja relação Ca/Si varia dentro de uma faixa característica para cada tipo de cimento. Então, pode-se montar tabelas a partir de resultados por EDS para os cimentos pesquisados sob condições normais de hidratação, de modo que possam servir de referência para todas as posteriores comparações.

Com relação ao acompanhamento das características do CH (variação no tamanho dos cristais em forma de placas), na evolução da hidratação das pastas, serão consideradas as interferências da sua reação com escória e sílica ativa, conforme as composições que serão utilizadas nesta pesquisa. Essas questões, inclusive, são também matéria de muita discussão na literatura.

Para uma análise global dos resultados obtidos em MEV são considerados os resultados obtidos em outros ensaios (DRX, DTA, TG/DTG, PIM), com o objetivo de, ao mesmo tempo, combinar interpretações e comprovar as transformações que tenham ocorrido na microestrutura, bem como sua interferência nas propriedades mecânicas dos concretos. Neste processo, também são considerados alguns dados obtidos na literatura. Vale lembrar que essas transformações, observadas na microestrutura de pastas hidratadas, são confrontadas com os comportamentos mecânicos das dosagens correspondentes, de modo que as relações possíveis sejam estabelecidas.

Em geral, a qualidade das imagens obtidas é resultado da associação da competência do operador do equipamento e do sucesso na preparação da amostra. Quanto à preparação de amostras, em se tratando de seções polidas, são muito importantes as etapas de secagem e de impregnação com resina, esta última para evitar danos na estrutura do material no instante do polimento. Assim, nesta pesquisa, a questão da preparação da amostra e análise da qualidade da superfície polida é tratada e avaliada em ensaios acessórios implementados na primeira fase da pesquisa experimental. Segue-se uma apresentação das características das amostras e da preparação mais adequada verificada durante os ensaios acessórios.

- Tipo de amostra:

pasta de cimento Portland endurecida (BSE/SE)

sílica ativa (SE)

- Corpos-de-prova:

Dimensões = 10mm x 25mm (diâmetro x altura)

- Amostras:

os corpos-de-prova foram cortados ao meio, produzindo duas amostras com 2mm de espessura, sendo a face do corte a região correspondente à superfície de interesse para análise em MEV. No corte das amostras utiliza-se serra diamantada de baixa rotação, lubrificada com água.

As etapas seguintes para o tratamento das amostras e sua superfície são:

- a) imersão das amostras em álcool isopropílico, com a utilização de agitador magnético para induzir a remoção da água livre dos capilares, com o objetivo de parar o processo de hidratação. A amostra permanece imersa por um período de 30 minutos e, em seguida, é submetida a uma filtragem e indução de secagem à vácuo (operação a ser repetida 4 vezes);
- b) continuação do processo de secagem, colocando-se as amostras em dessecador (com sílica gel e hidróxido de potássio) e aplicação de um vácuo. As amostras são deixadas, nessa condição, durante cerca de 15 horas (ex.: durante uma noite) em temperatura ambiente. Este procedimento adotado para a secagem das amostras é o mais recomendado por não produzir efeito prejudicial na sua microestrutura. Dessa forma, evita-se produzir artefatos que não representassem a realidade da amostra;
- c) impregnação sob vácuo e embutimento a frio com resina para preencher a estrutura dos poros, preservando-os durante o polimento. Utiliza-se resina Epofix e equipamento Epovac para o embutimento à vácuo, ambos de fabricação da Struers. As características da resina empregada são: baixa pressão de vapor, transparência, boa adesão, baixa viscosidade e não presença de retração;
- d) polimento usando a prática metalográfica padrão e compostos apropriados, segundo a seguinte sequência:

- desbaste inicial da superfície utilizando a lixa N.º 60 para remover o excesso da resina e expor a superfície da amostra;
- lixamento numa sequência típica usando lixas de carbeto de silício 320, 400, 600 podendo chegar até 1000;

Para esta etapa utiliza-se politrizes de disco rotativo por via úmida (óleo mineral), tomando-se o cuidado de limpar cuidadosamente a amostra com aplicação de ultra-som resfriado em álcool isopropílico antes de passar para o próximo componente mais fino. A aplicação de ultra-som em álcool isopropílico deve ter uma duração de 12 minutos com agitação das amostras a cada 3 minutos.

O polimento final utiliza suspensão de diamante em óleo mineral (granulometria decrescente de 1µm até ¼µm). Após o polimento final, submetem-se às amostras novamente à aplicação de ultra-som com a finalidade de remover resíduos do polimento.

- e) Após essa etapa, faz-se a colagem da amostra no porta-amostra do MEV, mecanicamente ou com um adesivo, ou tinta condutora;

- f) passa-se um traço de tinta condutora (ex.: tinta prata) fazendo um bom contato elétrico entre a amostra e o porta amostra, para assegurar o aterramento;
- g) recobrimento das amostras com uma fina camada condutora de ouro ou carbono, numa espessura da ordem de 200 Å;
- h) manutenção das amostras em dessecador com vácuo (sílica gel e hidróxido de potássio) até o uso no MEV.

ANEXOS E

Caracterização dos materiais

E1. Cimentos e adições

As características física e química dos cimentos e adições (escória de alto forno, calcário e sílica ativa) avaliadas neste trabalho são apresentadas nas tabelas seguintes. Com respeito a alguns valores, considera-se pertinente a apresentação dos limites ideais, extraídos da literatura sobre o tema.

Óxidos	Clínquer*	Escória*	Calcário*	Sílica ativa**
	%	%	%	%
PF	0,37	0,92	42,43	3,14
SiO ₂	21,09	34,31	1,33	94,3
Al ₂ O ₃	5,62	11,48	0,40	0,09
Fe ₂ O ₃	3,44	0,91	0,26	0,10
CaO	67,24	43,39	54,46	0,30
MgO	0,66	6,84	0,34	0,43
SO ₃	0,58	0,90	0,25	-.-
K ₂ O	0,76	0,35	0,05	0,83
Na ₂ O	0,03	0,16	0,10	0,27
		Blaine = 470m ² /kg		BET = 18000m ² /kg
Limites ideais (COUTINHO, 1988)				
MS	2,33	2 a 3		
MA	1,63	1,5 a 2,5		
KS	0,99	0.90 a 0.98		

Tabela 32 - Propriedades químicas do clínquer e adições

Obs.:

* Fonte: HOLDERCIM, período 1997;

** Fonte: MICROSÍLICA, período 1997

PROPORÇÕES		CP II E 32	CP V ARI RS	CP V ARI Plus
		%	%	%
Clínquer		67,9	60,4	90,33
Escória		17,43	29,61	-
Sulfatos de Cálcio = $\text{SO}_3 \times 1,7$		2,94	4,91	4,45
Fíler Calcário = $2,27 \times \text{CO}_2 / 0,96$ (pureza = 96%)		11,73	5,08	5,22
COMPOSIÇÃO POTENCIAL faixas aproximadas (METHA & MONTEIRO, 1994)		%	%	%
35% a 65%	C_3S	43,45	38,26	58,95
10% a 40%	C_2S	8,28	7,66	10,15
0% a 15%	C_3A	5,53	4,92	7,36
5% a 15%	C_4AF	7,11	6,32	9,46
PROPRIEDADES FÍSICAS				
Blaine (m^2/kg)		390	487	460
Início de pega (min)		173	196	143
Final de pega (min)		242	277	206
# 200 (%)		2,5	0,1	0,15
# 325 (%)		15,1	2,45	2,55
Resistência à compressão (MPa)		CP II E 32	CP V ARI RS	CP V ARI Plus
1 dia		12,7	19,8	28,8
3 dias		26,5	34,6	43,1
7 dias		34,0	42,4	47,9
28 dias		44,0	52,6	57,3

Tabela 33 - Propriedades químicas dos cimentos avaliados.

HOLDERCIM, 1997

PROPORÇÕES	CP V ARI RS	CP V ARI Plus
	%	%
Clínquer	60,4	90,33
Escória	29,61	-
Sulfatos de Cálcio = $\text{SO}_3 \times 1,7$	4,91	4,45
Fíler Calcário = $2,27 \times \text{CO}_2 / 0,96$ (pureza = 96%)	5,08	5,22

Tabela 34 - Composição dos cimentos avaliados

HOLDERCIM, 1997

E2. Agregados

Os ensaios com agregado miúdo (areia de origem quartzosa) conduziram aos seguintes resultados:

- ensaio para determinação do inchamento da areia revelou o maior valor em 37% correspondente a 9% de umidade da areia. A composição granulométrica tem o módulo

de finura igual a 2,59 e a dimensão máxima igual a 2,4mm (veja-se Figura 76 e Tabela 35). A areia, por sua vez, está classificada na zona 2.

peneiras	massa retida	massa acumulada	% retida	% retida acumulada
9,5	0	0	0,0	0
6,3	2	2	0,2	0,2
4,8	1	3	0,1	0,2
2,4	35	38	2,8	3,0
1,2	158	196	12,5	15,5
0,6	466	662	37,0	52,5
0,3	451	1113	35,8	88,3
0,15	138	1251	10,9	99,2
0	10	1261	0,8	100,0
massa total (g)	1261			
diâmetro máximo =	2.4 mm			
módulo de finura =	2,59			

Tabela 35 - Composição granulométrica do agregado miúdo (rio Mogi Guaçu)

Classificação zona 2

Massa unitária = $1,43\text{kg/dm}^3$; Massa específica = $2,62\text{kg/dm}^3$; Agregado miúdo - teor de materiais pulverulentos = 1,43%; Agregado miúdo - teor de argila = 0,22%.

Granulometria do agregado miúdo (areia)

Figura 76 - Curva granulométrica da areia

O agregado graúdo (brita 1 e 2 de origem basalto) tem suas características especificadas nas Tabelas 36, 37, 38 e 39 a seguir.

Brita 1 - Teor de materiais pulverulentos = 1,23%

Brita 2 - Teor de materiais pulverulentos = 0,96%

Peneiras (mm)	massa retida (g)	massa acumulado(g)	% retida	% retida acumulada
25,0	0	0	0	0
19,0	230	230	4	4
12,5	2080	2310	35	39
9,5	2940	5250	49	88
6,3	250	5500	4	92
4,8	420	5920	7	99
2,4	0	0	0	99
1,2	0	0	0	99
0,6	0	0	0	99
0,3	0	0	0	99
0,15	0	0	0	99
resíduo	90	6010	1	100
massa total (g) =	6010			
diâmetro máximo =	19,00			
módulo de finura =				

Tabela 36 - Composição granulométrica brita 1.

Peneiras (mm)	massa retida (g)	massa acumulado(g)	% retida	% retida acumulada
25,0	0	0	0	0
19,0	810	810	15	15
12,5	2890	3700	51	66
9,5	1180	4880	21	87
6,3	440	5320	8	94
4,8	130	5450	2	97
2,4	100	5550	2	99
1,2	0	0	0	99
0,6	0	0	0	99
0,3	0	0	0	99
0,15	0	0	0	99
resíduo	80	5630	1	100
massa total (g) =	5630			
diâmetro máximo =	25,00			
módulo de finura =	6,22			

Tabela 37 - Composição granulométrica brita 2.

	Massa Unitária no estado solto (kg/m ³)	Massa Unitária no estado compactado (kg/m ³)	Massa específica (kg/m ³)
Brita 2	1,53	1,64	3,05
Brita 1	1,49	1,65	3,05

Tabela 38 - Massa unitária e massa específica do agregado graúdo.

Composição entre os agregados n.º 1/2 (%)	Quantidade e de brita n.º 2 (kg)	Quantidade de brita n.º 1 (kg)	Acréscimo de brita n.º 1 para se obter a composição desejada	Massa total do recipiente (agregado + tara) (kg)	Massa unitária no estado compactado(kg/dm ²)
100	30	-.	-.	-.	1,64
90/10	30	3,33	3,33	33,45	1,65
80/20	30	7,50	4,167	33,55	1,66
70/30	30	12,80	5,300	33,75	1,67
60/40	30	20,00	7,200	33,95	1,68
50/50	30	30,00	10,00	33,75	1,67

Tabela 39 - Determinação da composição "ideal" entre brita n.º 1 e brita n.º 2 através da massa unitária no estado seco compactado .

E3. Caracterização do aditivo superplastificante (SP)

O aditivo utilizado é comercializado como superplastificante (SP) de pega normal, apesar de apresentar efeito retardador nessa pesquisa. Além disso, ele é de altíssimo efeito redutor de água de amassamento e recomendado para concretos de alta resistência inicial. Sua classificação obedece às especificações da ASTM-C494 como tipo F. Os dados técnicos fornecidos pelo fabricante são: cor = líquido castanho; densidade = 1,2 e pH = 9 a 11.

Para efeito de caracterização desse aditivo foram realizados os seguintes ensaios em amostras para dois lotes referentes a períodos distintos (1994 e 1997):

- espectroscopia no Infravermelho (FT-IR);
- microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com microanálise;
- teor de sólidos por secagem em estufa.

O resultado de (FT-IR) indicou tratar-se de uma resina de melamina formaldeído. Isso foi possível pela avaliação das principais bandas de absorção no infravermelho, onde se percebeu uma similaridade entre os espectros da amostra avaliada e os espectros de um padrão de melamina formaldeído.

Através da técnica de MEV com microanálise, pôde-se fazer a determinação qualitativa e semi-quantitativa dos principais elementos presentes na amostra de SP (vide Tabela 40).

Elementos	%
C	4,1
O	38,2
Na	35,4
S	19,5
K	2,7

Tabela 40 - Resultado qualitativo e semi-quantitativo por MEV com microanálise na amostra de SP (1997)

A determinação do teor de sólidos foi realizada utilizando-se o método da estufa, em que aproximadamente 1g de amostra (referente aos períodos de 1994 e 1997) foi colocado em estufa a 105°C, por tempos sequenciais, até massa constante. Assim, ficou comprovado que o teor de sólidos encontrado foi de 39%, o que já é um teor alto comparado aos outros tipos de superplastificantes encontrados no mercado.

E4. Caracterização da sílica ativa

Como demonstrado na Tabela 32, a composição química para a sílica ativa (SA) indica um alto teor de SiO_2 (94,3%). Vale salientar que o segundo maior constituinte é o álcali (K_2O), que é o responsável pela tendência a formar flocos com as pequenas partículas esféricas da sílica. Isto tem forte consequência na redução da área da superfície específica da amostra, a qual, inclusive, foi comprovada pelo resultados de BET ($18\text{m}^2/\text{g}$).

Comprovando a característica esférica da partícula de sílica, apresenta-se, na Figura 77, uma imagem por MEV obtida em amostra de pasta ensaiada neste trabalho.

Figura 77 - Micrografia obtida com elétrons retroespalhados na amostra de pasta de cimento.

No que se refere à avaliação da pozzolanicidade da sílica ativa utilizada, pode-se

explorar os efeitos térmicos na ativação da reação pozolânica. Nesse aspecto, pode-se verificar os resultados apresentados anteriormente no corpo desta pesquisa, os quais avaliam o ganho de resistência mecânica e evidenciam o consumo de Ca(OH)_2 ou (CH) (vide resultados dos ensaios de TGA, DRX e MEV). Na Figura 78, apresentam-se os resultados obtidos com pasta de cimento sob cura normal, na qual o teor de sílica ativa adotado nesta pesquisa foi avaliado.

Figura 78 - Evolução da resistência à compressão simples para corpos-de-prova em pasta, submetidos à cura em câmara úmida.

Observam-se na Figura 78 cinco curvas correspondentes aos teores de sílica ativa (SA) estudados. Em primeiro lugar, percebe-se que para idade de 3 dias todos os resultados estão muito próximos da mistura de controle (0% SA). Mesmo para a idade de 28 dias, pode-se notar que para baixos teores de SA (abaixo de 10%) não há praticamente incremento na resistência mecânica. No entanto, o comportamento é bastante diferente para teores de 15% e 20% de SA, ou seja, nesses casos há um significativo ganho nas resistências em função de uma alta taxa de crescimento entre 3 e 7 dias. Para a idade de 91 dias a resistência à compressão continua a aumentar apenas para as misturas com baixos teores de SA, sendo mais destacado quando da adição de 10% (SA) e sugerindo o crescimento após essa data (estima-se que à idade de cerca de 130 dias obtenha-se resistência máxima à compressão igual aos teores mais elevados de SA).

As curvas correspondentes aos teores de 15% e 20% de SA não se alteram, indicando uma estabilização no valor da propriedade desde os 28 dias. Considerando a

resistência à compressão final alcançada com o cimento CP V ARI Plus (a reação pozolânica é $\text{CH} + \text{SA} = \text{C-S-H}$), os resultados sugerem que um teor mínimo de 10% de SA (teor adotado no estudo experimental), e não muito acima desse valor, é capaz de contribuir, de modo eficiente, para a produção de C-S-H que vai preenchendo os poros (refinamento dos poros) através do consumo do volume de CH produzido na hidratação desse cimento. Admite-se que quanto maior a transformação de CH em C-S-H (reação pozolânica), maior será o ganho na resistência mecânica, tendo em vista uma maior contribuição do C-S-H nesta propriedade da pasta.

E5. Caracterização do calcário (filer)

Como pode ser verificado na Tabela 32, o segundo maior constituinte do calcário é o SiO_2 (1,33%). Na realização de DRX na amostra do pó desse calcário (obtido da fábrica), obteve-se a confirmação da presença de quartzo (Figura 79). As observações em MEV com microanálise realizadas na amostra em pedra calcária da mesma origem (Figura 80) confirmam a presença de partículas de SiO_2 , inclusive com o mesmo tom da cor cinza (mais escuro) das partículas encontradas nas amostras em pastas hidratadas.

Figura 79 - Resultado do DRX na amostra de calcário utilizado para preparar o fíler adicionado nos cimentos pesquisados.

Figura 80 - Micrografia da amostra em pedra calcária com presença de SiO₂ (80% Si e 20% O - por EDS sobre a região cinza escuro) e pirita (pontos brancos).

Composição	Consumo teórico de materiais por m ³ de concreto (em kg)								H%	α
	Cimento	Silica	SP	Água	Areia	Brita 1	Brita 2	Total Brita		
1:1,2:2:0,3	570	57,0	9,1	171	684	456	684	1140	6,97	0,53
1:1,2:2:0,3	570	---	8,5	167	684	456	684	1140	6,97	0,52
1:1,82:2,82:0,4	420	42,0	6,9	168	764	474	710	1184	6,97	0,51
1:1,82:2,82:0,4	420	---	6,3	165	764	474	710	1184	6,97	0,50
1:2,75:3,75:0,5	318	31,8	5,7	159	874	477	715	1192	6,60	0,51
1:2,75:3,75:0,5	318	---	5,0	157	874	477	715	1192	6,60	0,50

Tabela 41 – Consumo teórico das composições utilizadas nesta pesquisa.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A CAMARGO (1990) cria a enfilagem sem apoio. *Construção Hoje*, São Paulo, vol. 15(7), p. 8-9.
- AİTCIN, P. C. and REGOURD, M. M. (1985) - The use of condensed silica fume to control alkali-silica reaction, a field case study. *Cement and Concrete Research*, vol. 15, n.º 4, p. 711-719.
- AİTCIN, P. -C.; et al (1984)- Very high strength cement for very high strength concrete. Symposium of the Material Research Society, Fall Meeting, Boston, U.S.A, Nov. 1984, p. 201-210.
- AİTCIN, P. C.; GIBERGUES, A C.; OUDJIT, M. N. and VAQUIER, A (1986) Influence des éléments autres que Si sur la réactivité des fumées de silice. 8º Congresso Internacional de Química do Cimento, theme 2, vol. III, p. 433-437, Rio de Janeiro.
- AİTCIN, P. C.; PINSONNEAUT, P. and ROY, D. M. (1984) Physical and chemical characterization of condensed silica fume. *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 63, n.º 12, p. 1487-1491.
- AİTCIN, Pierre-Claude & NEVILLE, ADAM (1993) - High-performance concrete demystified. *Concrete international*.
- AİTCIN, Pierre-Claude; JOLICOEUR, C. & MACGREGOR, J. G. (1994) Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't. *Concrete International*, may, pp. 45-52.
- ALMEIDA I. R. de. (1994) Abrasion Resistance of High Strength Concrete with Chemical and Mineral Admixtures. *Durability of Concrete. Proceedings of the Third International Conference*, held May 22-28, , Nice, France; Ed. by V. M. Malhotra; American Concrete Institute (ACI SP-145), Detroit, MI, pp. 1099-1113.
- _____ (1996) Superplastificantes, microssilica e durabilidade dos concretos – *Téchne*, Pini , São Paulo, p. 30-33.
- _____ (1996) Estudos e pesquisas sobre concreto de elevado desempenho realizados no Brasil. *International Congress on high-performance concrete, and performance and quality of concrete structures*. Florianópolis, june, pp. 82-93.
- _____ (1990) Betões de alta resistência e durabilidade. *Composição e Características*. Tese de doutorado apresentada à Universidade Técnica de Lisboa para obtenção do grau de doutor em engenharia Civil, setembro, p. 740.

- AMARAL FILHO, E. M. (1988) Concreto de alta resistência. São Paulo.
- _____ (1990) - Concretos de alta resistência o futuro das estruturas. 11º. Simpósio de aplicação da tecnologia do concreto, p. 52.
- _____ (1993) - Notas de aula do curso de concreto de alto desempenho. Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP.
- AMARAL, C. K (1988) Concreto e argamassa de alta resistência com utilização de microssilica. IBRACON - Instituto Brasileiro do Concreto, Anais da 30ª Reunião anual do Ibracon, Rio de Janeiro, vol. I, p. 067-080.
- AMARAL, C. K. & TEZUKA, Y. (1992) – O comportamento de argamassas com e sem microssilica imersas em ácidos orgânicos. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Pulo – SP.
- AMERICA CONCRETE INSTITUTE (1990). ACI – Committee 363 – State of the art report on high strength concrete. American Concrete Institute Journal.
- _____ (1985) ACI Committee 225 - Guide to the selection and use of hydraulic cements. ACI Journal, nov/dec., pp. 901-929.
- _____ (1996) ACI Committee 234R-96 - Guide for the use of silica fume in concrete. ACI Journal.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP) (1996) Concreto de alto desempenho, 38ª REIBRAC, agosto, Ribeirão Preto - SP.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FERROLIGAS (ABRAFE) (1989) Anuário da indústria brasileira de ferroligas. São Paulo.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 7809 – Índice de forma de agregado graúdo.
- _____ (1986) - NBR 10908 (MB-2645) - Aditivos para argamassa e concreto.
- _____ (1992) - NBR 11768 (EB-1763) - Aditivos para concreto de cimento Portland.
- _____ (1992)- NBR 2317 (NB-1401) - Verificação de desempenho de aditivos para concreto.
- ASTM C 494-82 (1984) – Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete – American Society of testing Materials, EUA.
- AUSKERN, A. & HORN, W. (1973) Polymer impregnated concrete - As a composite material. American Concrete Institute (SP-40). Polymers in concrete. Detroit, pp. 223 - 2246.
- BAALBAKI, M., *et al* (1993) Properties and microstructure of high performance concretes containing silica fume, slag and fly ash. Fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete, SP 132, ACI, Detroit, pp. 1433-1450.
- BANTHIA, N. & MINDESS, S. (1989) Water permeability of cement paste. - Cement Concrete Research, vol. 19, p. 727-736.
- BARKE, N. S. & ROBERTS, L. R. (1989) Use of concrete admixtures to provide long term durability from steel corrosion, ACI SP 119-20, p. 383-403, Ottawa Conference.

- BAWEJA, D. (1994). *Steel corrosion in Australian Portland and blended cement concretes*. Sydney: School of Civil and Mining Engineering. PhD Thesis – University of Sydney.
- BAWEJA, D., ROPER, H. & SIRIVIVATNANON, V. – “Durability of plain and blended cement concretes as predicted by corrosion potentials”. *Civil Engineering Transactions, Institution of Engineers, Australia*, vol. CE37, n.º 3, pp. 247-254.
- BAWEJA, D., SIRIVIVATNANON, V., GROSS, W., et al (1994). “High performance australian concretes for marine applications”. In: *International Conference on high performance concrete*, ACI SP 149-20, V. M. Malhotra editor, Singapore, pp. 363-377.
- BAWEJA, D., ROPER, H. & COOK, D. J. (1987). “Carbonation characteristics of in situ Portland cement and fly ash concretes in Australia, England and United States”. *Fourth international conference on durability of building materials and components*, Singapore.
- BEEDLE, S. S.; GROVES, G. L.; & RODGER, S. A (1989) The effect of fine pozzolanic and other particles on the hydration of C_3S , *Advances in Cement Research*, vol. 2(5), p. 3-5.
- BENTUR, A (1980) *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 63 n.º 7, p. 381-386.
- _____ (1991) in *Advances in Cementitious Materials*, *Ceramic Transitions*, 16, 523.
- BENTUR, A., AND COHEN, M.D. (1987) *Journal American Ceramic Society.*, 70, 738.
- BENTZ, D. P. & GARBOCZI, E. J. (1992) Modeling the leaching of calcium hydroxide from cement paste: effects on pore space percolation and diffusivity. *Materials and Structures*, vol. 25, p. 523-533.
- BENTZ, D. P. and STUTZMAN, P. E. (1994) SEM analysis and computer modeling of hydration of Portland cement particles. In: *Petrography of cementitious materials - ASTM STP 1215*, Eds: Sharon M. DeHayes & David Stark. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- BENTZ, D. P.; GARBOCZI, E. J. and QUENARD, D. A - Modeling drying shrinkage in porous materials:
- BENTZ, D. P., HWANG, J.T.G., HAGWOOD, C., GARBOCZI, E.J., SNYDER, K.A., BUENFELD, N., SCRIVENER, K.L., (1994) "Interfacial Zone Percolation in Concrete: Effects of Interfacial Zone Thickness and Aggregate Shape," *Materials Research Society Fall*.
- BENTZ, D. P., STUTZMAN, P. E., AND GARBOCZI, E.J. (1992) *Cement and Concrete Research*, 22 (5), 891.
- BENTZ, DALE P. 1996 Three-dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development. Submitted to *Journal of the American Ceramic Society*.
- BENTZ, P. DALE AND STUTZMAN, PAUL E. (1997) Evolution of porosity and calcium hydroxide in laboratory concretes containing silica fume.
- BERRY, E. E. & MALHOTRA, V. M. (1987). “Fly ash in concrete”. *Supplementary Cementing Materials for Concrete*, CANMET, Canadian Government Publishing Centre, p. 113.
- BIJEN, J. & SELST, R. (1993) Cement equivalence factors for fly ash. *Cement Concrete Research*, vol. 23, p. 1029-1039.
- BOULAY, C., BELLOC, A., LARRARD, F. de, and TORRENTI, J-M.. (1992). New Method of Surfacing Test Samples of High and Very High Performance Concrete. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussees*, May-Jun, No. 179, pp. 43-55.

- BONNEAU, O., POILIN, C., DUGAT, J, et al – Reactive powder concretes: from theory to practice. *Journal Concrete International*, April 1996, pp. 47-49.
- BRANAUER, S.; EMMETT, P. H. and TELLER, E. (1938) The adsorption of gas in multimolecular layers. *Journal American Chemical Society*, 60, 309.
- BRUNAUEER, S. and COPELAND, L. E. (1964) The chemistry of concrete, *Sci. Am.*
- BRUNAUEER, S., DEMING, L. S., DEMING, W. S. and TELLER, E. (1940) A theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal American Chemical Soc.*, 62; 1723.
- BUCEA, L., SIRIVIVATNANON, V., YOZGHATLIAN, S. et al (1995). "Influence of fly ash, ground granulated blast furnace slag and silica fume on sulphate resistance of blended cements". *Proceedings, 5th East Asia Pacific conference on structural engineering and construction, building for the 21st century*, vol. 2, Y. C. Loo editor, Brisbane, Queensland, pp.987-992.
- BUCHAS, FOTIO & BUCHAS, JUAN (1995) Consideraciones sobre el uso de superfluidicantes em HAP (Hormigones de Alta Performance) para la industria del hormigón elaborado. *Cemento Hormigón*, ano LXVI, n^o 749, p. 1131-1142.
- BUCHER, H. R. E. (1988). Desempenho de aditivos redutores de água de alta eficiência em pastas, argamassas ou concretos. 30^a Reibrac, Rio de Janeiro, pp. 609-625.
- BURNETT, ID (1990) High strength concrete in Australia state of the art. ONODA pacific Conference, Sidney.
- _____ (1990)- The development of silica fume concrete in Melbourne, Australia. *Concrete for the 90's international conference*, Leura, Sydney.
- BURNETT, I. (1989). High-strength in Melbourne, Australia. *Concrete International*, pp. 17-25.
- CADORET, G & RICHARD, P. (1992) Full scale use of high performance concrete in building and public works,. *High performance concrete - From materials to structure*. Edited by Yves Malier, pp 379-411.
- CALLISTER, Jr., W. D. - *Materials science and engineering: an introduction*, 3rd edition.
- CAMARINI, G. (1995) Desempenho de misturas de cimento Portland e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese apresentada à EPUSP para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.
- CARLES-GILBERGUES, et al (1982) Contact zone between cement paste and aggregate. In: *Proceedings, International Conference on Bond in Concrete*,. Editor: Bartos, P., Applied Science Publishers, London, England, p. 24-33.
- CARRASQUILLO, R. C.; SLATE, F. O.; NILSON, A. H (1981) Properties of high strength concrete subject to short-term loads. *Journal of American Concrete Institute*, vol 78, n^o. 3, p. 171-178.
- _____ (1981) Microcracking and behavior of high strength concrete subject to short term loading. *ACI Journal*, vol. 78, n^o. 3, pp 179-186.
- CEB-FIP Model Code - COMITE EURO - INTERNACIONAL du BETON. 1990 (1993). *Design Code*. Lausanne, CEB, May, 437p..
- CEB-FIP (1990). *High-strength Concrete, State-of-the-art report*. CEB Bulletin d'Information n^o. 197.
- CETIN, A. &CARRASQUILLO, R.L. (1998)– High-performance concrete: influence of coarse aggregates on mechanical properties. *ACI Materials Journal*- May-June - p. 252-261.

- CHANG, T-P. and SU, N-K.. (1996). Estimation of Coarse Aggregate Strength in High-Strength Concrete. *ACI Materials Journal*, Jan-Feb, Vol. 93, No.1, pp. 3-9.
- CHANG-YI, H. and FELDMAN, R. F. (1985) Hydration reactions in Portland cement-silica fume blends. *Cement Concrete Research*, vol. 15, p. 585-592.
-
- (1985) Influence of silica fume on the microstructural development in cement mortars. *Cement and Concrete Research*, vol 15, p. 285-294.
- CHARDIN, G. (1992) Prefabrication of high performance prestressed concrete building components. *High performance concrete - From materials to structure*. Edited by Yves Malier, pp 470-476.
- CHATERJI, N. et al. (1982) Pozzolanic activity of by product silica fume from ferro-silicon production. *Cement and Concrete Research*, vol. 12, p. 781-784.
- CHATTERJI, S. (1986) Reactivity of high specific surface silicas and mobility of Ca(OH)_2 in cement pastes. *Il Cemento*, n.º 3, p. 223-226.
- CHEMICAL ADMIXTURES FOR CONCRETE (1993) Updated ACI Committee 212 report covers commonly used admixtures other than pozzolans. - *Concrete International*, pp 48-53.
- CHEN, Y and ODLER, I. (1992) The progress of Portland cement hydration: effect of the clinker composition. In: *Proceedings of the 9TH International Congress on the Chemistry of Cement*. Vol. 1, New Delhi, India, p. 383-446.
- CIMENTO E CONCRETO (1987). *Microsilica, despoluição e concreto de alta qualidade.*, São Paulo, (97) julho-agosto, p. 4-5.
- COHEN, M. M. and BENTUR, A. (1988). "Durability of Portland cement-silica fume pastes in magnesium sulphate and sodium sulphate solutions". *ACI Materials Journal*, Technical paper title n.º 85-M18, pp. 148-157.
- COLLEPARDI, M. & MONOSI, S. (1987) Low porosity and early durability of concrete. In: *pore structure and materials properties. Proceedings of the first international RILEM congress*, vol. 1, p. 9-16.
- COLLEPARDI, M.; CORRADI, M. & VALENTE, M. (1979) Influence of polymerization of sulfonated naphthalene condensate and its interaction with cement. *American Concrete Institute*, SP-62, Detroit, Michigan.
- COMITE EURO-INTERNATIONAL du BETON (1992) *Durable concrete structures. Design guide*. Lausanne, Thomas Telford.
- COUTINHO, A. DE SOUSA (1988) *Fabrico e propriedades do betão*. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, vol. I, p. 401.
- DASTOL, M. (1984) *Produção e propriedades da microsilica Elken*. In: *I SEMINÁRIO da Elken microsilica*, São Paulo.
- DELAGE, P., AND AICTIN, P.C., (1983) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div.*, 22, 286.
- DETWILER, R. J. (1990) Subcritical crack growth in the cement paste steel transition zone. *Cement Concrete Research*, vol. 20, p. 277-284.
- DETWILER, R. J. & MEHTA, P. K. (1989) Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete. *Journal ACI Materials*, vol. 86, p. 609-614.

- DETWILER, R. J.; FAPOHUNDA, C. A. & NATALE, J. (1994) Use of supplementary cementing materials to increase the resistance to chloride ion penetration of concretes cured at elevated temperatures. *ACI Materials Journal* (American Concrete Institute), vol. 91, n.º 1, p 63-66.
- DETWILER, R. J., KOJUNDIC, T. & FIDJESTOL, P. (1997). Evaluation of bridge deck overlays. *Concrete International*, vol. 19, n.º 8, pp. 43-45.
- DIAMOND, S. (1984) Algumas idéias sobre perspectivas futuras de cimento com microsilica. I Seminário - tecnologia da Elkem microsilica, São Paulo, 12p.
- _____ (1986) The microstructure of cement paste in concrete. *International Congress on the Chemistry of Cement*, 8th., Rio de Janeiro, vol. 1, p. 122-147,.
- DINIZ, José Z. F. (1998) A NB - 1 - Visão nacional da durabilidade do concreto. *Simpósio sobre durabilidade do Concreto*. Ibracon.
- DONONE, P. L. J. and SOUTSOS, M. N. (1995) Properties of high-strength concrete mixes containing PFA and ggbs. *Magazine of Concrete Research*, vol. 47, n.º 173, dec., p. 355-367.
- DOUGLAS, E. (1987). "Blast furnace slag cement mortar and concrete: durability aspects". *Supplementary Cementing Materials for concrete*, CANMET, Canadian Government Publishing Centre, p. 338.
- EZELDIN, S. & AÏTCIN, Pierre-Claude (1991)- Effect of coarse aggregate on the behavior of normal and high-strength concretes. *Cement, Concrete, and Aggregates*, CCAGDP, vol 13, n.º 2, pp. 121-124.
- FELDMAN, R. F. & CHENG-YI, H. (1985) Properties of Portland cement silica fume pastes I. Porosity and surface properties. *Cement Concrete research*, vol.15, p. 765-774.
- FELDMAN, R.N. (1986) *Cement and Concrete Research*, 16, 31.
- _____ (1986) 8th *International Congress on the Chemistry of Cement*, vol. I, p. 336-356.
- FELDMAN, R, CHAN, G. W. & BROUSSEAU (1993). Chloride ion diffusivity of blended cement mortars: A. C. impedance and pore structure parameters. *Journal Il Cemento*, pp. 207-220.
- FIDJESTOL, P. (1989) – Durability of silica fume and fly ash concrete exposed to organic acids. 3TH Conference International Fly ash, silica fume, slag & natural pozzolans – supplementary papers, Trondheim, Noruega.
- FORSTER, S. W. (1994). High-performance concrete stretching the paradigm. *Concrete International*, vol. 16, n.º 10, p. 33-34.
- FWA, T. F.. (1989). Effects of Cyclic Wetting–Drying Weathering on Wear Resistance of Concrete Pavement. *Transportation Research Record*, No. 1234, pp. 87-93.
- GARBOCZI, E. J. & BENTZ, D. P. (1991). Fundamental computer simulation models for cement-based materials. In: *Materials Science of Concrete*, edited by SKALNY, Westerville, American Ceramic Society, vol. 2, p. 249-277,.
- GARTNER, E. M. & GAIDIS, J. M. (1989). Hydration mechanisms. In: *Materials Science of Concrete I*. Ed. By SKALNY, J. P., American Ceramic Society.
- GEBLER, S. (1984). "Predict evaporation rate and reduce plastic shrinkage cracks". *American Concrete Institute, Concrete International*, vol. 5, n.º 4, pp. 19-22.

- GIACCO, G.; ROCCO, C.; VIOLINI, D.; ZAPPITELLI, J. & ZERBINO, R. (1992)– High strength concretes incorporating different coarse aggregates – ACI Materials Journal, May-June, p. 242-246.
- GJORV O. E., BAERLAND T., and RONNING H. R.. (1990). Abrasion Resistance of High-Strength Concrete Pavements. Concrete International: Design and Construction, Jan, Vol.12, No. 1, pp. 45-48.
- GOLDMAN, A & BENTUR, A (1989) Bond effects in high-strength silica fume concretes. ACI Journal MATERIALS, vol. 86, nº. 5, p.440-447.
- GOODSPEED, C. H.; VANIKAR, S. and COOK, R. A (1996). High-Performance Concrete Defined for Highway Structures. Concrete International, Feb, Vol. 18, No. 2, pp. 62-67.
- GREGG, S. J. and SING, W. (1982). Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, 287p.
- GU, P., XIE, P., BEAUDOIN, J. J. & JOLICOEU, C. (1994). Investigation of the Retarding Effect of Superplasticizers on Cement Hydration by Impedance Spectroscopy and other methods. Cement and Concrete Research, vol 24, nº. 3, p. 433-442.
- GUIRGUIS, S. (1989). "Durable concrete structures". Cement and Concrete Association of Australia, Thechnical note n.º 57.
- HAVDAHL, J. & JUSTNES, H. (1993). The alkalinity of cementitious pastes with microsilica cured at ambient and elevated temperatures. Nordic Concrete Reseach, n.º 1, p. 42-56.
- HELENE, Paulo R. L. (1998). Introdução a prevenção da corrosão das armaduras no projeto das estruturas de concreto - avanços e recuos. Simpósio sobre durabilidade do Concreto. Ibracon.
- HESTER, W. T. (1989). High strength concrete, the two Edged sword. NRMCA publication nº.176, National Ready Mixed Concrete Association, Maryland (USA).
- HJORTH, L. (1984). A microsilica no concreto. In: I SEMINÁRIO da Elken microsilica.
- _____ (1982). Microsilica in concrete. Nordic Concrete Research, n.º 1, p. 9.1-9.8.
- HORII, K.; KOHNO, K. and AMO, K. (1986). Effect of steam curing on concrete for products using low quality silica fume. Transactions of the JCI, vol. 8, p. 29-36.
- HOWARD, N. L. & LEATHAM. D. M. (1989). The production and delivery of high-strength concrete. Concrete International, pp. 26-30.
- ISAIA, G. C. (1995). Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura. Tese (doutorado). 280 p. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- JAMBOR, J. (1990). Pore structure and strength developement of cement composites. Cement and Concrete Research, vol. 20, p. 948-954.
- JAMES, J. & RAO, S. M. (1987). Hydration of rice husk ash-lime pastes. Journal Il Cemento, pp. 383-396.
- JAWED, I. & SKALNY, J. and YOUNG, J. F. (1983). Hydration of Portland cement. In: Structure and performance of cements, edited by: P. BARNES, London.
- JEFFRY, J. W. (1950). Ph.D. tesis, London University.
- JENNIGS, H. M., & JOHNSON, S. K. (1986). Simulation of microstructure development during hydration of cement compound. Journal American Ceramic Society, vol. 69, p. 790-795

- JERATH, S.; YAMANE, L. C. (1987). Mechanical properties and workability of superplasticized concrete. *ASTM Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 9, n.º 1, Summer, pp 67-75.
- JOHNSTON, C. D. – (1989). Silica fume concrete for high strength prestressed highway bridge Girders. *ACI - SP-114, Proceedings ACI/CANMET third International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*, Trondheim, Norway, vol. 2, p. 1077-1100.
- JORNAL DO BRASIL (1990) Brasil já domina técnica do concreto de alta resistência., Rio de Janeiro, p.17.
- JUSTNES, H. & HAVDAHL, J (1991). The effect of curing temperature on the microstructure of cementitious paste for lightweight concrete. In: *International Conference on Blended Cements in Constructions. Proceedings*, Sheffield, p. 138-151.
- JUSTNES, H., MELAND, I.; BJORGUM, J. O. & KRANE, J. (1991). A ^{29}Si MAS NMR study of the pozzolanic activity of condensed silica fume and the hydration of di and tricalcium silicate. *Advances in Cement Research*.
-
- (1991). Nuclear magnetic resonance (NMR) - a powerful tool in cement and concrete research. *Advances in Cement Research*.
- JUSTNES, H.; SELLEVOLD, E. J. & LUNDEVALL, G. (1992). High strength concrete binders part A: reactivity and composition of cement pastes with and without condensed silica fume. In: *MALHOTRA, V. M. Proceedings Fourth International Conference of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*, Istanbul, Turkey, may 1992. Detroit, ACI (SP - 132), vol. 2, p. 873-889.
- KENDALL, K. & BIRCHALL, J. D. (1984). Porosity and its relationship to the strength of hydraulic cement pastes. In: *Proceedings of the materials research society*, edited: J. F. Young, p. 143-148.
- KHATRI, R. P., SIRIVIVATNANON, V. & GROSS, W. (1995). "Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete". *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n.º 1, pp. 209-220.
- KHAYAT, K. H & AİTCIN, P. C. (1992). Silica fume in concrete - an overview. In *MALHOTRA, V. M. Proceedings Fourth International Conference of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*, Istanbul, Turkey, may 1992. Detroit, ACI (SP - 132), vol. 2, p. 835-873.
- KIHARA, Y. (1984). O desenvolvimento do concreto no Brasil. I Seminário - tecnologia da Elkem microsilica, São Paulo, 21p.
- KONDO, R. and DIAMON, M. *apud* JAWED, I. & SKALNY, J. and YOUNG, J. F. (1983). Hydration of Portland cement. In: *Structure and performance of cements*, edited by: P. BARNES.
- KONDO, R. and UEDA, S. *apud* JAWED, I. & SKALNY, J. and YOUNG, J. F. (1983). Hydration of Portland cement. In: *Structure and performance of cements*, edited by: P. BARNES.
- KOYANAGI, K & SUDOH, T (1939). *Zement*, 28, 563., vol. 8.
- KUENNEM, T. (1996). Silica fume resurges. In: *Concrete Products*.
- KUMAR, S. & KAMESWARA RAO, C. W. S. (1995). "Sulphate attack on concrete in simulated cast-in-situ and precast situations". *Cement and Concrete research*, vol. 25, n.º 1, pp. 1-8.
- KUNZE, WALTER E. (1989). High strength concrete in the United States. 14th Biennial Conference. Concrete Institute of Australia Adelaide, Australia, 7p.

- LAHALIH, S. M.; ABSI-HALABI, M. & ALI, M. Ali (1988). Effect of polymerization conditions of sulfonated-melamine formaldehyde superplasticizers on concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 18, , pp. 513-531.
- LANGE, D. A. (1994). Long-Term Strength Development of Pavement Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Feb, Vol. 6, No. 1, pp. 78-87.
- LARBI, J. A & BIJEN, J. M (1992) Effect of mineral admixtures on the cement paste-aggregate interface. In: MALHOTRA, V. M. *Proceedings Fourth International Conference of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*, Istanbul, Turkey, may 1992. Detroit, ACI (SP - 132), vol. 2, p. 655-668.
- _____ (1990). Orientation of calcium hydroxide at Portland cement paste-aggregate interface in mortars in the presence of silica fume: a contribution. *Cement and Concrete research*, vol 20, p. 461-470,.
- LARFAGE CEMENT COMPANY (1997). The history of silica fume cement,.
- LARRARD, F. & MALIER, Y. (1992)- Engineering properties of very high performance concretes, pp 85-114. *High performance concrete - From materials to structure*. Edited by Yves Malier.
- LARRARD, F. de and BELLOC, A.. (1992). Are Small Aggregates Really Better for Making High-Strength Concrete, *Cement, Concrete and Aggregates*, Summer, Vol. 14, No. 1, pp. 62-63.
- LEGRAN, C. & WIRQVIN, E. (1992) Effects of the initial structure of the cement paste in fresh concrete on the first development of strength. Influence of superplasticizer. *9th International Congress on the Chemistry of cement*, New Delhi, vol. 5, pp. 95-101.
- LEMING, M. L (1990). Comparison of Mechanical Properties of High-Strength Concrete Made with Different Raw Materials. *Transportation Research Record*, No. 1284, pp. 23-30
- LIBORIO, J. B. L (1986). Relatório de estudo de dosagem de concreto para CDH utilizando 10% de sílica ativa. *Escola de Engenharia de São Carlos - USP*,.
- _____ (1979/1980). Execução da ponte sobre o Rio Araguaia em Conceição do Araguaia - Relatórios Construtora Beter S/A,.
- _____ (1996). Notas de Aula - SAP - 502 "Patologia das Estruturas de Concreto". *Escola de Engenharia de São Carlos - EESC-USP*.
- _____ (1996). Relatórios Técnicos de Dosagem de concreto para Empresa Agremix- agosto 1996 - Relatórios confidenciais não divulgados
- LIBORIO, J. B. L.; SILVA, I. J. E BRÁZ de MELO, A (1997). Notas de Aula - SAP - 403 "Construção Civil". *Escola de Engenharia de São Carlos - EESC-USP*.
- LIBORIO, J. B. L.; FERREIRA, O. P.; DA SILVA, I. J. & DE MELO, A. B. (1995). SICOM - SOCIEDADE INTERCONTINENTAL DE COMPRESSORES HERMÉTICOS LTDA. - "RELATÓRIOS TÉCNICOS" - Relatórios confidenciais não divulgados.
- LIBORIO, J. B. L.; SILVA, I. J. E BRÁZ de MELO, A (1997). Concreto de elevado desempenho com agregado leve. *Laboratório de Construção Civil - EESC - USP*. Pesquisa não divulgada.
- LINDGARD, J. and SMEPLASS, S.. (1993). High Strength Concrete Containing Silica Fume — Impact of Aggregate Type on Compressive Strength and E – Modulus. *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete. Proceedings of the Fourth International Conference*, Istanbul, Turkey,

- May 1992; Ed. by V. M. Malhotra; American Concrete Institute (ACI SP-132), Detroit, Vol. 2, pp. 1061-1074.
- LOBO, C. L., MULLINGS, G. M. & GAYNOR, R. D. (1994). Effect of capping materials and procedures on the measured compressive strength of high-strength concrete. . Cement, Concrete, and Aggregates, CCAGPD, vol. 16, n.º 2, pp. 173-180.
- LOEDOLFF, G. F. (1987). Low porosity concrete. In: pore structure and materials properties. Proceedings of the first international RILEM congress, vol. 1, p. 1-8.
- LOLAND, K. E. and HUSTAD, T. (1981). Silica in concrete; fresh concrete and methods of analyzing results. Trondheim, Cement and Concrete Research Institute,.
- MAAGE, M. (1989). Efficiency factor for condensed silica fume in concrete. In: Malhotra, V. M. - Proceedings of international conference of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete. ACI (SP-114), vol. 1, p. 593-601.
- MAK, S. L.; DARVALL, P. Le P. and ATTARD, M. M. (1989). A review of use of silica fume in very high strength concretes. Civil Engineering Research Report, n.º 7, Monash University, Melbourne, Australia.
- MALHOTRA, V. M. (1981). Developments in the use of superplasticizers. American Concrete Institute, SP-68, Detroit, Michigan,.
- MALHOTRA, V. M. (1979). Superplasticizers in concrete. American Concrete Institute, SP-62, Detroit, Michigan.
- MALHOTRA, V. M.; RAMACHANDRAM, V. S.; FELDMAN, R. F., et al. (1987). Condensed silica fume in concrete. CRC Press, 221p., Inc.,.
- MALIER, YVES (1992). High Performance Concrete - from material to structure.
- MASSAZZA, F. (1987). The role of the additions to cement in the concrete durability. Journal Il Cemento, pp. 359-382.
- MEHTA, P. K. (1986). Condensed silica fume. Concrete Technology and design, vol 3, Cement replacement Materials. Edited by Swamy, R. M., Surrey University Press, Glasgow - Scotland, p. 134-170.
- _____ (1994). Influence of Microstructure of concrete on Durability. In: Conference in Tribute to Micheline Morenville Regourd - Importance of Recent Microstructural Developments in Cement and Concrete. Sherbrooke (Québec) Canada, 6 October.
- _____ (1988). Influence of pozzolanic admixtures on the transition zone in concrete. In: NILSSON, L. International Seminar on Durability of Concrete: aspects of admixtures and industrials by-products. Proceedings Swedish Council of Building Research, p. 68-81.
- _____ (1988). "Durability of concrete exposed to marine enviroment – a fresh look". In: Second international conference on performance of concrete in a mariene enviroment, CANMET – ACI, SP 109-1,pp.1988.
- _____ (1989). "Pozzolanic and cementitious by-products in concrete – another look". Proceedings, third international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, American Concrete Institute, SP 114-1, V. M. Malhotra editor, trondheim, Norway, pp. 1-44.

- MEHTA, P. K. & AITCIN, Pierre-Claude C. (1990). Principles underlying production of high-performance concrete. *Cement, Concrete, and Aggregates*, CCAGDP, vol 12, n°. 2, pp. 70-78.
- _____ (1990). Microstructural basis of selection of materials and mix proportions for high-strength concrete. American Concrete Institute. High-Strength Concrete - in Second International Symposium, SP-121, p. 265-286.
- MEHTA, P. K. and MONTEIRO, P. J. M. (1994)- *Concreto :estruturas, propriedades e materiais*, São Paulo: Pini, p. 573.
- MELO, A B. de; SILVA, I. J.; LIBORIO, J. B. L. (1999). Influência da temperatura de cura no desenvolvimento da resistência à compressão de matrizes de cimentos Portland com adições: cálculos aproximados das contribuições parciais e individuais da escória de alto forno e sílica ativa. Artigo apresentado na 5º Congresso Brasileiro de Cimento – São Paulo.
- MELO, Aluisio Bráz de (2000). *Influência da cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica no desenvolvimento da microestrutura dos concretos de cimento Portland*. São Carlos: Interunidade EESC, IFSC, IQSC. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo.
- MINDESS, S. (1983). Mechanical performance of cementitious systems. In: *Structure and Performance of Cement*. Edited by: P. Barnes - p.319-364.
- _____ (1984). Relationship between strength and microstructure for cement based materials: an overview. In: *Proceedings of the materials research society*, edited: J. F. Young, p. 53-68.
- MITCHELL, C. (1996)- Literature review to evaluate the health effects of occupational exposure to thermally generated amorphous silica fume. Division of Mines and Mineral Resources, Tasmania; Department of Mines, Western Australia; TEMCO-BHP, in Tasmania - silicon; SIMCOA Operations, in Western Australia - silicon, 15p.
- MONTEIRO, P. J. M. & MEHTA, P. K. (1986). Improvement of the aggregate-cement paste transition zone by grain refinement of hydration products. In: *Proceedings, International Conference on Chemistry of Cements*, vol. 3, p. 433-437.
- MONTEIRO, P. J. M. and HUMAN, C. A (1990). Blended and modified cements. *Cements Research Progress 1990*. The American ceramic Society, p. 167-196.
- MORAES, M. F. de (1990). *Algumas propriedades mecânicas do concreto com microssílica*. São Paulo: EPUSP. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Construção Civil, Universidade de São Paulo – USP.
- MORGAN, D. R; NEIL, J.; McAskill, N. and DUKE, N. (1987). Evaluation of silica fume shotcrete. CANMET International workshop on condensed silica fume in concrete, 34p.
- NEVILLE, ADAM M.(1987). *Concrete technology*.
- _____ (1997). *Propriedades do concreto*. Trad. Salvador E. Giammusso, São Paulo, ed. Pini.
- OLIVIER, J. P. (1998). Durability of concrete. Notas de aula do curso durabilidade do concreto ministrado na EPUSP/PCC, São Paulo.
- PAGE, C. L. and VENNESLAND, O. (1983). Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement paste. *Materials and structures*, 16 (91), p. 19-25.

- PAPWORTH, F. (1997). Production of silica fume. Micropoz Company.
- PARKER, D. G. (1985). Microsilica concrete, Part 1: The material. *Concrete*, vol. 19 n.º 10, p. 21-22.
- PARROTT, L. J.; PATEL, R. G.; KILLOH, D. C. and JENNINGS, H. M. (1984). Effect of age on diffusion in hydrated alite cement. *Journal American Ceramics Society*, vol. 67, p. 233-237.
- PAULINI, P. (1980). Reactions mechanism of concrete admixtures. *Cement and Concrete Research*, vol. 18, n.º 6, p. 910-918.
- PAULON, V. A (1991). *Estudos da microestrutura de zona transição entre pasta de cimento e o agregado*. São Paulo: EPUSP. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Construção Civil. Universidade de São Paulo.
- _____ (1996) - Interface entre pasta de cimento agregado: a influência na durabilidade dos concretos. *Revista Técnica*, ed. Pini, São Paulo.
- PINTO, A. A. A. & ROCHLITZ, R. C. (1966). O concreto de alta resistênciano "Edifício Trianon". 11ª Jornadas Sulamericanas de Engenharia Estrutural, pp. 685-695.
- PISTILLI, M. F., et al (1984). The uniformity and influence of silica fume from a U. S. source on the properties of Portland cement concrete. *ASTM cement, concretes and aggregates*, vol. 6, n.º 2, p. 120-124.
- POMMERSHEIM, J.; CHANG, J. (1980). Kinetics of hydration of tricalcium aluminate in the presence of gypsum. *Cement and Concrete Research*, vol. 18, n.º 6, p. 911-922.
- POWERS, T. C. (1958). Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. *Journal American Ceramics Society*, vol. 41, p. 1-6.
- POWERS, T. C.; COPELAND, L. E. and MANN, H. M. (1959). Capillary continuity or discontinuity in cement pastes. *PCA Bulletin*, vol 10.
- RADJY, F. F. (1984). Exemplos de serviços nos Estados Unidos. In: I Seminário - tecnologia da Elkem microsilica, São Paulo.
- RADJY, F. F. et al (1986). A review of experiences with condensed silica fume concretes and products. In: Malhotra, V. M. *Proceedings of International Conference of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*, 2nd, ACI, , vol. 2, p. 1135-1152.
- RAMACHANDRAN, V. S. (1985). *Concrete admixture handbook – properties, science and technology*, Noyes publications.
- _____ (1993). Recent developments in concrete admixture formulations. *Journal Il Cemento*, pp. 11-24.
- RAMACHANDRAN, V. S.; FELDEMAN, R. F.; BEAUDOIN, J. J. (1981). *Concrete science: treatise on current research*. Hyden and Son Ltd., London, 427pp.
- RAMACHANDRAN, S., RAMAKRISHNAN, V & JOHNSTON, D. (1992). "The role of high volume fly ash in controlling alkali-aggregate reactivity". 4th International conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, V. M. Malhotra editor, Istanbul, Turkey, pp. 591-613.
- RANDALL, V. & FOOT, K. (1989). High-strength concrete for Pacific First Center – Strict testing and quality control insured successful placement of high-strength concrete. *Concrete International*, pp. 14-16.

- RASHEEDUZZAFAR, DAKHIL, F. H., AL-GAHTANI, A. S. et al (1990). "Influence of cement composition on the corrosion of reinforcement and sulphate resistance of concrete". *ACI Materials Journal*, vol 87, n.º 2, pp. 114-122.
- REAL, C., ALCALÁ, M. D., & CRIADO, J. M. (1996). "Preparation of Silica from Rice Husks", *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [8] 2012-16.
- REGOURD, MICHELINE MORANVILLE (1981). *Resistance chimique du beton. Materiaux et constructions*, Paris, 14(80), pg. 130 a 137, marc/avr..
-
- (1989).- *Pozzolan reactivity of condensed silica fume. Booklet on Condensed Silica Fume*, Editor: AİTCIN, P. C.. Les Presses de l'Université de Sherbrooke, Quebec.
-
- (1983). *Crystal chemistry of Portland cement phases*. In: *Structure and performance of cements*, edited by: P. BARNES.
- RIDOUT, G (1990). *Whither high strength concrete? - Magazine of concrete research*, vol 42, n.º. 153, pp. 191-192.
- RIXON, M. R. (1978). *Chemical admixtures for concrete*. Halsted Press, London, pp. 52-85.
- ROBERTS, L. R. (1989). *Microsilica in concrete I*. In: *Materials science of concrete*, vol. I, edited by JAN P. SKALNY: American Ceramics Society, Westerville, Ohio.
- RODRIGUES FILHO, H. C.; SANTOS, M. V. (1988). *Tecnologia do concreto de alta resistência, considerações gerais e sucintas*. 30ª Reunião Anual do Instituto Brasileiro do Concreto, Rio de Janeiro, vol 1, pp 47-66.
- ROPER, H. & BAWEJA, D. (1992). "Concrete durability – recent solutions to enduring problems". In: *Advances in concrete technology*, V. M. Malhotra editor, CANMET, Energy Mines and Resources, Canada, ISBN 0-660-14392-5, pp. 503-532.
- ROSENBERG, A. M. & GAIDIS, J. M. (1989). *A new mineral admixture for high-strength concrete*. *Concrete International*, pp. 31-36.
- RÖSSLER, M. & ODLER, I. (1985). *Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. I - Effect of porosity*, *Cement and Concrete Research*, vol 15, n.º 2, p. 320-330,.
-
- (1985). *Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II - Effect of pore structure and the degree of hydrated*, *Cement and Concrete Research*, vol 15, n.º 3, p. 401-410,.
- ROUGERON, P. & AİTCIN, P-C. (1994)– *Optimization of the composition of a high-performance concrete*. *Cement, Concrete, and Aggregates*, CCAGPD, vol. 16, n.º 2, pp. 115-124.
- RUSSEL H. G. (1999). *Why use high-performance concrete?* In: *Concrete Products*, technical talk.
- SABIR, B. B. (1995). *High strength condensed silica fume concrete*. *Journal Magazine of concrete research*, n.º 172, vol. 47, p. 219-226.
- SAITO, M. & KAWAMARA, M. (1989). *Effect of fly ash and slag on the interfacial zone between cement and aggregate*. In: *MALHOTRA, V. M., Proceedings international conference of fly ash, silica fume, and natural pozzolans in concrete*, ACI SP 114-32, p. 669-688.

- SANDVIK, M.; HAUG, A K.; HUSBEDT, O. S. and MOSKSNES, J. (1989). Condensed silica fume in high strength concrete for offshore structures. A case record. ACI - SP-114, Proceedings ACI/CANMET third International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Trondheim, Norway, vol. 2, p. 1117-1129.
- SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. (1993). Análise de textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. *Revista Cerâmica*, 39 (259) janeiro/fevereiro, p. 11-16.
- SARKAR, S. L. & AÍTCIN, P. C. (1987)- Dissolution rate of silica fume in very high strength concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 17, n.º 4, p. 591-601.
- _____ (1987). Comparative study of the microstructure of normal and very high-strength concretes. *ASTM Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 9, n.º 2, Winter, pp. 57-64.
- SCANTON, J. M. (1994). Chemical admixtures: are ASTM standards appropriate to the needs of the user? Point of View. *Concrete International*, pp. 61-64.
- _____ (1992)- Admixtures - what's new on the market. *Concrete International*, vol. 14, n.º. 10, p. 28-31.
- SCOCCIA, G., VOLPE, R. & MEDICI, F. (1991). Influence of the silica fume addition on the release of toxic elements from cementitious matrices. *Journal Il Cemento*, pp. 131-140.
- SCRIVENER, K. L.; BALDIE, K. D.; HALSE, Y. & PRATT, P. L. (1984). Characterization of microstructure as a systematic approach to high strength cements. In: *Proceedings of the materials research society*, edited: J. F. Young, p. 39-43,.
- SCRIVENER, K.L., BENTUR, A., AND PRATT, P.L., (1988). *Advances in Cement Research*, 1 (4), 230.
- SCRIVINER, K. L (1989). The microstructure of concrete. In: *The American Ceramic Society - Materials Science of Concrete*, edited by SKALNY, J. P., Westerville, p. 127-162.
- SELLEVOLD & E. J. & RADJY, F. F. (1983). Condensed silica fume in concrete: water demand and strength development. In: *Malhotra, V. M. - Proceedings of international conference of fly ash, silica fume, slag and other mineral by products in concrete. ACI (SP-79)*, vol. 2, p. 593-601.
- SELLEVOLD, E. and NIELSEN, T. (1987). "Condensed silica fume in concrete: a world review". *Supplementary Cementig Materials for Concrete, CANMET, Canadian Government Publishing Centre, ISBN 0660125501, p.214.*
- _____ (1986). *Condensed silica fume in concrete, a world review. Publicação avulsa, 98p.*
- SELLEVOLD, E. J. (1987). Condensed silica fume in concrete: a world review. In: *MALHOTRA, V. M. Proceedings International Workshop on Condensed Silica Fume in Concrete*, p. 1-17.
- _____ (1984). Review: microsilica in concrete. Report to Elkem A/S, Elkem Chemicals, Oslo, 51p.
- SHEETZ, B. E. et al. (1981). Effect of composition of additives upon microstructures of hydrated Portland cement composites. In: *Proceedings of the third International Conference on Cement Microscopy*.

- SILVA FILHO, A. F. da (1996). Emprego de concreto de elevado desempenho na Bahia - um relato histórico: início, estágio atual, perspectivas. International Congress on high-performance concrete, and performance and quality of concrete structures. Florianópolis, pp. 118-125.
- SILVA, E. F. (1996). Concreto de alto desempenho: aplicação pioneira em Brasília-Brasil. International Congress on high-performance concrete, and performance and quality of concrete structures. Florianópolis, pp. 94-105.
- SILVA, I. J, MELO, A B & LIBORIO, J B L (1997). A estrutura porosa de pasta, argamassa e concreto de cimento Portland e sua influência na durabilidade do concreto – Trabalho não publicado.
- SILVA, I. J. da; MELO, A. B, de; LIBORIO, J B L, et.al. (1998). Sílica da Casca de Arroz em Cimento de Alto Desempenho. Trabalho submetido a publicação no 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 3-6 junho, Poços de Caldas - MG.
- SILVA, I. J.; LIBORIO, J. B. L.; MELLO, A B. de; et al. (1997). Alguns cuidados a serem observados na execução de pisos industriais e elementos estruturais de edifícios em concreto de alto desempenho. 39ª REIBRAC - Reunião comemorativa de 25 anos do IBRACON, 5 a 8 de agosto de, São Paulo - SP - Volume II.
- SILVA, I. J.; LIBORIO, J.B.L.; SOUZA, M.F. et al (1998). Sílica da Casca de Arroz em Cimento de Alto Desempenho. Trabalho submetido a publicação no 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 3-6 junho, 1998, Poços de Caldas - MG.
- SILVA, I.J.; LIBORIO, J. B. L., MELO, A. B. (1997). LA PRODUCCIÓN DE PREFABRICADOS LIVIANOS, MEDIANTE SECADO TÉRMICO (VAPOR) BAJO PRESIÓN ATMOSFÉRICA, DESTINADOS A ELEMENTOS ESTRUCTURALES.. I Seminário Internacional Mejoramiento y Reordenamiento de Asentamientos Urbanos Precarios - MejorHab - Caracas - Venezuela.
- SING, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity - Pure na appl. Chemical, 54(11), 2201-2218,.
- SKRASTINS, J. I. and ZOLDNERS, N. G. (1983)- Ready mixed concrete incorporating condensed silica fume. In: Malhotra, V. M. Proceedings of International conference of fly ash, silica fume, slag and other mineral by products in concrete. Detroit, ACI SP-79, vol. 2, p.813-829.
- SMITH, G. J. & RAD, F. N. (1989). Economic advantages of high-strength concretes in columns. Concrete International, pp. 37-43.
- STANDARD SPECIFICATION FOR DESIGN AND CONSTRUCTION OF CONCRETE STRUCTURE (1991). Japan Society of Civil Engineers, pp. 51-52.
- STAUFFER, D. (1985). Introdução to percolation theory - Taylor and Francis, London,.
- SWAMY, R. N. and BOUIKNI, A. (1990). Some Engineering Properties of Slag Concrete as Influenced by Mix Proportioning and Curing. ACI Materials Journal, May-Jun, Vol. 87, No. 3, pp 210-220.
- SYBERTZ, F. (1989)- Comparison of different test methods for testing the pozzolanic activity on fly ashes. In: MALHOTRA, V. M., Proceedings international conference of fly ash, silica fume, and natural pozzolans in concrete, p. 477-497, ACI SP 114-22.
- TACHIBANA, D.; IMAI, M; YAMAZAKI, N.; KAWAI, T; INADA, Y. (1990). High-strength concrete incorporating several admixtures. American Concrete Institute. High-Strength Concrete - Second International Symposium, SP-121, p. 309-330.

- SILVA FILHO, A. F. da (1996). Emprego de concreto de elevado desempenho na Bahia - um relato histórico: início, estágio atual, perspectivas. International Congress on high-performance concrete, and performance and quality of concrete structures. Florianópolis, pp. 118-125.
- SILVA, E. F. (1996). Concreto de alto desempenho: aplicação pioneira em Brasília-Brasil. International Congress on high-performance concrete, and performance and quality of concrete structures. Florianópolis, pp. 94-105.
- SILVA, I. J., MELO, A B & LIBORIO, J B L (1997). A estrutura porosa de pasta, argamassa e concreto de cimento Portland e sua influência na durabilidade do concreto – Trabalho não publicado.
- SILVA, I. J. da; MELO, A. B. de; LIBORIO, J B L, et.al. (1998). Sílica da Casca de Arroz em Cimento de Alto Desempenho. Trabalho submetido a publicação no 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 3-6 junho, Poços de Caldas - MG.
- SILVA, I. J.; LIBORIO, J. B. L.; MELLO, A B. de; et al. (1997). Alguns cuidados a serem observados na execução de pisos industriais e elementos estruturais de edifícios em concreto de alto desempenho. 39ª REIBRAC - Reunião comemorativa de 25 anos do IBRACON, 5 a 8 de agosto de, São Paulo - SP - Volume II.
- SILVA, I. J.; LIBORIO, J.B.L.; SOUZA, M.F. et al (1998). Sílica da Casca de Arroz em Cimento de Alto Desempenho. Trabalho submetido a publicação no 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 3-6 junho, 1998, Poços de Caldas - MG.
- SILVA, I.J.; LIBORIO, J. B. L., MELO, A. B. (1997). LA PRODUCCIÓN DE PREFABRICADOS LIVIANOS, MEDIANTE SECADO TÉRMICO (VAPOR) BAJO PRESIÓN ATMOSFÉRICA, DESTINADOS A ELEMENTOS ESTRUCTURALES.. I Seminário Internacional Mejoramiento y Reordenamiento de Asentamientos Urbanos Precarios - MejorHab - Caracas - Venezuela.
- SING, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity - Pure na appl. Chemical, 54(11), 2201-2218,.
- SKRASTINS, J. I. and ZOLDNERS, N. G. (1983)- Ready mixed concrete incorporating condensed silica fume. In: Malhotra, V. M. Proceedings of International conference of fly ash, silica fume, slag and other mineral by products in concrete. Detroit, ACI SP-79, vol. 2, p.813-829.
- SMITH, G. J. & RAD, F. N. (1989). Economic advantages of high-strength concretes in columns. Concrete International, pp. 37-43.
- STANDARD SPECIFICATION FOR DESIGN AND CONSTRUCTION OF CONCRETE STRUCTURE (1991). Japan Society of Civil Engineers, pp. 51-52.
- STAUFFER, D. (1985). Introdução to percolation theory - Taylor and Francis, London,.
- SWAMY, R. N. and BOUIKNI, A. (1990). Some Engineering Properties of Slag Concrete as Influenced by Mix Proportioning and Curing. ACI Materials Journal, May-Jun, Vol. 87, No. 3, pp 210-220.
- SYBERTZ, F. (1989)- Comparison of different test methods for testing the pozzolanic activity on fly ashes. In: MALHOTRA, V. M., Proceedings international conference of fly ash, sílica fume, and natural pozzolans in concrete, p. 477-497, ACI SP 114-22.
- TACHIBANA, D.; IMAI, M; YAMAZAKI, N.; KAWAI, T; INADA, Y. (1990). High-strength concrete incorporating several admixtures. American Concrete Institute. High-Strength Concrete - Second International Symposium, SP-121, p. 309-330.

- TAYLOR, H. F. W. (1992). *Cement Chemistry*. 2^a ed..
- TELFORD, THOMAS (1990). *Condensed silica fume in concrete*. FIP state of art Report, London.
- TENOUTASSE, N.; MARION, A. M. (1986). The influence of silica fume on the hydration and microstructure of OPC pastes. Second International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, supplementary papers, paper n.º 31, 23p..
- THOMASS, T. C. H. & FLOYD, O. S. (1963). Tensile bond strength between aggregate and cement paste or mortar. *ACI Journal*, vol 60, n.º. 4, pp. 465-486.
- TIMASHEV, V. V. (1980). 7TH International Congress on the Chemistry of cements, Paris, vol. 3.
- TRAETTEBERG, A (1978). Silica fume as a pozzolanic material. *Il Cemento*, Milano, vol. 75, n.º 3, p. 369-375.
- UCEDA, E. P. (1982). *Concretos de alta resistência*. *Cemento-Hormigon*, Barcelona, vol. 53, n.º.587, pp.929-948.
- _____ (1989). *El concreto Rheoplástico*. *Cemento-Hormigon*, Barcelona, abril 1989, n.º. 666, pp 519-540.
- UCHIKAWA, H. (1986). 8th International Congress on the Chemistry of Cement, vol. I, p. 249-280.
- _____ (1993). *Materials design of high-strength concrete*. *Gypsun and lime* (in Japanese), n.º. 242, pp. 2-15.
- _____ (1988).- Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar, and concrete from the standpoint of composition and structure. *Journal of Research of the Onoda Cement Company*, vol. 40 (119), p. 1-24.
- _____ (1993). *Characterization and material design of high-strength concrete with superior workability*. *Cement Technology*. Edited by E. M. Gartner & H. Uchikawa, *Ceramic Transactions*, vol. 40, pp. 143-186.
- UCHIKAWA, H, UCHIDA, S. & HANEHARA, S. (1991). Measuring method of pore structure in hardened cement paste, mortar and concrete. *Journal Il Cemento*, pp. 67-90.
- WEIL, T. C. (1999). Addressing parking garage corrosion with silica fume. In: *Transportation Research Record* 1204, pp. 8-10.
- WHITTMORE, C. J. and Halsey, G. D. (1983). Pore structure characterization by mercury porosimetry. In: *advances in materials characterization*. Ed. David, R.; Rossington, R., Condrate, C. A and Snyder, R. L., p. 147-157, Plenum Publishing Corporation, New York,.
- WINSLOW, D. N.; COHEN, M. D.; BENTZ, D. P., SNYDER, K. A, & GARBOEZI, E. J. (1994) Percolation and pore structure in mortars and concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 24, p. 25-37.
- ZALLEN, R. (1983) *The physics of amorphous solids*. J. Wiley and Sons, New York.