



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DA ZONA DE TRANSIÇÃO DE CONCRETOS
PREPARADOS COM METACAUJIM ATRAVÉS DE ANÁLISE
NANOMECÂNICA**

EDUARDO DA CRUZ TEIXEIRA

Orientador: Prof. Dr. Normando Perazzo Barbosa

Coorientador: Prof. Dr. João Adriano Rossignolo

João Pessoa - PB
Fevereiro – 2020

EDUARDO DA CRUZ TEIXEIRA

**ESTUDO DA ZONA DE TRANSIÇÃO DE CONCRETOS
PREPARADOS COM METACAU LIM ATRAVÉS DE ANÁLISE
NANOMECÂNICA**

Tese apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia, área de concentração em desenvolvimento e propriedades de materiais, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Prof. Dr. Normando Perazzo Barbosa

Coorientador

Prof. Dr. João Adriano Rossignolo

JOÃO PESSOA - PB

2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

T266e Teixeira, Eduardo da Cruz.

ESTUDO DA ZONA DE TRANSIÇÃO DE CONCRETOS PREPARADOS COM
METACULIM ATRAVÉS DE ANÁLISE NANOMECÂNICA / Eduardo da
Cruz Teixeira. - João Pessoa, 2020.
153 f.

Orientação: NORMANDO PERAZZO BARBOSA.
Coorientação: JOÃO ADRIANO ROSSIGNOLO.
Tese (Doutorado) - UFPB/PPCEM.

1. CONCRETO. 2. NANOINDENTAÇÃO. 3. ZONA DE TRANSIÇÃO.
4. METACULIM. I. BARBOSA, NORMANDO PERAZZO. II.
ROSSIGNOLO, JOÃO ADRIANO. III. Título.

UFPB/BC

ESTUDO DA ZONA DE TRANSIÇÃO DE CONCRETOS PREPARADOS COM METACAUIM ATRAVÉS DE ANÁLISE NANOMECÂNICA

EDUARDO DA CRUZ TEIXEIRA

Tese de Doutorado avaliada em 13/02/2020

BANCA EXAMINADORA

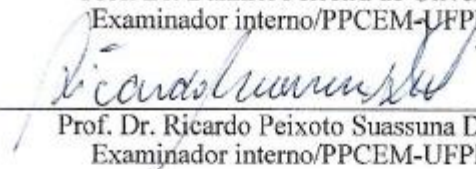


Prof. Dr. Normando Perazzo Barbosa (Presidente)
Orientador - UFPB



Prof. Dr. João Adriano Róssignolo
Coorientador - USP

Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira
Examinador interno/PPCEM-UFPB



Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
Examinador interno/PPCEM-UFPB



Prof. Dr. Ulisses Targino Bezerra
Examinador externo ao PPCEM/DEMAT-UFPB
Instituto Federal de Ciências e Tecnologia - IFPB



Prof.ª Dr.ª Caion Patrícia Takeuchi
Examinadora externa à Instituição
Universidad Nacional de Colombia Sede Bogota

DEDICATÓRIA

Dedico à minha Tia, Pedagoga e
Professora Teresinha da Cruz Santana
(in memorian).

AGRADECIMENTOS

Para execução de um trabalho de doutorado, passamos por muitas pessoas que nos remetem a pensamentos críticos sobre solidariedade, bondade e companheirismo. Na minha jornada de quatro anos de estudos não foi diferente, o sentimento de gratidão e o amadurecimento humano fazem parte do verdadeiro resultado. Deus me ajudou através de pessoas, obrigado!

Agradeço aos meus pais, João Teixeira de Sousa Neto e Maria da Cruz Teixeira, que juntos, apoiaram e incentivaram minha carreira acadêmica desde cedo, os ensinamentos e conselhos da minha mãe ainda ecoam nos meus pensamentos sobre objetivos, ética, desafios e metas na vida.

Aos meus irmãos, Felipe da Cruz e José Felinto, que indiretamente participaram do apoio e incentivo aos meus compromissos no processo de projeto de tese, juntos somos mais fortes, juntos vamos mais longe.

Ao meu amor e minha esposa, Camila Macêdo Medeiros. O esforço foi conjunto, compartilhado e frutífero. Minha gratidão é sem tamanho pelo seu apoio, o seu cuidado nos momentos difíceis, o seu zelo pela minha saúde e capacidade mental para desenvolvimento não só deste trabalho, mas da minha pessoa.

À compreensão tão pequena e grande ao mesmo tempo da minha querida sobrinha, Laís Medeiros, em que, aos seus sete anos de idade, quando expressa que “o Tio está trabalhando no Doutorado”, o silêncio nasce e o respeito é contagiante, sempre partiu dela esse ensinamento, meu muito obrigado, Lala, você ensina desde cedo.

Aos meus amigos André Patriota e Marcos Padilha Júnior, foram indispensáveis para o meu aperfeiçoamento como pesquisador de materiais de construção, esses me ensinaram o compromisso pelo desenvolvimento da ciência e tecnologia através da prática diária dos estudos, da pesquisa e, de prêmio, a amizade.

Ao Professor Normando Perazzo que aceitou esse desafio da orientação, num país que vem desvalorizando a prática do desenvolvimento da pesquisa, a escassez de recursos nos centros de pesquisa, mas a vontade sempre vence por exemplos dados pela carreira deste honrado Orientador e Humano.

Lembro-me do nascimento da minha vocação acadêmica, nasceu naturalmente em sala de aula e não poderia ter sido melhor que uma aula ministrada pelo Professor Ulisses Targino Bezerra, meu primeiro espelho a ser seguido como professor e pesquisador, sou grato.

Ao Professor João Adriano Rossignolo, literalmente minha referência do mestrado, que humildemente aceitou a tarefa da coorientação, num meio em que muitas mentes pobres diminuem o papel honrado da orientação voluntária, sem garantia de reconhecimento ou mero preenchimento do Lattes, acredito que o verdadeiro curriculum se faz na caminhada contínua em sala, nos corredores, laboratórios, centros de pesquisa e até no cafezinho.

Aos técnicos laboratoristas Romero Rodrigues (IF Sertão PE, campus Petrolina), Erico Saito Szameitat (UFPR, campus Curitiba), Alberto Cury (USP, campus São Carlos), Ricardo Vasconcelos, Meyson Cassio e André Rômulo (UFPB, campus João Pessoa) a colaboração desses foi acentuada e a excelência do comprimento de suas funções me contagiou e incentivou a sempre melhorar como funcionário público.

Aos alunos pesquisadores Pedro Ávila (USP), Erenilton Silva (UFSCar), Emerson e Gustavo (IFPB), aos bolsistas Emanuel, Klenyston, Eládio, Gabriela e Cristóvão (IF Sertão PE) pela contribuição nos laboratórios, nos ensaios, nas análises e na parceria.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da UFPB, que contribuíram para o meu conhecimento e desenvolvimento humano e profissional, em especial ao Professor Heber Ferreira e Ricardo Peixoto, sempre solícitos no atendimento e orientação de excelência.

Aos grupos de pesquisa Desenvolvimento de Materiais não convencionais e ITEC (Inovações na Engenharia Civil) pelo apoio prestado no andamento de toda pesquisa.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) que de forma direta e indireta forneceram recursos para este trabalho científico.

Ao IF Sertão PE, campus Salgueiro, por meio da Magnífica Reitora Maria Leopoldina e o Diretor Geral Josenildo Fortes, que me concederam o afastamento para conclusão do doutorado, agradeço aos colegas Marcelo Santos e Débora Garcia pela ajuda e companheirismo.

Aos meus familiares e amigos, em especial minha tia e madrinha Maria Vilma Fernandes de Lucena e tio Marcelo Sobral da Silva, que foram instrutores e incentivadores sobre carreira acadêmica, mesmo que de forma inconsciente.

À minha querida avó, Elizeth Barbosa, sempre me acompanhou e se preocupou com meus passos nos estudos, na vida e na hora de chegar em casa também.

Por último, para ser especial, à minha filha, Luísa Medeiros Teixeira, meu amor, que nasceu na etapa final do doutorado, seja bem-vinda à minha vida e ao meu colo.

*“Sucesso não é o final,
falhar não é fatal:
é a coragem para continuar
que conta.”*

Winston Leonard Spencer-Churchill

RESUMO

O uso de materiais pozzolânicos em concretos resultam em diversos efeitos benéficos no estado fresco e endurecido. Como uma dessas alternativas, o metacaulim é considerado como um material de alta eficácia para aperfeiçoamento de concretos em diversas propriedades. Dentro do contexto de avanços tecnológicos dos concretos, a nanotecnologia tem sido elemento de destaque nas pesquisas recentes, ela tem mudado progressivamente a ciência e engenharia de materiais, sobretudo no âmbito da compreensão de suas propriedades através das técnicas de nanociência. A técnica da nanoindentação, capaz de obter valores de dureza e módulo de elasticidade em escala nanométrica de fases distintas, utilizando cargas significativamente pequenas, é uma alternativa viável para estudos específicos na zona de transição de concretos. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é analisar as propriedades da zona de transição de concretos preparados com metacaulim através da técnica de nanoindentação e MEV/EDS. Foram adotadas as seguintes variáveis independentes: consumos de cimento distintos e a proporção de mistura dos demais constituintes dos concretos (traços); teor de substituição do cimento pelo metacaulim (%); e tempo de cura (dias). Adotaram-se como variáveis de resposta: resistência à compressão axial; espessura da zona de transição; dureza e módulo de elasticidade; e formação de C-S-H de alta e baixa densidade na zona de transição. Foram usados 4 perfis horizontais em cada amostra, num comprimento total de 120 μm e espaçados verticalmente em 20 μm , ou seja, 9 pontos na horizontal espaçados em 15 μm e 4 na vertical espaçados em 20 μm , totalizando 36 indentações por amostra. As mesmas amostras preparadas e submetidas aos ensaios de nanodureza foram usadas para investigação da sua ZT através das técnicas de MEV/EDS. A incorporação de metacaulim possibilitou otimização dos concretos com cimento Portland no âmbito macro, micro e nanoestrutural, sendo correlacionadas as melhorias de resistência mecânica à compressão axial com a diminuição da espessura da zona de transição dos concretos produzidos. O percentual de frequência do CSH na matriz cimentícia pode ser aumentado com incorporação de MK, assim como a diminuição da porosidade e do teor de CH nos concretos; a diminuição da ZT é consequência direta desses efeitos relatados, porém, esse efeito benéfico do MK na ZT é mais acentuado nos concretos mais pobres em consumo de cimento

Palavras-chave: concreto, nanoindentação, zona de transição, metacaulim.

ABSTRACT

The use of pozzolanic materials in concrete results in several beneficial effects in the fresh and hardened state. As one of these alternatives, metakaolin is considered a highly effective material for improving concrete in several properties. Within the context of technological advances in concretes, nanotechnology has been a prominent element in recent research, it has progressively changed the science and engineering of materials, especially in terms of understanding its properties through nanoscience techniques. The nanoindentation technique, capable of obtaining hardness values and elasticity modulus on a nanometric scale of different phases, using significantly small loads, is a viable alternative for specific studies in the concrete interfacial zone transition. Therefore, the objective of this work is to analyze the properties of the interfacial zone transition of concretes prepared with metakaolin using the technique of nanoindentation and SEM / EDS. The following independent variables were adopted: different cement consumptions and the mixing ratio of the other concrete constituents (mixtures); replacement content of cement by metakaolin (%); and healing time (days). The following response variables were adopted: resistance to axial compression; interfacial zone transition thickness; hardness and elasticity modulus; and formation of high and low density C-S-H in the transition zone. Four horizontal profiles were used in each sample, with a total length of 120 μm and spaced vertically by 20 μm , that is, 9 points horizontally spaced by 15 μm and 4 vertically spaced by 20 μm , totaling 36 indentations per sample. The same samples prepared and subjected to nanodarkness tests were used to investigate their IZT using SEM / EDS techniques. The incorporation of metakaolin made it possible to optimize the concretes with Portland cement at the macro, micro and nanostructural level, correlating the improvements in mechanical resistance to axial compression with the decrease in the thickness of the interfacial zone transition of the produced concrete. The percentage of CSH frequency in the cementitious matrix can be increased with the incorporation of MK, as well as the reduction of porosity and CH content in concretes; the decrease in IZT is a direct consequence of these reported effects, however, this beneficial effect of MK in IZT is more pronounced in concretes that are poorer in cement consumption.

Keywords: concrete, nanoindentation, interfacial zone transition, metakaolin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Concreto como um material multifásico.....	22
Figura 2.2 – Etapas de hidratação de uma partícula de cimento poliminerálica: C3S – silicato tricálcico; C2S – silicato bicálcico; C3A – aluminato tricálcico; C4AF – aluminoferrato tetracálcico; C-S-H – silicato de cálcio hidratado; AFt – tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado; AFm – mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado. Dimensões: partícula de cimento – 1 a 90 μm ; C3S – 25 a 65 μm ; C2S - 20 a 40 μm ; C3A - 1 a 60 μm	24
Figura 2.3 – Microestrutura do concreto (fases).....	25
Figura 2.4 – Dimensões dos componentes existentes na microestrutura do concreto.....	27
Figura 2.5 – Micrografia eletrônica de varredura, mostrando cristais de CH na interface da pasta de cimento com a areia. Traço: 1,0, 1,8, 5,5; Cimento = 450kg/m ³ ; água /cimento = 0,50; $f_{c28\text{dias}}$ = 36,3 Mpa.....	28
Figura 2.6 – Cristais de etringita.....	29
Figura 2.7 – Morfologia dos cristais de CSH no concreto.....	30
Figura 2.8 - Morfologia dos cristais de CSH no concreto.....	30
Figura 2.9 – Morfologia do C-S-H, etringita e CH.....	31
Figura 2.10 – Ilustração da exsudação interna e externa.....	32
Figura 2.11 – Fenômeno da exsudação interna – zona de transição.....	32
Figura 2.12 – Caracterização morfológica na ZT.....	33
Figura 2.13 - Representação esquemática da zona de transição do concreto.....	34
Figura 2.14 - Análise da imagem ao redor do grão de areia: (a) área da imagem, (b) níveis de cinza da zona de transição, (b) (c) e (d) imagem binária segmentada mostrando os poros e o hidróxido de cálcio, respectivamente.....	35
Figura 2.15 - Quantidade de hidróxido de cálcio liberado, na base de não voláteis, pelo cimento CP V - ARI moldado na relação água/cimento = 0,45.....	37
Figura 2.16 - Estrutura cristalina da argila caulinitica.....	39
Figura 2.17 - Características da permeabilidade do concreto de metacaulim.....	42
Figura 2.18 - Características da absorção do concreto de metacaulim.....	43
Figura 2.19 - Influência do MK na ZT de concretos.....	46

Figura 2.20 - Esquema do equipamento utilizado no ensaio de nanoindentação.....	47
Figura 2.21 - a) Curva P-h típica; b) detalhamento da indentação.....	49
Figura 2.22 - a) Típica curva p-h dos componentes da matriz cimentícia; b) típica indentação no C-S-H.....	53
Figura 2.23 - Mapa de contorno do módulo de indentação no concreto de referência (GPa); (A) a/c=0.55; (B) a/c=0.35.....	54
Figura 2.24 - Mapa de contorno do módulo de indentação no concreto com 20% de sílica ativa (GPa); (A) a/c=0.55; (B) a/c=0.35.....	54
Figura 2.25 - Mapa de contorno do módulo de indentação no concreto com 20% de cinzas de cana de açúcar industrial (GPa); (A) a/c=0.55; (B) a/c=0.35.....	55
Figura 2.26 - Mapa de contorno da dureza de indentação no concreto de referência (GPa); (A) a/c=0.55; (B) a/c=0.35.....	55
Figura 2.27 - Perfis típicos de prioridades elásticas na Amostra s040. (a) valores do módulo de elasticidade; (b) valores de dureza.....	56
Figura 2.28 – Distribuições de propriedades elásticas médias com diferentes proporções água/cimento (w/c) para amostras de fibra de aço. (a) distribuição média do módulo de elasticidade; (b) distribuição da dureza média.....	57
Figura 2.29 - Amostra e resultados do teste por nanoindentação.....	58
Figura 2.30 - Representação das curvas P-h para comparação. (a) Amostra s040 com diferentes distâncias da borda da superfície da fibra; (b) 10µm da superfície da fibra de aço com uma relação w/c diferente; (c) Amostra p com diferentes distâncias da borda da superfície da fibra; (d) 10µm da superfície da fibra de pp com diferentes proporções a/c.....	59
Figura 3.1 – Variáveis adotadas no projeto de pesquisa.....	61
Figura 3.2 – Gráfico de distribuição granulométrica a laser do cimento.....	64
Figura 3.3 – Difratoograma do cimento CPV-ARI.....	65
Figura 3.4 – Gráfico de distribuição granulométrica a laser do metacaulim.....	67
Figura 3.5 - Difratoograma metacaulim.....	68
Figura 3.6 – Gráfico de distribuição granulométrica da brita 12 e 19 mm - NBR NM 248.....	71
Figura 3.7 – Gráfico de distribuição granulométrica da areia NBR NM 248.....	72
Figura 3.8 – Procedimento para mistura do concreto na betoneira.....	76

Figura 3.9 – Adensamento do concreto nos moldes metálicos.....	77
Figura 3.10 – Aferição da altura de abatimento no ensaio de consistência do concreto.....	78
Figura 3.11 – Variáveis de resposta do concreto no estado endurecido (escala macroscópica)	79
Figura 3.12 – Variáveis de resposta do concreto no estado endurecido (escala microscópica).....	79
Figura 3.13 – Características e propriedades analisadas na ZT.....	81
Figura 3.14 – Primeira etapa de redução das amostras.....	82
Figura 3.15 – Laboratório de Preparação de Amostras de Pesquisa – microscopia.....	82
Figura 3.16 – Segunda etapa de redução das amostras.....	83
Figura 3.17 – Embutidora SimpliMet XPS1.....	84
Figura 3.18 – Processo de embutimento da amostra.....	85
Figura 3.19 – Politriz Automet 250.....	86
Figura 3.20 – Esquematização do polimento.....	87
Figura 3.21 – Análise da topografia na superfície de polimento.....	88
Figura 3.22 – Nanodurômetro ZHN.....	89
Figura 3.23 – Nanodurômetro ZHN da UFPR.....	90
Figura 3.24 – Definição da malha de indentações.....	91
Figura 3.25 – Indentação teste de 100 mN.....	92
Figura 3.26 – Indentação de 500 mN para localização da malha no MEV.....	93
Figura 3.27 – Gráfico de carga x deslocamento.....	93
Figura 3.28 – Gráficos de dureza e módulo de elasticidade.....	94
Figura 3.29 – Análise da ZT por nanoindentação – Mapa de contorno.....	94
Figura 3.30 – Análise da ZT por MEV/EDS.....	95
Figura 3.31 – Localização da malha de indentações para MEV/EDS.....	96
Figura 3.32 – Malha de indentação e definição do <i>line scan</i> na ZT da amostra.....	97
Figura 3.33 – Análise de ZT utilizando método semiquantitativo por MEV/EDS.....	98

Figura 4.1 – Resistência mecânica à compressão dos concretos ao longo do tempo.....	100
Figura 4.2 – Comportamento mecânico do C30 e C30 8%MK.....	101
Figura 4.3 – Comportamento mecânico do C45 e C45 8%MK.....	102
Figura 4.4 – Comportamento mecânico do C60 e C60 8%MK.....	103
Figura 4.5 – Malha de indentação no C45 aos 28 dias de idade.....	108
Figura 4.6 – Registro das indentações M23, 24, 25 e 26 no C45 aos 28 dias de idade.....	108
Figura 4.7 – Gráfico de nanodureza na ZT do C30 aos 28 dias de idade.....	109
Figura 4.8 – Curvas carga (mN) x deslocamento (µm) do C30 aos 28 dias de idade.....	109
Figura 4.9 – Gráfico de nanodureza na ZT do C30 8%MK aos 28 dias de idade.....	110
Figura 4.10 – Curvas carga (mN) x deslocamento (µm) do C30 8%MK aos 28 dias de idade.....	110
Figura 4.11 – Gráfico de nanodureza na ZT do C45 aos 28 dias de idade.....	111
Figura 4.12 – Curvas carga (mN) x deslocamento (µm) do C45 aos 28 dias de idade.....	111
Figura 4.13 – Gráfico de nanodureza na ZT do C45 8%MK aos 28 dias de idade.....	112
Figura 4.14 – Curvas carga (mN) x deslocamento (µm) do C45 8%MK aos 28 dias de idade.....	112
Figura 4.15 – Gráfico de nanodureza na ZT do C60 aos 28 dias de idade.....	113
Figura 4.16 – Curvas carga (mN) x deslocamento (µm) do C60 aos 28 dias de idade.....	113
Figura 4.17 – Gráfico de nanodureza na ZT do C60 8%MK aos 28 dias de idade.....	114
Figura 4.18 – Curvas carga (mN) x deslocamento (µm) do C60 8%MK aos 28 dias de idade.....	114
Figura 4.19 – Gráfico de nanodureza na ZT do C30 aos 182 dias de idade.....	115
Figura 4.20 – Curvas carga (mN) x deslocamento (µm) do C30 aos 182 dias de idade.....	115
Figura 4.21 – Gráfico de nanodureza na ZT do C30 8%MK aos 182 dias de idade.....	116
Figura 4.22 – Curvas carga (mN) x deslocamento (µm) do C30 8%MK aos 182 dias de idade.....	116
Figura 4.23 – Gráfico de nanodureza na ZT do C45 aos 182 dias de idade.....	117

Figura 4.24 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C45 aos 182 dias de idade.....	117
Figura 4.25 – Gráfico de nanodureza na ZT do C45 8%MK aos 182 dias de idade.....	118
Figura 4.26 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C45 8%MK aos 182 dias de idade.....	118
Figura 4.27 – Gráfico de nanodureza na ZT do C60 aos 182 dias de idade.....	119
Figura 4.28 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C60 aos 182 dias de idade.....	119
Figura 4.29 – Gráfico de nanodureza na ZT do C60 8%MK aos 182 dias de idade.....	120
Figura 4.30 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C60 8% MK aos 182 dias de idade.....	120
Figura 4.31 – Histograma da nanodureza do C30, C45 e C60 aos 28 dias de idade.....	121
Figura 4.32 – Histograma da nanodureza do C30 8%MK, C45 8%MK e C60 8%MK aos 28 dias de idade.....	121
Figura 4.33 – Histograma da nanodureza do C30, C45 e C60 aos 182 dias de idade.....	122
Figura 4.34 – Histograma da nanodureza do C30 8%MK, C45 8%MK e C60 8%MK aos 182 dias de idade.....	122
Figura 4.35 – Gráfico de H x E na ZT do C30 aos 28 dias de idade.....	124
Figura 4.36 – Gráfico de H x E na ZT do C30 8%MK aos 28 dias de idade.....	124
Figura 4.37 – Gráfico de H x E na ZT do C45 aos 28 dias de idade.....	125
Figura 4.38 – Gráfico de H x E na ZT do C45 8%MK aos 28 dias de idade.....	126
Figura 4.39 – Gráfico de H x E na ZT do C60 aos 28 dias de idade.....	127
Figura 4.40 – Gráfico de H x E na ZT do C60 8%MK aos 28 dias de idade.....	127
Figura 4.41 – Gráfico de H x E na ZT do C30 aos 182 dias de idade.....	128
Figura 4.42 – Gráfico de H x E na ZT do C30 8%MK aos 182 dias de idade.....	129
Figura 4.43 – Gráfico de H x E na ZT do C45 aos 182 dias de idade.....	130
Figura 4.44 – Gráfico de H x E na ZT do C45 8%MK aos 182 dias de idade.....	130
Figura 4.45 – Gráfico de H x E na ZT do C60 aos 182 dias de idade.....	131
Figura 4.46 – Gráfico de H x E na ZT do C60 8%MK aos 182 dias de idade.....	132

Figura 4.47 – Detalhe da linha para análise química na região da ZT da amostra C30 8%MK aos 28 dias.....	133
Figura 4.48 – Detalhe da linha para análise química na região da ZT da amostra C30 8%MK aos 28 dias.....	134
Figura 4.49 – Análise de composição química por MEV/EDS em um ponto específico no C30 8%MK aos 28 dias.....	135
Figura 4.50 – Análise da ZT por MEV/EDS do C30 aos 28 dias de idade.....	136
Figura 4.51 – Análise da ZT por MEV/EDS do C30 8%MK aos 28 dias de idade.....	136
Figura 4.52 – Análise da ZT por MEV/EDS do C45 aos 28 dias de idade.....	137
Figura 4.53 – Análise da ZT por MEV/EDS do C45 8%MK aos 28 dias de idade.....	137
Figura 4.54 – Análise da ZT por MEV/EDS do C60 aos 28 dias de idade.....	138
Figura 4.55 – Análise da ZT por MEV/EDS do C60 8%MK aos 28 dias de idade.....	138
Figura 4.56 – Análise da ZT por MEV/EDS do C30 aos 182 dias de idade.....	139
Figura 4.57 – Análise da ZT por MEV/EDS do C30 8%MK aos 182 dias de idade.....	139
Figura 4.58 – Análise da ZT por MEV/EDS do C45 aos 182 dias de idade.....	140
Figura 4.59 – Análise da ZT por MEV/EDS do C45 8%MK aos 182 dias de idade.....	140
Figura 4.60 – Análise da ZT por MEV/EDS do C60 aos 182 dias de idade.....	141
Figura 4.61 – Análise da ZT por MEV/EDS do C60 8%MK aos 182 dias de idade.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Requisitos físicos e químicos do metacaulim.	40
Tabela 2.2: Detalhes das proporções das misturas em kg/m ³	42
Tabela 2.3: Resultado de nanoindentações nos compostos do clínquer.	51
Tabela 2.4: Resultado de nanoindentações nos compostos do clínquer.	51
Tabela 2.5 : Resultados de referência dos compostos hidratados.....	52
Tabela 3.1: Materiais e sua respectiva descrição.	62
Tabela 3.2: Caracterização do aglomerante.	62
Tabela 3.3: Composição química do cimento - FRX.....	63
Tabela 3.4: Distribuição granulométrica do cimento.....	64
Tabela 3.5: Caracterização do metacaulim... ..	65
Tabela 3.6: Composição química do metacaulim - FRX.	66
Tabela 3.7: Distribuição granulométrica do metacaulim.	67
Tabela 3.8: Características técnicas do aditivo PXT 74.....	69
Tabela 3.9: Caracterização da brita granítica 12 mm.....	70
Tabela 3.10: Caracterização da areia	72
Tabela 3.11: Caracterização físico-química das amostras de água.....	73
Tabela 3.12: Descrição das famílias de concretos	74
Tabela 3.13: Proporções de misturas dos concretos (traços)	74
Tabela 3.14: Resumo dos traços das famílias.	75
Tabela 3.15: Variáveis e as respectivas idades dos concretos analisadas	75
Tabela 3.16: Quantitativo de corpos de prova para cada família.....	75
Tabela 3.17: Variáveis analisadas do concreto no estado endurecido	78
Tabela 3.18: Especificações técnicas da máquina de corte.....	83
Tabela 3.19: Especificações para embutimento.....	85

Tabela 3.20: Especificações técnicas do nanodurômetro.....	89
Tabela 3.21: Relações dos óxidos com os compostos hidratados.....	97
Tabela 4.1: Resistência mecânica à compressão dos concretos ao longo do tempo.....	99
Tabela 4.2: Resultados da nanoindentação dos concretos – 28 dias.....	105
Tabela 4.3: Média dos resultados da nanoindentação dos concretos – 182 dias.....	106
Tabela 4.4: Valores médios de Dureza (H) e módulo de elasticidade (E) correspondentes aos componentes da matriz cimentícia.....	123

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1 Motivação da pesquisa.....	21
1.2 Objetivos	22
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1 O concreto	
2.1.1 Processo de hidratação	23
2.1.2 Microestrutura do concreto	26
2.1.2.1 Fase matriz.....	28
2.1.2.2 Fase zona de transição.....	32
2.2 Adição Mineral	36
2.2.1 Metacaulim.....	39
2.2.2 Efeitos nas propriedades do concreto.....	41
2.2.3 Influência na microestrutura.....	45
2.3 Nanoindentação	47
2.3.1 Definições da técnica.....	47
2.3.2 Aplicação em materiais cimentícios.....	51
2.3.3 Investigação da zona de transição.....	54
3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	61
3.1. Materiais.....	62
3.1.1 Aglomerante.....	63
3.1.2 Metacaulim.....	66
3.1.3 Aditivo.....	70
3.1.4 Agregado graúdo.....	71
3.1.5 Agregado miúdo.....	72
3.1.6 Água.....	73
3.2. Métodos	74
3.2.1 Dosagem dos concretos.....	74
3.2.2 Produção dos concretos.....	77
3.2.3 Aspectos metodológicos para análises do concreto no estado fresco.....	78
3.2.4 Aspectos metodológicos para análises do concreto no estado endurecido.....	79
3.2.4.1 Resistência mecânica à compressão axial.....	81
3.2.5 Investigação da micro e nanoestrutura – zona de transição.....	81

3.2.5.1	<i>Preparação das amostras.....</i>	<i>82</i>
3.2.5.2	<i>Nanoindentação na zona de transição.....</i>	<i>89</i>
3.2.5.3	<i>Análise da zona de transição por MEV/EDS.....</i>	<i>96</i>
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
4.1.	Resultados da macroestrutura do concreto.....	105
4.2.	Resultados da micro e nanoestrutura do concreto	105
4.2.1	Comportamento da ZT por análise nanomecânica - nanoindentação.....	105
4.2.2	Comportamento na ZT por análise química – MEV/EDS.....	134
5.	CONCLUSÕES	144
	REFERÊNCIAS.....	146
	APÊNDICE A – RESULTADOS DA NANOINDENTAÇÃO NOS CONCRETOS COM 28 DIAS DE IDADE.....	154
	APÊNDICE B – RESULTADOS DA NANOINDENTAÇÃO NOS CONCRETOS COM 182 DIAS DE IDADE.....	161
	APÊNDICE C – GRÁFICOS DE NANODUREZA E FREQUÊNCIA NA ZONA DE TRANSIÇÃO – 28 DIAS DE IDADE.....	169
	APÊNDICE D – GRÁFICOS DE NANODUREZA E FREQUÊNCIA NA ZONA DE TRANSIÇÃO – 182 DIAS DE IDADE.....	175

1. INTRODUÇÃO

O aperfeiçoamento do concreto se dá pela necessidade de melhorar a vida útil das estruturas e sua capacidade de resistir aos ataques externos agressivos, ou seja, o aumento de sua durabilidade. Em meio às pesquisas que buscam otimização de concretos, as adições minerais têm ganhado destaque, os autores Hou et al., 2013 consideram que o seu uso representa um dos grandes avanços nas últimas décadas. Sobre os estudos de adições, destacam-se dentre elas, as adições pozolânicas, que são materiais ricos em sílica ou sílica e alumina no estado amorfo que, sozinhos não têm propriedades cimentantes, porém, finamente moídos, interagem quimicamente com o hidróxido de cálcio formando produtos hidratados (ACI 116.R00, 2002).

O uso de materiais pozolânicos em concretos resultam em diversos efeitos benéficos, no estado fresco e endurecido, tais como trabalhabilidade, durabilidade, resistência mecânica e a ataques químicos, assim como fortalecimento da zona de transição na interface, sendo uma das opções de fácil acesso tecnológico, economicamente viável e ambientalmente correto (MEHTA e MONTEIRO 2014).

Existe uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados como pozolanas em substituição parcial ao cimento Portland, sendo seu emprego de certa forma em função da disponibilidade regional de subprodutos gerados ou fabricados. Como uma dessas alternativas, o metacaulim é facilmente encontrado na região do Nordeste brasileiro. Ele é um material aluminossilicoso oriundo da calcinação de argilas cauliníticas altamente puras entre 600°C e 900°C, com subsequente moagem do produto a um tamanho de partícula muito fino, com área de superfície geralmente de 320 m²/kg (SOUZA, 2003; JOHN e DING, 2007; CASTRO, 2008; MENEZES et al., 2009 e BARATA e ANGÉLICA, 2012).

Considerado como um material de alta eficácia para aperfeiçoamento de concretos em diversas propriedades, o metacaulim, devido à sua finura granulométrica proporciona maior área de contato com água, densificando a massa e diminuindo a relação água cimento da mistura, considerada assim, como material pozolânico de alta reatividade ou metacaulim de alta reatividade MCAR (BROOKS e JOHARI, 2001).

A Ciência e Engenharia de Materiais é um importante vetor científico no estudo e aperfeiçoamento em todos os materiais utilizados pelo homem, não pode ser diferente com os materiais da Construção Civil, sobretudo o próprio concreto, que culturalmente, ainda tem um processo de fabricação artesanal, necessitando de aperfeiçoamento de suas propriedades gerais.

O concreto, como compósito cimentício, tem sido objeto principal de muitas pesquisas na área das Ciências e Engenharia de Materiais, as técnicas de caracterização, dominadas por essa área de conhecimento, possibilitaram avanços tecnológicos com o uso de análises micro e nanoestruturas do material compósito. Os laços acadêmicos entre Ciências e Engenharia de Materiais e os materiais cimentícios são estreitos desde sua fundação, é tanto que os cursos de Engenharia de Materiais, nasceram na maioria das universidades brasileiras, como um apêndice da Engenharia Civil, como derivação do desenvolvimento de pesquisas das áreas de materiais de construção (SANTOS, 2011).

Dentro do contexto de avanços tecnológicos aos concretos, a nanotecnologia tem sido elemento de destaque nas pesquisas recentes. Ela tem mudado progressivamente a ciência e engenharia de materiais, sobretudo no âmbito de propriedades através das técnicas de nanociência, incluindo os materiais cimentícios (ANDRADE, 2017). A possibilidade de geração de novos concretos mais resistentes e duráveis, propriedades inovadoras e aplicação inéditas se darão através do melhor conhecimento de comportamentos do material cimentício no ponto de vista micro e nanoestrutural (SENFF, 2009; SANCHEZ e SOBOLEV, 2010; FERNANDEZ et al., 2013; HOU et al, 2013).

1.1 Motivação da pesquisa

Paulo Monteiro, professor da Universidade da Califórnia-Berkeley, afirmou categoricamente em seu trabalho, que a compreensão da micro e da nanoestrutura dos compósitos cimentícios continua como uma necessidade crítica para desenvolvimento científico e tecnológico do concreto (MONTEIRO, et. al. 2019).

A técnica da nanoindentação, capaz de obter valores de dureza e módulo de elasticidade em escala nanométrica de fases distintas, utilizando cargas significativamente pequenas, é uma alternativa viável para estudos específicos na zona de transição de concretos, sobretudo com a possibilidade de correlacionar-se com outras técnicas de análises microestruturais como MEV/EDS para maior exploração de informações, características e propriedades (ACKER, 2001; CONSTANTINIDES, et al., 2003; CONSTANTINIDES e ULM, 2007; MONDAL et al., 2008, HE, 2014).

No Brasil, existem poucas pesquisas que utilizam a técnica de nanoindentação em materiais cimentícios. Ainda mais raros são os trabalhos que usam a técnica para

caracterização da zona de transição dos concretos com metacaulim. Os autores Pelisser *et al.*, (2011) apontam como principal aperfeiçoamento do uso dessa técnica a associação com outras técnicas de análises microestruturais para dar suporte e confrontamento dos resultados obtidos.

Desse modo, são aspectos motivadores centrais desta pesquisa: a) aperfeiçoamento do concreto através da incorporação de materiais pozolânicos como o metacaulim; b) estímulo às análises micro e nanoestruturas como necessidade de compreensão mais acentuada de suas correlações com as propriedades macro do material; c) propriedades e características da zona de transição de concretos como sendo indicadores de comportamentos do material e de sua vida útil.

1.1 Objetivos

Objetivo Geral:

Analisar as propriedades químicas e nanomecânicas da zona de transição de concretos preparados com metacaulim por meio do uso conjunto das técnicas de nanoindentação e MEV/EDS.

Objetivos específicos:

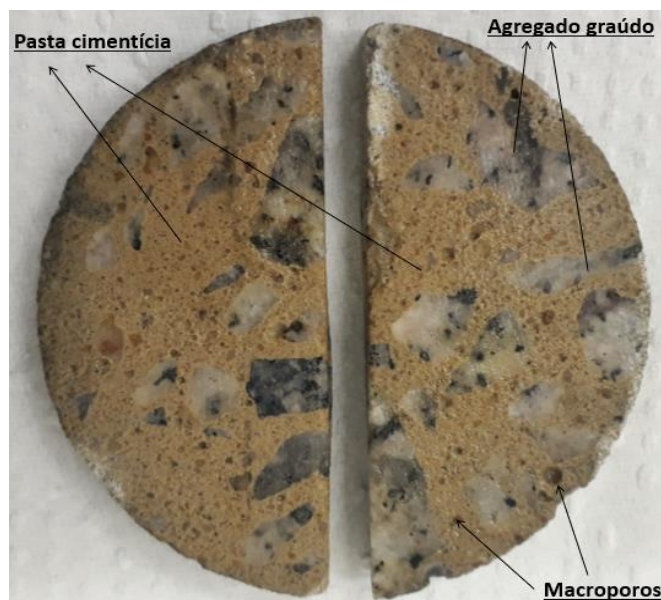
- a) analisar os efeitos causados pela incorporação de metacaulim (MK) nas propriedades macro, micro e nanoestruturais nos concretos;
- b) verificar a influência de distintos consumos de cimento em concretos preparados com MK;
- c) através da técnica de nanoindentação e MEV/EDS, determinar espessura da zona de transição dos concretos preparado;
- d) analisar a formação dos principais compostos hidratados ao longo da zona de transição dos concretos; e
- e) quantificar o percentual de frequência dos compostos hidratados ao longo da ZT dos concretos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O concreto

Numa escala macroscópica, o concreto é uma mistura de pastas de cimento hidratada e agregados, representados na **Figura 2.1**. Mehta e Monteiro (2014) ainda explicam que o cimento é o material que mais interfere nos processos físicos e químicos que influenciam na sua durabilidade, como por exemplo, a estrutura porosa do concreto e a quantidade de água o que se chama de relação (água/cimento) a/c , que é a razão entre a quantidade de água e com a quantidade de cimento a serem incorporadas na mistura.

Figura 2.1. Concreto como um material multifásico



Fonte: Autor (2017)

2.1.1 Processo de hidratação

Silva (2002) explica que de imediatamente após o contato direto 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, pela temperatura na qual se desenvolvem as reações e pela composição do clínquer utilizado.

Este conjunto de reações acontece, resumidamente, em cinco etapas, sendo eles segundo Scrivener (2004):

Etapa 1: nos primeiros minutos ocorre essencialmente a reação da água com: (i) o aluminato tricálcico (C_3A) e o gesso (S), formando-se cristais curtos de trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt); e (ii) o silicato tricálcico (C_3S) formando-se um gel amorfo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) – que se deposita na superfície da partícula de cimento – e hidróxido de cálcio (CH) – que se precipita nos espaços entre as partículas com um hábito hexagonal;

Etapa 2: prossegue a reação da água com os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S), formando-se uma camada adicional de C-S-H em torno da partícula de cimento a uma distância de cerca 1 μm , que se designa correntemente por “C-S-H exterior”;

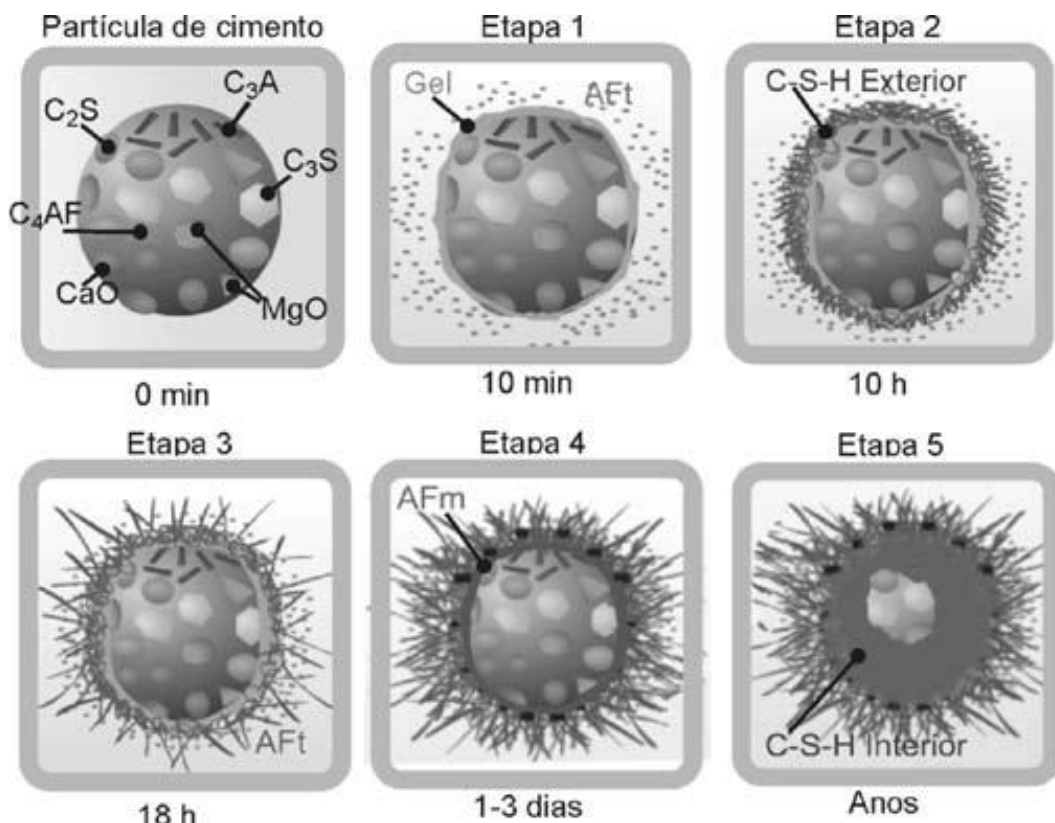
Etapa 3: ocorre uma reação de hidratação secundária dos aluminatos de cálcio (C_3A e C_4AF) formando-se compostos aciculares longos de trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt). O C-S-H que se começa a formar nesta etapa designa-se por “interior” uma vez que, devido à mobilidade progressivamente mais reduzida dos produtos das reações, se deposita dentro da camada de hidratação formada nas etapas anteriores;

Etapa 4: a hidratação prossegue a uma velocidade lenta, correspondente a reações em estado sólido. Continua a formar-se “C-S-H interior”, com diminuição progressiva do espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada, e aparece uma nova fase de aluminato, mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm);

Etapa 5: as reações de hidratação decorrem ao longo de vários anos, continuando essencialmente a formar se “C-S- H interior” adicional.

A **Figura 2.2**, a seguir, ilustra, resumidamente, as cinco etapas de hidratação das partículas de cimento descritas por Scrivener (2004), de acordo com o passar do tempo, em minutos, dias e em anos, assim como a identificação dos principais compostos químicos encontrados no período de hidratação e suas reações.

Figura 2.2 – Etapas de hidratação de uma partícula de cimento poliminerálica: C₃S – silicato tricálcico; C₂S – silicato bicálcico; C₃A – aluminato tricálcico; C₄AF – aluminoferrato tetracálcico; C-S-H – silicato de cálcio hidratado; AFt – tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado; AFm – mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado. Dimensões: partícula de cimento – 1 a 90 µm; C₃S – 25 a 65 µm; C₂S - 20 a 40 µm; C₃A - 1 a 60 µm



Fonte: Scrivener (2004)

Com o processo da hidratação em andamento, o preenchimento de poros pelos produtos de hidratação tende a reduzir o tamanho desses e os canais microscópicos de intercomunicação entre eles. Isto ajuda a atingir uma maior redução do coeficiente de permeabilidade, conseqüentemente, melhorando as propriedades mais comuns do concreto.

Segundo Taylor (1992), para uma etapa de hidratação bem executada, o aglomerante deve reagir com a água a uma extensão e taxa suficiente. Em uma relação a/c adequada, a reação deve gerar produtos sólidos de baixa solubilidade e com uma microestrutura que desenvolve resistência mecânica, estabilidade de volume e outras propriedades. 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.

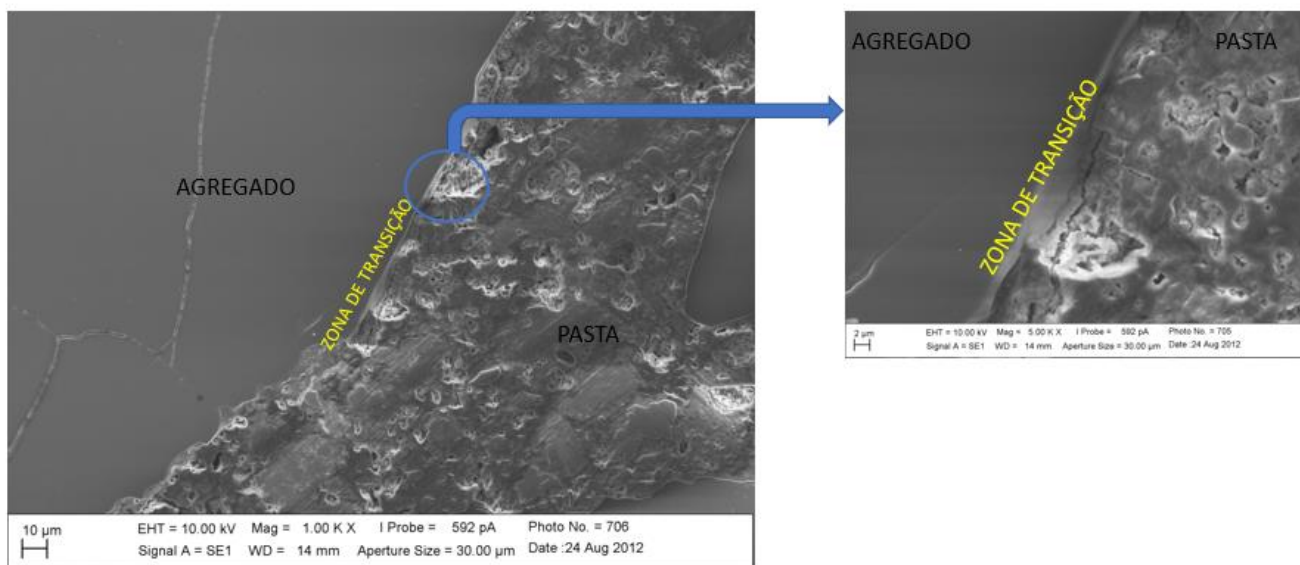
2.1.2 Microestrutura do concreto

A compreensão da micro e da nanoestrutura dos compósitos cimentícios continua como uma necessidade crítica para desenvolvimento científico e tecnológico do concreto (MONTEIRO, et. al. 2019), para isto, é necessário abordar pontos importantes no contexto de entendimento da microestrutura do concreto.

Silva (2000) explica que as propriedades mais importantes do concreto, tais como: resistência, fissuração por retração, fluência, permeabilidade e durabilidade, são fortemente influenciadas pelas propriedades da pasta de cimento que são governadas pela sua microestrutura.

Quando endurecido, o concreto apresenta três regiões distintas que são: (i) o agregado, (ii) a pasta de cimento e (iii) a zona de transição, explicam Hewlett et al. (2004). Denominada de zona ou região de transição, esta área corresponde à interface entre o agregado graúdo (brita) e a pasta de cimento. Sabe-se que essa região, a zona de transição, é pobre em C-S-H gel, composto químico responsável pela boa resistência mecânica do concreto. Esta constatação, já conhecida da literatura, implica no fato de que é nesta região onde se inicia a falha do concreto, ou seja, onde se iniciam os processos de fissuração e propagação de trincas, explicam Mehta e Monteiro (2014). A **Figura 2.3** ilustra a formação das regiões distintas da microestrutura do concreto.

Figura 2.3 – Microestrutura do concreto (fases)



Fonte: Teixeira (2016)

As estruturas cristalinas do cimento Portland apresentam grandes vazios estruturais que são responsáveis pela alta energia e reatividade dos cimentos. Alguns valores dimensionais típicos dos principais componentes da microestrutura dos concretos são, de acordo com Rego (1998), apresentados a seguir:

- a) Agregado graúdo: 10 mm a 30 mm;
- b) Agregado miúdo: ± 1 mm;
- c) Cimento: 10 μm a 50 μm ;
- d) Adições minerais bastante finas (sílica ativa) $\pm 0,1$ μm ;
- e) Adições minerais finas (cinzas volantes) 3 μm a 20 μm ; e
- f) Grãos de clínquer não hidratados ± 25 μm .

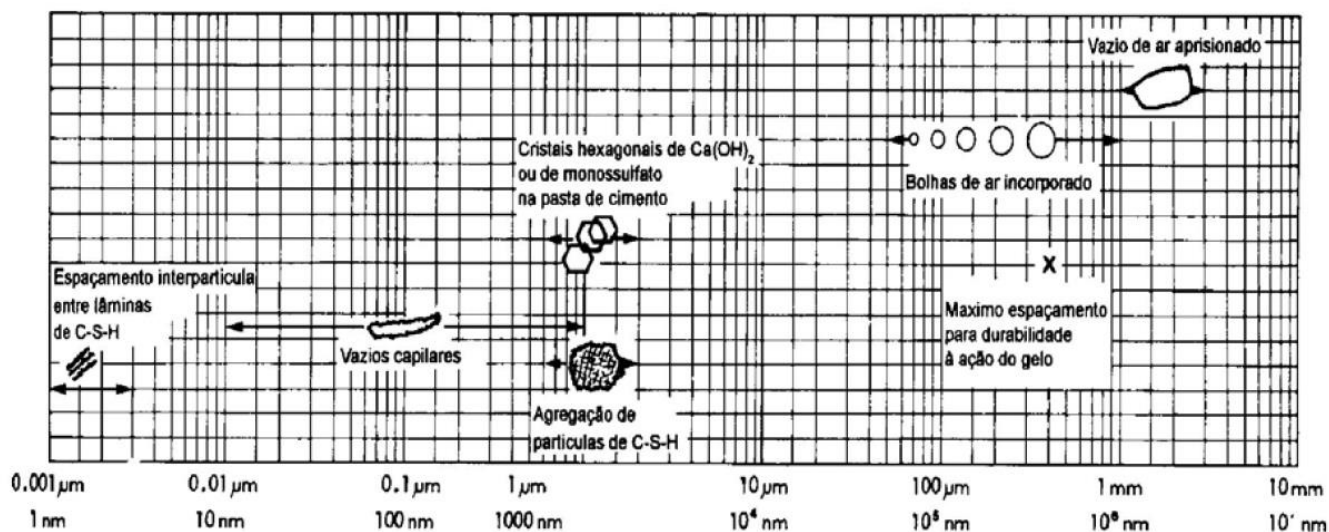
Na microestrutura do concreto, encontram-se estruturas de diversas características e origens, na **Figura 2.4**, Mehta e Monteiro (2014) identificam estes componentes gerais e suas dimensões.

- espaço interlamelar das estruturas C-S-H, lamelas muito próximas, cujo afastamento fica entre 5 Å e 25 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m). São poros muito pequenos, que pouco afetam a resistência mecânica ou a permeabilidade da pasta. O principal efeito desses poros é a retração, quando a água que os preenche, sai;

- vazios capilares: são poros onde o excesso da água de amassamento fica aprisionado. Somente 21% do peso de cimento em água, fica combinada quimicamente na pasta (água estequiométrica). A maior parte da água colocada além deste percentual fica aprisionada nestes poros. Poros capilares com diâmetros superiores a 500 Å favorecem a permeabilidade e prejudicam a resistência mecânica, já poros com diâmetros inferiores a 500 Å influenciam mais a retração e a fluência (MEHTA E MONTEIRO 2014);

- ar incorporado são pequenas bolhas de ar com diâmetro médio de 5 mm, aprisionadas pelo concreto durante o processo de mistura dos seus componentes. Normalmente, cerca de 1 a 2% do volume total de um concreto é ar. Formam-se bolhas com diâmetro de 50 μm a 200 μm , que favorecem a trabalhabilidade (NEVILLE, 1997; MEHTA E MONTEIRO, 2014).

Figura 2.4 – Dimensões dos componentes existentes na microestrutura do concreto



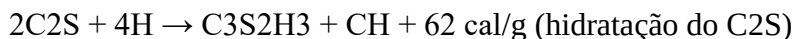
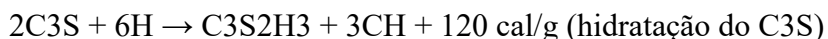
Fonte: Mehta e Monteiro (2014)

2.1.2.1 Fase matriz

Silva e Librório (2002) explicam que na microestrutura da pasta de cimento Portland, identificam-se várias fases que não estão uniformemente distribuídas e que não são uniformes em tamanho e morfologia, e que os tipos, quantidades e características dessas fases sólidas são as seguintes:

- Silicato de cálcio hidratado (C-S-H): essa fase constitui de 50% a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland completamente hidratado. Apresenta uma morfologia variando de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino;
- Hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2): também chamada de portlandita, constituem 20% a 25% do volume de sólidos na pasta hidratada. Há tendência em formar cristais grandes, sob a forma de prismas hexagonais distintos;
- Sulfoaluminatos de cálcio: ocupam de 15% a 20% do volume de sólidos na pasta endurecida; e
- Grãos de clínquer não hidratados: dependendo da distribuição do tamanho das partículas de cimento anidro e do grau de hidratação, alguns grãos de clínquer não hidratados podem ser encontrados na microestrutura de pastas de cimento hidratado, mesmo após longo período de hidratação.

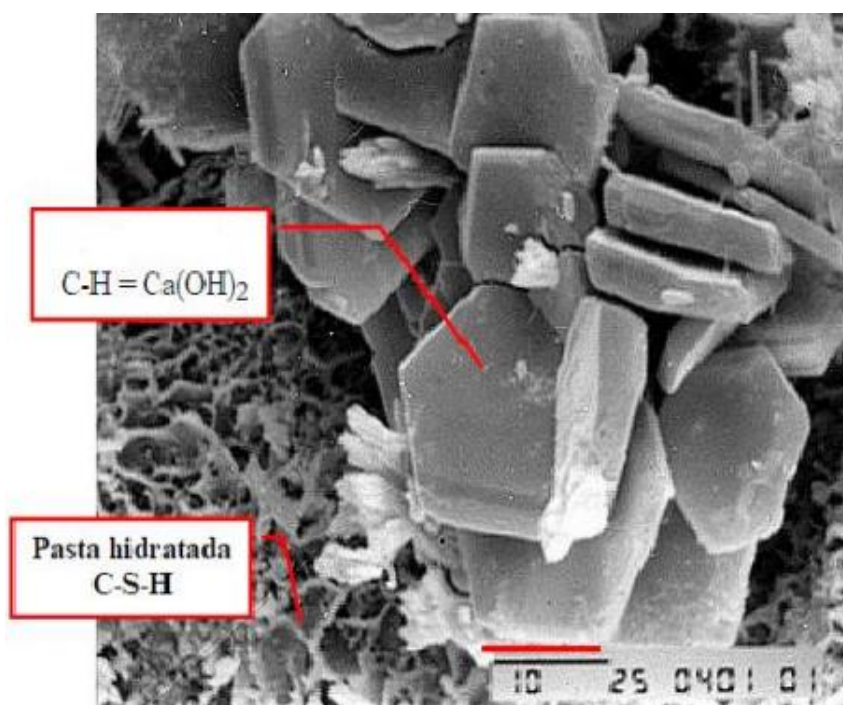
O C-S-H, responsável pela resistência mecânica do concreto, corresponde à estrutura hidratada do C3S e C2S, que ocorre da seguinte forma:



Segundo Mehta e Monteiro (2014), os poros de gel de C-H-S, representado na Figura 2.4, (poros dentro do gel de cimento) são muito pequenos para iniciar trincas sob baixos esforços e por isso não prejudicam a resistência da pasta. Já os poros capilares (poros entre os produtos de hidratação do cimento), entretanto, podem ter alguns milímetros de comprimento e são suficientes para iniciar fissuras, reduzindo, portanto, a resistência da fase matriz. Apesar disso, a distinção entre os poros capilares e os poros gel em relação ao diâmetro dos poros não é bem definida, sendo assumido geralmente que os poros de gel possuem diâmetros em torno de 1 nm a 3 nm e os poros capilares em torno de 10 nm a 5000 nm.

É comum encontrar o hidróxido de cálcio (CH), representado na **Figura 2.5**, na forma de grandes cristais prismáticos hexagonais, que podem variar de indefinível a pilhas de grandes placas. Sua formação é afetada pela disponibilidade de espaço, pela temperatura de hidratação e pelas impurezas no sistema. Assim, os cristais favorecem pouco na resistência do concreto, devido sua superfície específica ser consideravelmente baixa. (MEHTA; MONTEIRO, 2014; e PAULON; KIRCHHEIN, (2011).

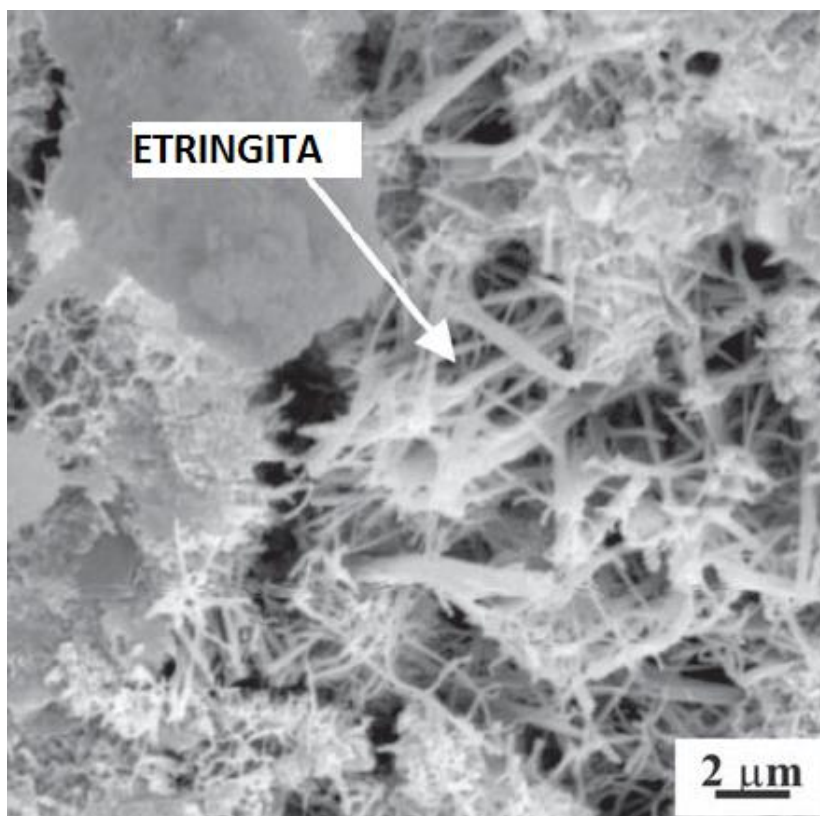
Figura 2.5 – Micrografia eletrônica de varredura, mostrando cristais de CH na interface da pasta de cimento com a areia. Traço: 1.0, 1.8, 5.5; Cimento = 450kg/m³; água /cimento = 0.50; fc28dias =36,3 Mpa



Fonte: ABCP (2012)

A **Figura 2.6** representa a formação da etringita, a qual não tem tanta representatividade na resistência do concreto, porém, é um composto hidratado importante para ser estudado.

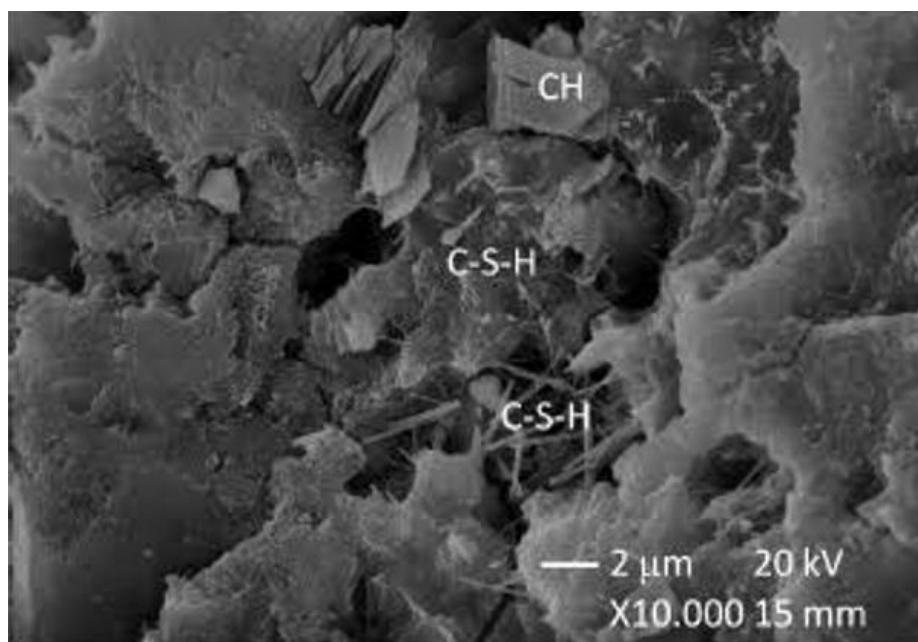
Figura 2.6 – Cristais de etringita.



Fonte: Gemelli et al. (2009)

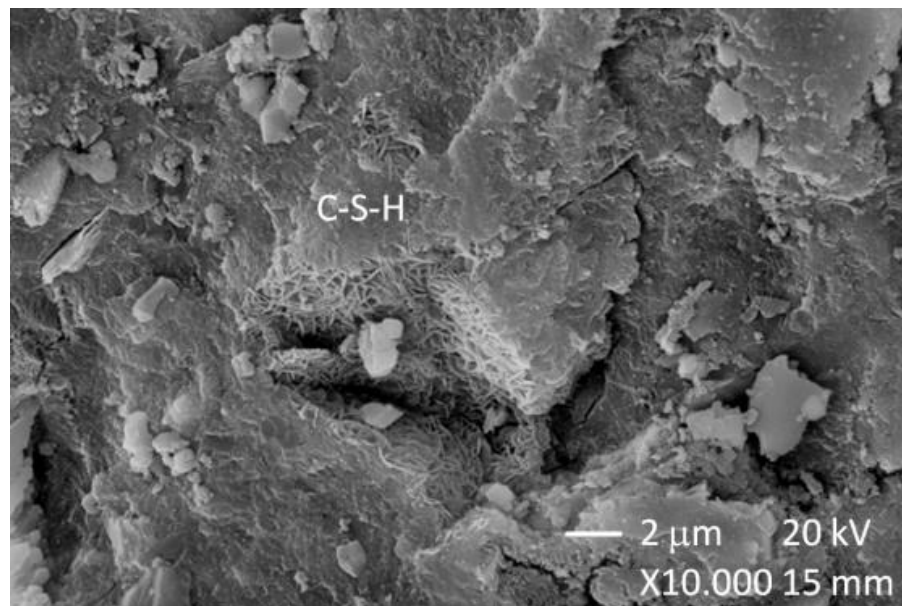
Segundo Freitas Jr. (2008), as estruturas de C-S-H são unidas através das forças de van der Waals, possuem resistência mecânica elevada e são quimicamente estáveis. É importante salientar que a morfologia dos cristais de C-S-H depende das condições de cura impostas no próprio concreto. As **Figura 2.7** e **2.8** ilustram a formação do CSH na pasta cimentícia, oriundas do trabalho de Trigo e Liborio (2014).

Figura 2.7 – Morfologia dos cristais de C-S-H



Fonte: Trigo e Liborio (2014)

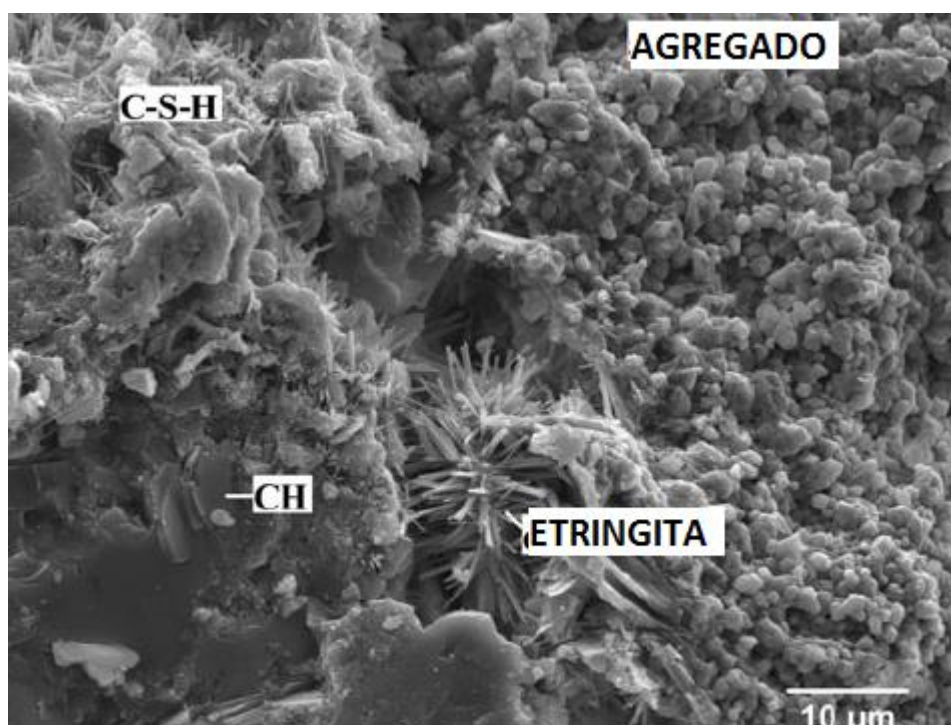
Figura 2.8 – Morfologia dos cristais de C-S-H



Fonte: Trigo e Liborio (2014)

Por fim, a **Figura 2.9** mostra a formação morfológica dos três principais componentes hidratados da pasta cimentícia, que caracterizam a fase chamada de matriz, como conceituado acima neste tópico.

Figura 2.9 – Morfologia do C-S-H, etringita e CH



Fonte: Trigo e Liborio (2014)

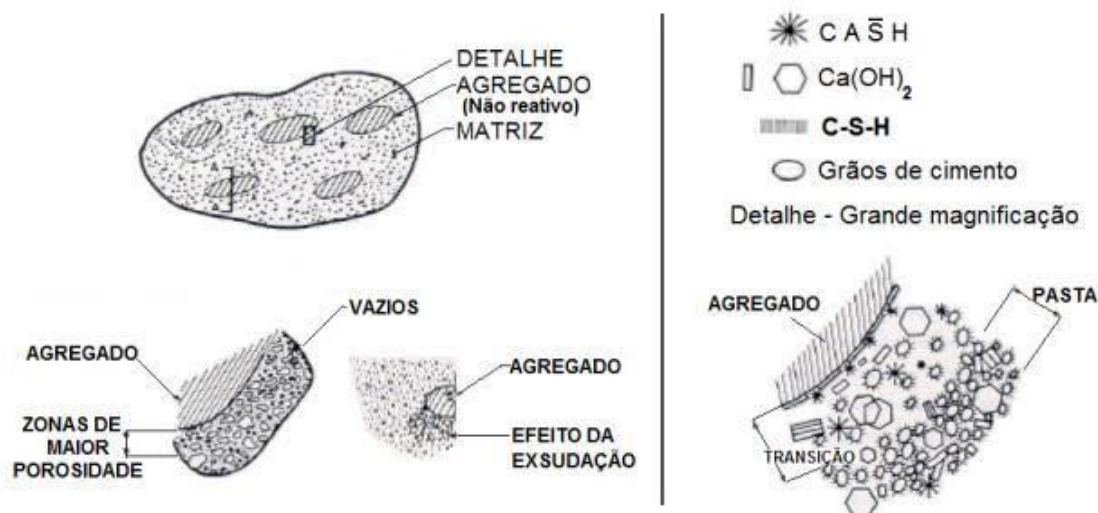
2.1.2.2 Fase zona de transição

A interface definida entre pasta cimentícia e agregado é conhecida por zona de transição (ZT), segundo Mehta (2014), a zona de transição é o elo mais fraco da corrente do mesmo modo que a fase limite de resistência dos concretos.

Os primeiros estudos realizados à zona de transição, região entre a pasta e o agregado foram realizados por Farran (1956). O autor observou características distintas nesta região em vista da diferente microestrutura apresentada em relação à matriz (GENGIYNG, 2001).

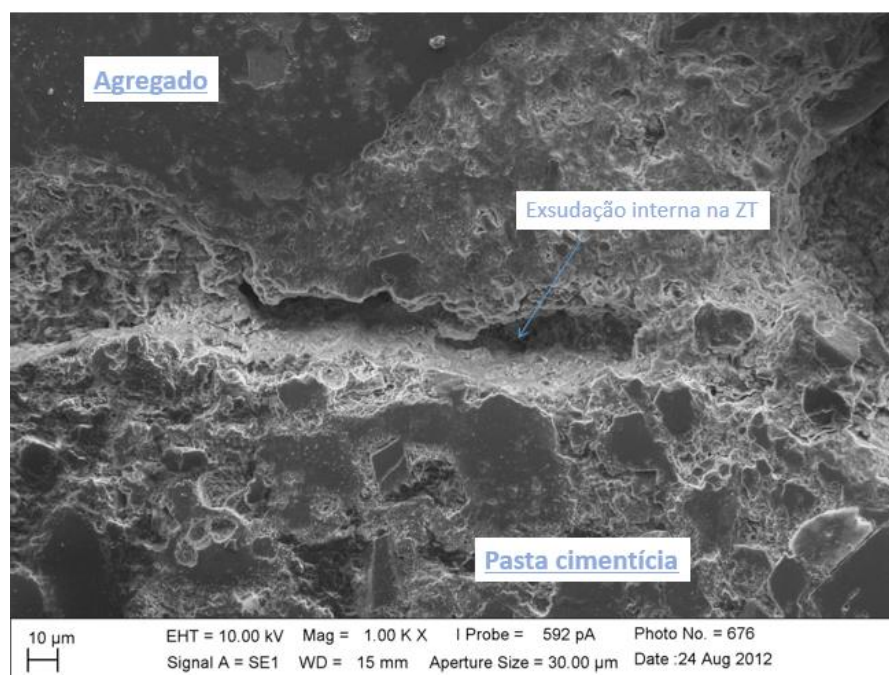
As razões mais importantes da origem das características da zona de transição são a exsudação interna e a concentração de cristais de etringita e de hidróxido de cálcio. A exsudação interna é causada pela migração no sentido vertical do excesso da água de amassamento, formando uma fina película de água sob a superfície inferior dos grãos dos agregados devido ao efeito-parede, principalmente nos graúdos, ilustrado na **Figura 2.10**, aumentando a relação água/aglomerante e reduzindo a resistência mecânica desta região (Mehta e Monteiro, 2014). A **Figura 2.11**, em seguida, ressalta esse fenômeno.

Figura 2.10 – Ilustração da exsudação interna e externa



Fonte: Mehta e Monteiro (2014)

Figura 2.11 – Fenômeno da exsudação interna – zona de transição



Fonte: Teixeira (2016)

De maneira geral, Silva (2000) cita as principais características da zona de transição que difere das outras fases da microestrutura do concreto:

- 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 de clivagem estejam, aproximadamente, perpendiculares à superfície do agregado; e a porosidade da interface é maior do que a da matriz.

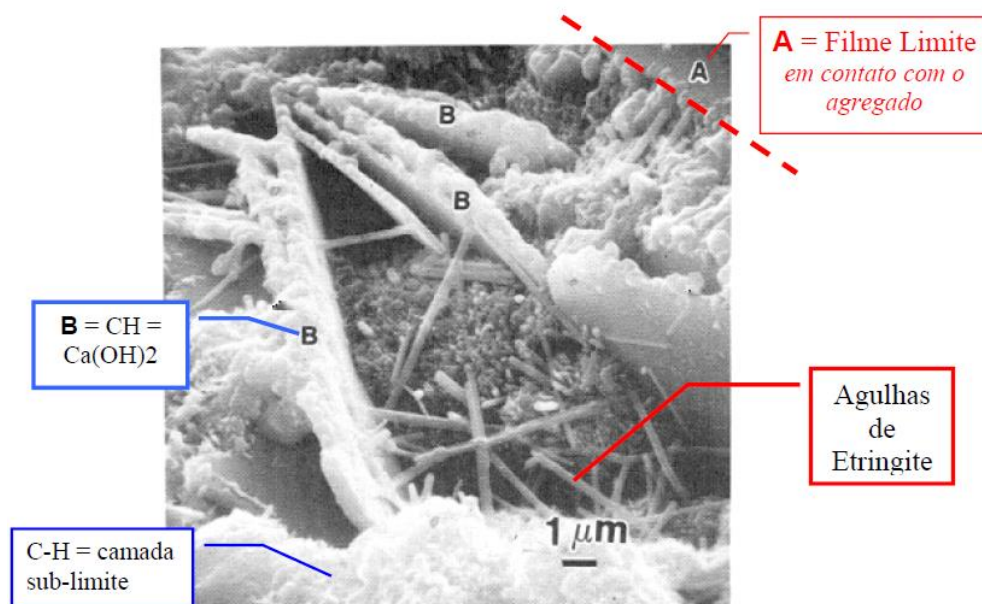
Esta fase, a zona de transição, é caracterizada por ser uma região de maior porosidade em relação ao restante da pasta de cimento e sua espessura varia conforme os componentes da pasta e do agregado, segundo Kaefer (2002).

A zona de transição do concreto, que faz parte da sua microestrutura, segundo Castro (2007), é a região localizada pela interface entre a superfície do agregado e a pasta de cimento. O autor explica que essa região é um ponto de maior fragilidade da matriz, e nela ocorre a formação do efeito parede, que se reflete nas propriedades como a resistência mecânica e a durabilidade do concreto, ou seja, o seu ponto fraco. Quando o concreto é submetido a uma tensão, a região crítica de ruptura é a zona de transição, por ser a região mais frágil.

Silva (2000) explica que 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 e quanto menos cristalinos sejam os produtos de hidratação, ou seja, que tenha uma alta área superficial, uma alta massa molecular e um comprimento de cadeia maior – maior quantidade de C-S-H.

A **Figura 2.12**, apresenta uma microscopia, do trabalho de Diamond (1999), da zona de transição em um concreto convencional, caracterizando a morfologia desta região e disposição dos compostos de hidratação.

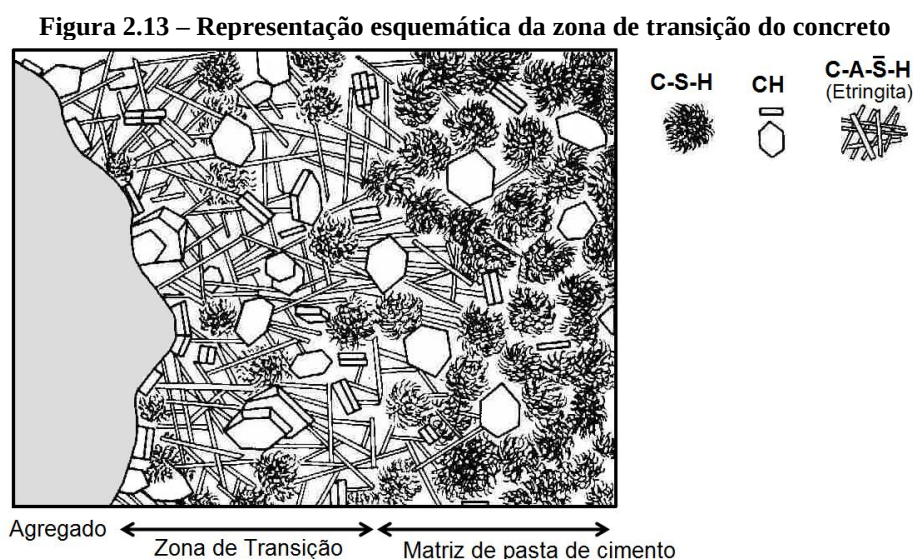
Figura 2.12 – Caracterização morfológica na ZT



Fonte: Adaptado de Diamond (1999)

Diamond explica que essa camada contendo as placas de CH é chamada “sub-limite”, ela é responsável pela maior permeabilidade do concreto (em relação à pasta de cimento) e pela baixa resistência à tração do concreto.

A variação da concentração do composto C-S-H é um ponto interessante nos estudos que abordam a interação química do agregado com a pasta na zona de transição, na qual, em geral, sua concentração é reduzida, conforme **Figura 2.13**.

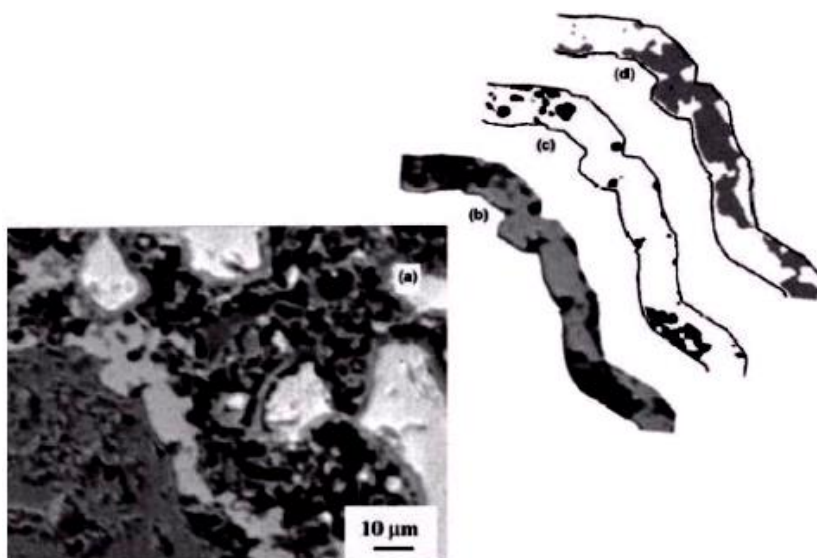


Fonte: Mehta e Monteiro (2014)

É bom ressaltar que a zona de transição não é peculiar apenas em superfícies dos agregados, mas também está presente em outras interfaces em compósitos à base de materiais cimentícios, tais como a região da interface aço-concreto e argamassa-substrato.

As propriedades da zona de transição, **Figura 2.14**, diferem daqueles correspondentes à matriz da pasta mesmo com a presença de elementos iguais. Com o desenvolvimento das técnicas de análise de imagens foi possível observar essa região, cujas características são tão importantes para compreender os fenômenos que ocorrem na macroestrutura do concreto.

Figura 2.14 – Análise da imagem ao redor do grão de areia: (a) área da imagem, (b) níveis de cinza da zona de transição, (b) (c) e (d) imagem binária segmentada mostrando os poros e o hidróxido de cálcio, respectivamente



Fonte: Diamond et al. (2001)

Vários resultados de investigações da zona de transição como relatam Diamond et al., (2001), Ferreira Júnior (2003), Aïtcin (2000), Rossignolo, et. al. (2017) e Mehta e Monteiro (2014) por análise de imagens têm sido divulgados, e o exame das amostras por MEV tem produzido resultados que comprovam o comportamento do concreto em diversas situações.

A imagem tradicional da ZT em concreto envolve aproximadamente 30-50 µm em torno de cada agregado, cuja porosidade aumentada é medida pela interface agregada. O enriquecimento e orientação do cristal de CH é o principal motivo da interface fraca, pois reflete indiretamente o poro estrutural e seu grau de compactação. Portanto, diferentes ambientes de cura e aditivos minerais afetam fortemente a microestrutura na ZT. (DUAN; SHUI; CHEN; SHEN, 2013)

Estudos realizados por Rossignolo, et. al. (2017), mostram que a espessura da zona de transição entre agregado e a pasta podem ser diminuídas, ou anuladas, com uso de adições pozolânicas no concreto, esse tópico será abordado a diante.

2.2 Adição Mineral

Ainda com a preocupação em relação aos danos ambientais causados pela produção de cimento, a indústria começou a adição de minerais oriundos dos resíduos de processos industriais. Com o passar do tempo, inúmeras adições minerais vêm sendo testadas com o

objetivo de aprimorar as propriedades específicas do concreto, a redução da permeabilidade, bem como a redução dos custos de produção, uma vez que seja tecnicamente viável (NEVILLE; BROOKS, 2013).

Ainda, de acordo com Raisdorfer (2015), as adições minerais modificam as propriedades do material cimentício, reduzindo o calor de hidratação, sendo mais resistente ao ingresso de água, refinando a estrutura de poros fazendo com que o concreto seja mais resistente aos cloretos.

Observa-se ainda que, com a adição de minerais, a aplicação do concreto torna-se mais sustentável, pois evita o descarte irregular de substâncias residuais de outro processo industrial minimizando a quantidade de extração mineral na fabricação do cimento. Assim, com a utilização de pozolana e/ou fíler a tendência é a redução do volume de clínquer para formação do concreto. Desse modo, com o uso desses materiais o custo pode diminuir em até 5%, o consumo de energia reduz para 58% e a emissão de CO₂ fica em 81% (ISAIA; GASTALDINI, 2004).

O Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2013) emitiu um relatório indicativo de que, cerca de 62% do total de 66,4 milhões de toneladas da produção de cimento no Brasil, no ano de 2013, é do tipo CP II, que de acordo com a ABNT NBR 16697:2018, pode existir até 14% de pozolana no subtipo Z (pozolânico), representando, portanto, que este tipo de adição vem sendo inserido tanto para argamassa quanto para concreto, pela indústria cimentícia (RAISDORFER, 2015).

Para Cascudo; Carasek (2011), muito mais que reduzir o consumo do cimento, as adições minerais fazem com que as substâncias no interior do concreto tenham dificuldade no transporte, pois o refinamento de poros propicia a isso, ocasionando a longevidade da estrutura o que reduz, também, nos custos com manutenção.

Todavia, algumas adições podem resultar num efeito de redução da durabilidade pelo consumo da reserva alcalina, mesmo que haja o incremento a resistência mecânica. Isso mostra o cuidado que se deve tomar no sentido de proporcionar a melhor combinação de propriedade à estrutura. Desse modo, as adições pozolânicas consomem o hidróxido de cálcio, podendo ocasionar a carbonatação, gerando o comprometimento da vida útil das estruturas em concreto armado (CASCUDO; CARASEK, 2011).

Segundo Moraes (2001), para discussão de adições ao cimento é importante conhecer de forma elementar sobre o efeito fíler (físico) e o efeito pozolânico (químico):

- o efeito fíler é caracterizado pela existência de minúsculas partículas oriundas das adições, de modo que, em quantidades ideais refinam a estrutura

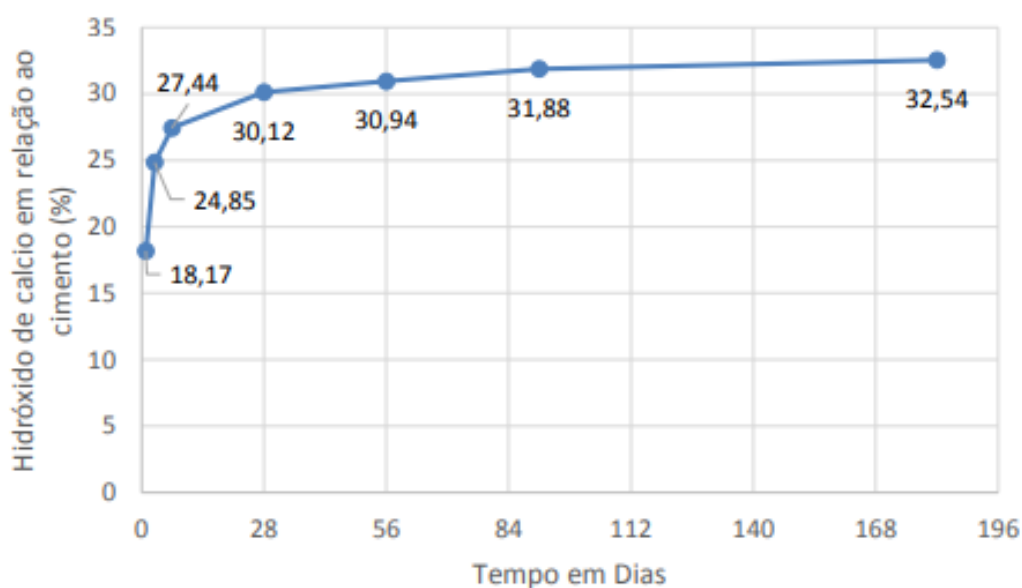
porosa, gerando uma redução da quantidade e dimensão de poros que pode ocupar alguns vazios formando um compósito de cimento Portland mais compacto;

- o efeito pozolânico, segundo a norma ABNT NBR 12.653 (2012), é caracterizado pela presença de “materiais silicosos ou silicoaluminosos que, sozinhos possuem pouca ou nenhuma propriedade ligante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades ligantes”.

Observando essas definições, percebe-se que o resultado da interação do material pozolânico com o hidróxido de cálcio num meio aquoso, são os compostos hidratados similares ao do cimento Portland. Entretanto, a diferença existente entre eles é que o cimento Portland puro libera, como ‘subproduto’, o hidróxido de cálcio, e a atividade pozolânica utiliza desse ‘subproduto’ (hidróxido de cálcio) para criação de cristais mais resistentes (HOPPE FILHO, 2008).

De acordo com Hoppe Filho, 2008, existe um entendimento de que a reserva alcalina dos concretos tem em sua composição o hidróxido de cálcio gerado pela reação química de hidratação na fase silicato do cimento Portland. Para tal afirmação, a **Figura 2.15** representa que o hidróxido de cálcio tende a estabilizar aproximadamente 32% em relação à massa de cimento anidro, gerado quando feita pasta de cimento CP V-ARI com relação água/cimento de 0,45.

Figura 2.15 – Quantidade de hidróxido de cálcio liberado, na base de não voláteis, pelo cimento CP V - ARI moldado na relação água/cimento = 0,45



Fonte: Adaptado de Hoppe Filho (2008)

Contudo, diante do exposto acima, nota-se que as adições minerais têm a capacidade de ser utilizadas sob diversas formas e funções, entretanto é preciso perceber que esses materiais não alteram unicamente a característica do concreto, mas diversas, que podem trazer benefícios ou prejuízos, a depender das aplicações (RAISDORFER, 2015).

2.2.1 Metacaulim

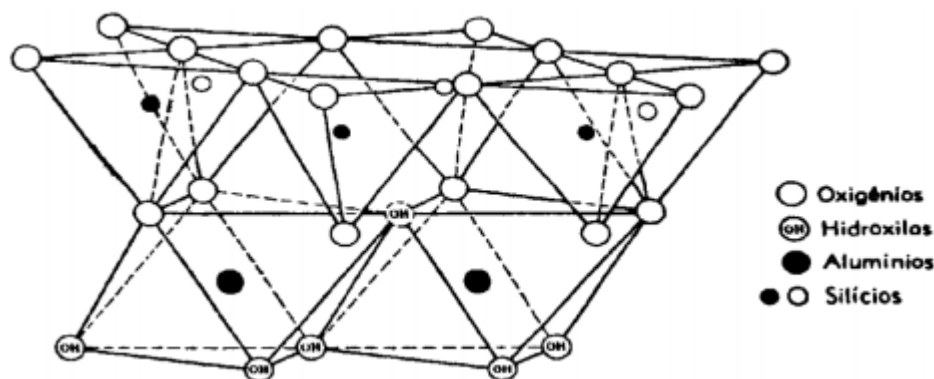
O metacaulim, que pode ser entendido como sendo uma pozolana gerada através da calcinação de argilas cauliníticas à aproximadamente 600°C, e que apresenta uma faixa de otimização entre 700°C e 900°C (SOUZA SANTOS, 1998 apud REZENDE, 2013). No processo, a ativação térmica desencadeia a perda de hidroxilas da estrutura cristalina, deixando-a amorfa e ativa quimicamente como causa à fraqueza e instabilidade das ligações, o que facilita a reação com o hidróxido de cálcio livre do cimento hidratado. A nucleação da mulita ocorre a partir de 980°C, quase que inativa e fracamente cristalizada (LUZ *et al.*, 2008).

Segundo Kirchheim *et al* (2011) o metacaulim pode ser produzido sob duas maneiras diferentes, desde que seja feita calcinação do material para atribuir pozolanicidade ao mesmo:

- a) pela reutilização dos rejeitos da indústria de papel;
- b) a partir de argilas cauliníticas (mais comum).

O metacaulim pode ser classificado como um material sílicoaluminoso, normalmente oriundo da calcinação de argilas cauliníticas entre 600 e 900°C. Sabe-se que os cristais de argila cauliníticas são compostos por camadas tetraédricas de silicato (SiO_4) e uma camada octaédrica de gipsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), no qual as unidades fazem ligação pelos átomos de oxigênio, conforme **Figura 2.16**.

Figura 2.16 - Estrutura cristalina da argila caulinítica



Fonte: Sousa (2003)

Segundo Medina (2011), não são identificadas atividades pozolânicas nas argilas, no entanto, quando levadas a altas temperaturas liberam os íons hidroxila de sua estrutura cristalina, formando um novo arranjo atômico, gerando um componente amorfo e instável quimicamente, conhecido por metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), sendo este material responsável pela atividade pozolânica. Todavia, Kirchheim *et al* (2011) afirma que, pode haver a formação de cristalinos estáveis uma vez que aquecidos a temperaturas maiores que 900°C .

Medina (2011) ainda vem descrever que o metacaulim pode apresentar variações em sua coloração, a depender da presença do óxido de ferro.

Para Cassagnabère *et al.* (2010) e Siddique; Klaus (2009), o metacaulim gerado das argilas cauliníticas com baixa razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (0,36 a 0,71) destaca o produto final semelhante nos quesitos à resistência à compressão e retardamento do tempo de pega, se utilizados em substituição parcial ao cimento em concretos. Nos estudos, identificaram seguimentos maiores que os corpos de prova, sem metacaulim, contudo, menores aos identificados para metacaulins conseguidos através de caulins de alta pureza ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,95$). Segundo Rezende (2013, p. 37, grifo nosso) “o ideal é que se obtenha um material com reatividade suficiente que justifique o processamento, sendo sugerido por alguns autores que o metacaulim seja classificado em alta, média e baixa reatividade”.

Observa-se que o uso do metacaulim não é exclusivo no concreto, este possui aplicações na fabricação de materiais refratários, papel e celulose, cerâmicas e louças, entre outros, sendo que em cada tipo de aplicação há diferentes exigências físicas e químicas (ROCHA, 2005). Na aplicação com o cimento Portland ele deve possuir uma boa reatividade, por isso é chamado de metacaulim de alta reatividade (MCAR).

De acordo com Rezende (2013), a NBR 15894-1 (ABNT, 2010) especifica os

requisitos físicos e químicos do metacaulim de alta reatividade e estão demonstrados na **Tabela 2.1** a seguir:

Tabela 2.1 - Requisitos físicos e químicos do metacaulim

Componente	Unidade	Limite
SiO ₂	%	≥ 44,0 e ≤ 65,0
Al ₂ O ₃	%	≥ 32,0 e ≤ 46,0
CaO +MgO	%	≤ 1,5
SO ₃	%	≤ 1,0
Na ₂ O	%	≤ 0,5
Equivalente alcalino em Na ₂ O	%	≤ 1,5
Umidade	%	≤ 2,0
Perda ao fogo	%	≤ 4,0
Retido na peneira ABNT 325	%	≤ 10,0
Índice de desempenho com cimento aos 7 dias	%	≥ 105
Índice de atividade pozolânica Chapelle (opcional)	MgCa(OH) ₂ / g _{material}	≥ 750
Área específica B.E.T. (opcional)	m ² .g ⁻¹	≥ 15

Fonte: Rezende (2013)

2.2.2 Efeitos nas propriedades do concreto

De acordo com Ferreira (2017), a reatividade do metacaulim é influenciada diretamente pela sua finura, ou seja, sua superfície específica. Assim quanto maior for sua superfície específica maior será o teor de hidróxido de cálcio consumido na reação e maior será a reatividade e em consequência qualidade do concreto. Portanto, o metacaulim vem sendo estudado e adotado em muitos países, por sua vez, no Brasil há uma norma que entrou em vigor em novembro de 2010, que versa suas propriedades para usos com cimento Portland, a ABNT NBR 15894, partes 1, 2 e 3.

Alguns fatores podem influir diretamente no desempenho do concreto como material pozolânico. O tempo de cura, teor de substituição, o processamento do metacaulim e sua natureza, bem como o tipo de cimento utilizado fazem parte destes fatores. Evidentemente que, os teores de substituição necessitarão do índice de pozolanicidade do metacaulim, isto é, do nível de reatividade, assim como do tipo de cimento utilizado e seu grau de hidratação, uma vez que necessitará da quantidade de CH liberado (SIDDIQUE E KLAUS, 2009). Importante destacar que Cabrera (2001), não descreve um valor exato, mas constatou que adições de 15% de metacaulim de alta reatividade, com área específica BET de 15 m²/g, podem absorver todo o CH acessível em concretos.

Seguindo o entendimento de Cassagnabère *et al.* (2010) e Siddique e Klaus (2009), com o uso do metacaulim nos concretos, gera-se refinamento da estrutura porosa, fazendo

com que haja um aumento na resistência à flexão e compressão, diminuindo significativamente os efeitos da reação álcali-agregado e do potencial de eflorescência, resultando numa maior durabilidade.

É preciso ter o entendimento de que as partículas exageradamente finas do metacaulim operam como pontos de nucleação para composição do hidróxido de cálcio e em seguida, reagem com o produto da hidratação do cimento. Contudo, é de um valor incomensurável a etapa de micronização no processamento do metacaulim. A atividade pozolânica máxima acontece entre 7 e 14 dias, independente do teor de substituição. (BARATA; ANGÉLICA, 2012).

De acordo com Siddique e Klaus (2009) a utilização do metacaulim em teores variados de 10% e 15% de substituição ao cimento nos de concretos podem ser controladores da expansão gerada pela reação álcali-sílica. Os autores, em seus estudos por mais de dois anos, acompanhando a evolução da reação em corpos de prova, verificaram que o concreto com metacaulim teve expansão 97% menor que a observada em concretos de referência, sem distinção do ambiente de cura.

Outros autores como Oliveira *et al.* (2006), Rossignolo; Oliveira (2006), observaram por meio da avaliação da velocidade de propagação de onda ultrassônica, o progresso da estrutura porosa em argamassas com diferentes teores da substituição do cimento por metacaulim (10%, 20%, 30% e 40%). Foi identificado pelos estudos que o aumento do teor de substituição gerou um aumento na resistência à compressão e fez com que houvesse uma redução na velocidade de propagação, evidenciando a alteração na estrutura porosa, tornando-a mais densa.

As modificações ocasionadas pela substituição de 10% da massa de cimento pelo metacaulim na composição do concreto leve estrutural, foram estudadas pelos autores, quando estes pretendiam avaliar as resistências à compressão simples e à tração por compressão diametral, assim como a absorção de água por imersão, aos 28 dias de cura. Por fim, o estudo revelou que as propriedades avaliadas resultaram em valores até 10% melhores do que os concretos de referência, sem adição (ROSSIGNOLO; OLIVEIRA, 2006).

Os estudos de Dinakar; Pradosh; Sahoo, e Sriram (2013), concluíram que a utilização do metacaulim como substituto parcial do cimento faz com que haja diminuição da densidade plástica das misturas, além de criar o um concreto mais resistente e de alto desempenho e resistências à compressão superior à 100MPa, quando relacionados a uma baixa relação água/aglomerante de 0,3, melhor entendido na **Tabela 2.2** de proporção de mistura.

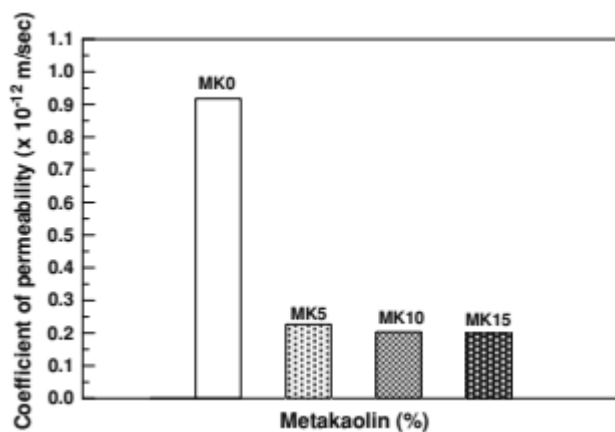
Tabela 2.2 - Detalhes das proporções das misturas em kg/m³

Constituent	MK0	MK5	MK10	MK15
Cement	533.33	506.67	480.0	453.33
Water	160	160	160	160
Fine aggregate	677	666	655	645
20 mm	602	593	583	574
12.5 mm	599	589	580	570
Metakaolin	0	26.67	53.33	80.0
S-P	2.13	2.93	3.47	4.26
Slump (mm)	130	110	110	100
Plastic density	2,520	2,477	2,446	2,421

Fonte: Dinakar et al. (2013)

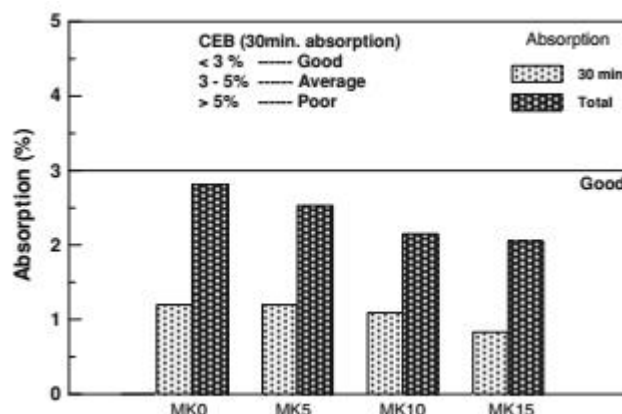
No quesito de durabilidade, foi constatado que à medida que a porcentagem de substituição aumenta, há a redução da permeabilidade, absorção e permeabilidade de cloretos, sendo esse efeito atribuído ao preenchimento das partículas de metacaulim que reduz substancialmente a permeabilidade ou porosidade do concreto (DINAKAR; PRADOSH; SAHOO; SRIRAM, 2013). Essa afirmação pode ser observada na **Figura 2.17** e **Figura 2.18**.

Figura 2.17 - Características da permeabilidade do concreto de metacaulim



Fonte: Dinakar et al. (2013)

Figura 2.18 - Características da absorção do concreto de metacaulim



Fonte: Dinakar et al. (2013)

Ainda, Cassagnabère *et al.* (2010) realizou um estudo para o uso do metacaulim em concreto seco, utilizando ensaios em laboratório e validando os resultados por meio de ensaios em escala natural feitos numa indústria de pré-moldados. Concluíram que a utilização do metacaulim em teores de 25% da massa do cimento não modificou a resistência dos concretos, podendo ser usado para reduzir o consumo do cimento.

Estudos também mostram uma grande melhoria no desempenho do concreto à penetração de cloretos, com uso de metacaulim nas misturas, qualquer que seja o tipo de cimento. (FERREIRA; CASTRO-GOMES; COSTA; MALHEIRO, 2016)

As informações contidas nos estudos de Ferreira; Castro-Gomes; Costa; Malheiro (2016), retratam que, o uso de metacaulim em misturas de concreto com cimento de cinzas volantes melhora as propriedades em idade precoce do concreto, neutralizando a reação tardia das cinzas volantes.

Nos estudos de Barbuhiya; Chow; Memon (2015), verificaram-se que a resistência à compressão do concreto aumenta com um aumento do teor de metacaulim em até 10% do teor de cimento em massa. Também observaram que a incorporação de metacaulim diminui a capacidade de absorção do concreto apenas na menor proporção água-aglutinante. A profundidade de carbonatação do concreto metacaulim permaneceu quase o mesmo que o do concreto de controle até um nível de substituição 10%. No entanto, a profundidade da carbonatação aumentou para a substituição de 15%.

As medidas de resistência à compressão e resistividade elétrica refletem a melhoria benéfica no poro estrutura como resultado da reação entre metacaulim e o hidróxido de cálcio da hidratação do cimento. A melhoria contínua da resistividade elétrica com o tempo também é observada, especialmente para níveis mais altos de reposição de metacaulim e

para concretos com menores relações água / ligante. (FERREIRA; CASTRO-GOMES; COSTA; MALHEIRO, 2016)

2.2.3 Influência na microestrutura

A reposição de metacaulim (até 20%) melhora a microestrutura do concreto, quando Portland é usado. Os resultados do PIM mostram um ligeiro aumento na porosidade total. No entanto, uma mudança para tamanhos de poros menores é claramente visível. (FERREIRA; CASTRO-GOMES; COSTA; MALHEIRO, 2016)

Ainda de acordo com os estudos, a incorporação de metacaulim na pasta de cimento transforma portlandita em C-S-H por meio de reação pozolânica. Há uma redução distinta na porosidade com a incorporação de metacaulim na pasta de cimento. Metacaulim não altera os valores médios da dureza e módulo de nenhuma das fases do gel C-S-H, no entanto, modifica suas proporções relativas. (BARBUHIYA; CHOW; MEMON, 2015)

Existe um ganho considerável de resistências mecânicas nos concretos que contém metacaulim, que são nos primeiros dias - entre o terceiro e sétimo dia - com algum acréscimo por volta do 28º dia. Esta adição de MK no concreto reduz a porosidade na Zona de Transição entre a matriz e o agregado no concreto ainda fresco, correspondendo à uma forte zona de transição (VIEIRA, 2003).

Observando ainda sob a ótica dos benefícios e vantagens proporcionadas na microestrutura, destacam-se o estudos de Silva; Liborio (2003), pelo qual se deteram em analisar os efeitos da adição de MK na extensão da ZT, onde perceberam que a alta relação água/cimento na região de interface gerou um alto número de vazios, fazendo com que reduzisse de sobremaneira a extensão da aderência, de modo que a adição de MK permitisse uma significativa melhora na redução desses vazios.

Considerando os estudos de Duan; Shui; Chen; Shen (2013), observa-se os efeitos das misturas minerais na microdureza da ITZ, e aos 3 dias, a microdureza da ITZ varia de acordo com o tipo de mistura mineral e os valores estão em torno de 40 a 80 MPa, fazendo com que a microdureza aumente com a adição de metacaulim e a largura diminua.

A mesma tendência também pode ser obtida aos 7 dias e em estágios posteriores, como 28 dias e 180 dias. Com o adição de metacaulim, a microdureza da ITZ aumenta gradualmente e a microdureza nos dias posteriores é maior do que isso nos primeiros dias.

(DUAN; SHUI; CHEN; SHEN, 2013).

Os resultados destes estudos mostraram que, com a adição de MK, a ZT torna-se mais densa, a estrutura de poros no concreto é otimizada e o tamanho dos poros distribuição é mais razoável. As misturas minerais melhorar a microestrutura, e o efeito está na sequência: metacaulina> sílica ativa> escória. (DUAN; SHUI; CHEN; SHEN, 2013)

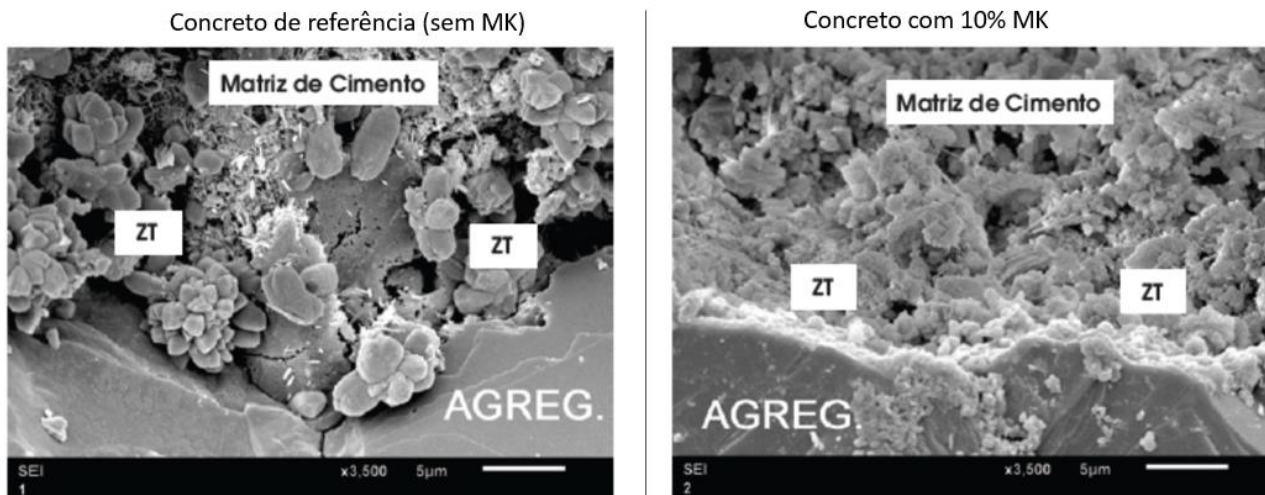
Observou-se que as misturas minerais podem melhorar a microestrutura, bem como a força compressiva. Concreto com maior proporção de finos porosidade, distribuição razoável do tamanho dos poros, maior ZT microdureza e a micromorfologia mais densa têm uma resistência à compressão correspondentemente maior. Ainda detectou-se que as misturas minerais melhoram a microestrutura, principalmente os resultados de micro enchimento agregado e efeito pozolânico, onde as partículas finas preenchem as lacunas entre partículas de cimento, produtos da hidratação, matrizes e agregados, para que a estrutura dos poros se torne mais denso e ZT. A conexão entre matriz e agregado também é aprimorado. Além disso o MK reage com hidróxido de cálcio devido a uma reação pozolânica, produzindo, portanto, silicato de cálcio hidratado e hidratado de aluminossilicato de cálcio. (DUAN; SHUI; CHEN; SHEN, 2013)

A incorporação de 10% de aditivos minerais como material de reposição, resultou em uma redução de cristais em forma de agulha de etringita, e a formação de hidratado de silicato de cálcio fibroso e hidratado de aluminossilicato de cálcio, que tornam a matriz mais denso e benéfico para o refinamento dos poros estrutura. (DUAN; SHUI; CHEN; SHEN, 2013)

O estudo de Barbhuiya, S.; Chow, P.; Memon, S. (2015) constataram que incorporação de MK na pasta de cimento transforma portlandita em C-S-H por meio de pozolânico reação. Há uma redução distinta da microporosidade com a incorporação de metacaulim em pasta de cimento e que o MK não altera os valores médios da dureza e módulo de qualquer uma das fases do gel C-S-H, no entanto, modifica suas proporções relativas.

Esse fenômeno é constatado pelo trabalho de Figueiredo, et. al. (2014), em que demonstra a densificação da ZT em concretos preparados com 10% de MK, conforme ilustrado na **Figura 2.19**.

Figura 2.19 – Influência do MK na ZT de concretos



Fonte: Adaptado de Figueiredo et al. (2014)

2.3 Nanoindentação

O teste de indentação instrumentada, também conhecida por indentação de profundidade, é uma forma de obter-se as características mecânicas de um dado material. Ao longo da última década, a nanoindentação foi desenvolvida para caracterizar mecanicamente filmes finos, revestimentos e camadas de superfície.

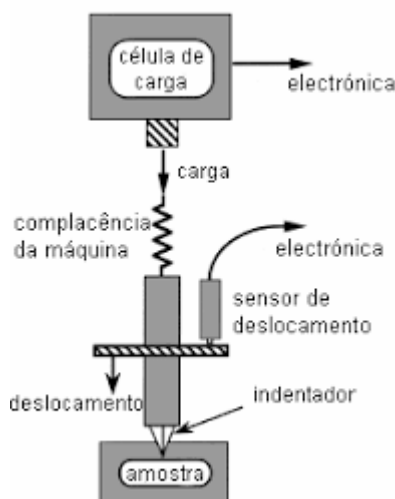
Entendendo que o indentador do aparelho pode ser posicionado para dentro do material à uma distância pequena, ocasionará a capacidade de mapear a distribuição espacial das propriedades mecânicas da superfície sob boa resolução. Assim, dependendo da profundidade de indentação, há possibilidade de analisar mecanicamente em escalas menores, e quando a profundidade de indentação é de ordem de nanômetros, denomina-se a técnica nanoindentação (SOUZA, 2011).

2.3.1 Definições da técnica

De acordo com Hay; Pharr (2000), o indentador precisa ter as propriedades mecânicas conhecidas, assim como a geometria bem definida, podendo ter forma piramidal, esférico, cônico ou canto de cubo (*cube-corner*). Ainda, o autor afirma que o equipamento comumente utilizado num ensaio de nanoindentação deve possuir três componentes básicos, como mostra na **Figura 2.20**, abaixo: o *indentador* de geometria específica; *atuador* para

transferência da força; o sensor para calcular os deslocamentos do indentador.

Figura 2.20 - Esquema do equipamento utilizado no ensaio de nanoindentação



Fonte: Adaptado de Hay; Pharr (2000)

Segundo Pelisser; Gleize; Michel, (2001), a técnica da nanoindentação consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração. A carga máxima é mantida constante por alguns segundos e, então, retirada. O tempo, em segundos, é controlado em três estágios: no carregamento, em carga máxima e no descarregamento. Os dados produzidos são colocados num diagrama carga-deslocamento (P-h), o qual descreve uma curva denominada carga-descarga. O processo de análise das medidas, ou seja, da curva P-h, permite caracterizar as amostras, obtendo resultados de módulo de elasticidade (E) e dureza (H).

A dureza H é definida como a pressão média que o material suporta sob carregamento, e é calculada por Oliver e Pharr (1992), como segue Equação 1.

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A(h_c)} \quad (1)$$

Onde $P_{m\acute{a}x}$ é a carga máxima aplicada e $A(h_c)$ é a projeção da área de contato entre a ponta indentadora e a amostra. O módulo de elasticidade reduzido E_r do conjunto penetrador-amostra pode ser determinado a partir da inclinação da curva de

descarregamento, sendo calculado por Oliver e Pharr (1992) através da Equação 2.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S_{\max}}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (2)$$

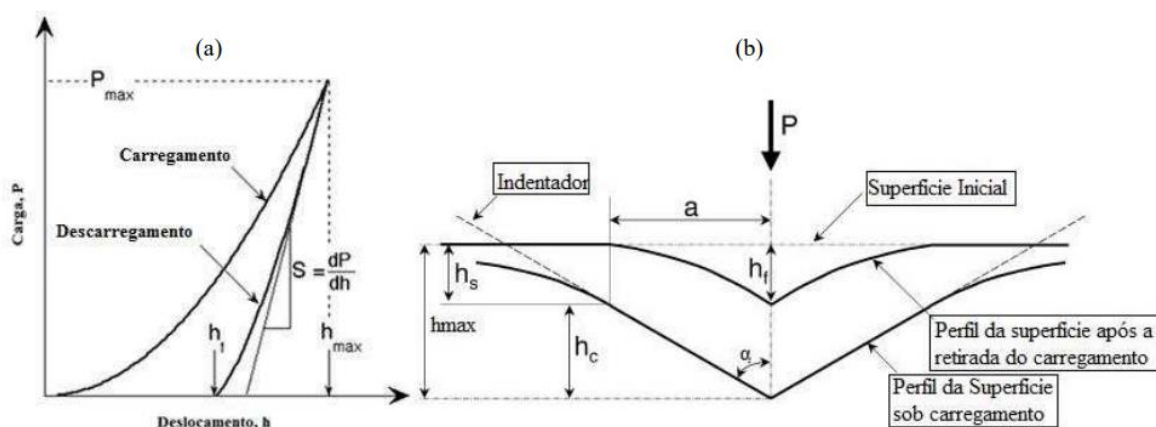
Onde $S_{\max} = (dP/dh)$ é a rigidez obtida experimentalmente a partir da parte superior da curva de descarregamento, ou seja, a partir da carga máxima, do início da curva de descarregamento e até 1/3 da curva de descarregamento, $A(h_c)$ é a área de contato projetada no plano horizontal e β é um fator constante de correção da geometria do indentador. O módulo de elasticidade reduzido considera os efeitos de indentadores não rígidos e está relacionado com o módulo de elasticidade do material e do indentador. Desta maneira, o módulo de elasticidade E do material é determinado pela Equação 3.

$$E = \frac{1 - \nu^2}{\left(\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)} \quad (3)$$

Onde E_r é dado pela equação (2), E e ν são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do indentador e E e ν são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do material. As propriedades mecânicas dureza e módulo de elasticidade nas regiões de micro e nano análise foram obtidas conforme recomendado pela ISO/DIS 14577. (FISCHER-CRIPPS, 2004)

Entendendo que o ensaio de nanoindentação ocorre no carregamento e no descarregamento, pode-se dizer que, durante o carregamento são aplicados incrementos de força em taxa constante no indentador, que, comunicando-se à superfície plana a ser indentada, gera uma deformação elastoplástica no material localizado abaixo do indentador, uma vez que há a deformação elasticamente do material mais distante (SOUZA, 2011). A força e deslocamento do indentador são armazenadas a cada incremento, enquanto no descarregamento, a parte elástica da deformação é recuperada, como observado na **Figura 2.21** (CONSTANTINIDES; ULM, 2005).

Figura 2.21 – a) Curva $P-h$ típica; b) detalhamento da indentação



Fonte: Adaptado de Hay; Pharr (2000)

Em definição, a indentação utiliza de um atuador de alta resolução forçando um indentador numa superfície de ensaio e um sensor de alta resolução, com o a finalidade de calcular a penetração resultante de forma contínua. Com isso, esta técnica apresenta uma grande vantagem dentre as demais uma vez que a área de contato sob a carga pode ser obtida por meio das constantes de carga-deslocamento de dados, ou seja, não há necessidade da impressão de dureza residual estar diretamente digitalizada, o que facilita a medição da propriedade numa escala abaixo do micrometro (SOUZA, 2011).

De acordo com Nascimento (1998), pode-se observar que os resultados gerados de carga aplicada X deslocamento, são análogos aos ensaios de compressão, no entanto, a diferença da nanoindentação para os outros métodos convencionais, também está ligado com a geometria de contato entre o sistema indentador e a amostra.

Sendo assim, conclui-se que com técnica da nanoindentação, trona-se capaz de medir com maior frequência duas propriedades mecânicas, que é o módulo de elasticidade E e a dureza H .

Considerando Pharr (1992), um ensaio de nanoindentação se configura na aplicação de uma carga de aumento progressivo que pressiona o indentador na superfície do material. Com isso, são confirmadas informações não apenas da dureza, como do módulo de Young (E), com a análise da curva carga-deslocamento, conforme já ilustrada na **Figura 2.21**.

Segundo Bueno, (2005), a nanoindentação proporciona as propriedades mecânicas através de medidas de força, deslocamento e tempo. O mesmo autor afirma que, os dados obtidos de carga-deslocamento, são equivalentes e contém muitas das mesmas informações que são geradas em testes convencionais de compressão, desse modo, o que difere com maior ênfase é geometria do contato entre o sistema de carga e amostra.

2.3.2 Aplicação em materiais cimentícios

Para Ulm, et al (2010), a técnica de nanoindentação que foi, originalmente, desenvolvida para ser utilizada em materiais homogêneos, metálicos e cerâmicos, vem sendo amplamente inserido para análise de compostos cimentícios, utilizada desde o clínquer, compostos do cimento hidratado, argamassas e concretos, que são compostos extremamente heterogêneos e que variam do nível nano para macro. Entretanto, a nanoindentação nesses materiais à base de cimento repercute em dificuldades por sua heterogeneidade, fazendo com que sejam necessários dezenas de indentações numa única amostra para uma análise estatística confiável, com uma escolha adequada da profundidade da indentação para garantir as propriedades correspondentes ao ensaio. (MILLER, et al. 2008; WILBERT, et al, 2017).

Ainda de acordo com Miller et al. (2008), a técnica de nanoindentação de malha foi comprovada para fornecer informações quantitativas e úteis sobre o comportamento mecânico de pastas de cimento em nanoescala.

Observa-se que, o desafio na aplicação da nanoindentação em pastas de cimento, no entanto, é o desenvolvimento de uma técnica de preparação de superfície que minimiza a perturbação da amostra e a rugosidade da superfície. Um desafio adicional é entender o quão áspera uma superfície pode afetar os resultados da nanoindentação. (MILLER et al, 2008)

Alguns trabalhos já realizados, a exemplo de Ulm (2004; 2007) e Silva; Nemecek; Stemberk (2014), conseguiram aferir as propriedades dos compostos hidratados demonstrando a existência de dois compostos de C-S-H que se diferenciam estruturalmente entre si pela densidade (alta e baixa), mas assemelham-se na composição. Segundo Jennings, et al (2007) os módulos de elasticidade dos tipos de C-S-H de pasta de cimento correspondem aos valores de, 18 GPa, para baixa densidade, e de 31 GPa para alta densidade.

Também, algumas pesquisas foram desenvolvidas para avaliar os compostos do clínquer e seus respectivos valores de E (módulo de elasticidade), como pode-se observar na **Tabela 2.3** abaixo:

Tabela 2.3 - Resultado de nanoindentações nos compostos do clínquer

Autor	Propriedade	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Velez et al. (2001)	E (GPa)	135±7	130±20	145±10	125±25
Souza (2007)	E (GPa)	127±6	130±11	137±4	143±5

Fonte: Wilbert (2015)

Autores que trabalham com a técnica da nanoindentação em materiais cimentícios têm apresentados valores de referências de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) do principal composto hidratado do compósito, o C-S-H em suas derivações morfológica, a **Tabela 2.4** elenca os valores de referência:

Tabela 2.4 - Resultado de nanoindentações nos compostos do clínquer

Referência	Ca/Si	Módulo de elasticidade – <i>E</i> (GPa)	Dureza – <i>H</i> (GPa)	Densidade – ρ (kg/m ³)	Porosidade – <i>P</i> (%)
Acker (2001)	< 1	C-S-H LD: 20	C-S-H LD: 0,8	-	-
	> 1	C-S-H HD: 31,6	C-S-H HD: 0,9	-	-
Constantinides e Ulm (2003)	-	C-S-H LD: 21,7	C-S-H LD: 0,8	-	-
	-	C-S-H HD: 29,7	C-S-H HD: 1	-	-
Constantinides e Ulm (2007)	-	C-S-H LD: 18,2	C-S-H LD: 0,45	-	-
	-	C-S-H HD: 29,1	C-S-H HD: 0,83	-	-
Jennings et al. (2007)	-	C-S-H LD: 18,1	-	C-S-H LD: 1700	C-S-H LD: 36
	-	C-S-H HD: 31	-	C-S-H HD: 2000	C-S-H HD: 26
Zhu et al. (2007)	-	C-S-H LD: 23,4	C-S-H LD: 0,73	-	-
	-	C-S-H HD: 31,4	C-S-H HD: 1,27	-	-
Mondal et al. (2007, 2008)*	-	C-S-H LS: 22,89	C-S-H LS: 0,93	-	-
	-	C-S-H MS: 31,16	C-S-H MS: 1,22	-	-
	-	C-S-H HS: 41,45	C-S-H HS: 1,75	-	-

Fonte: Pelisser et al. (2009)

Para o Wilbert et al. (2017), em seus estudos, identificaram que a utilização da nanoindentação buscou preencher uma lacuna existente na avaliação das propriedades de porosimetria entre o nível microestrutural das propriedades macroestruturais das argamassas a partir da avaliação dos módulos de elasticidade nas regiões de interface e vizinhanças, visto a dificuldade de avaliação das propriedades das regiões de interface pasta- agregado.

Ainda de acordo com os estudos do mesmo autor, constatou-se que as propriedades macroestruturais elucidaram a influência das adições minerais nas argamassas e concretos. Assim, quando feito o mapeamento dos valores de módulo de elasticidade dinâmico determinados por nanoindentação, verificou-se que pozolanas altera a região de interface em comparação com uma argamassa sem adição, fazendo-a mais firme e rígida, além de

maior número de compostos com valores de módulo de elasticidade compatível com C-S-H e, tornando-a também com menor quantidade de poros e vazios (WILBERT et al. 2017).

Segundo Xu; Deng; Chi, (2017) relatam que as propriedades mecânicas da pasta de cimento também devem ser analisadas quantitativamente através da análise com base nos resultados dos testes de nanoindentação. Portanto, os valores médios do módulo de elasticidade e dureza das fases na pasta de cimento com diferentes proporções a/c e as frações de volume correspondentes são mostrados na **Tabela 2.5**.

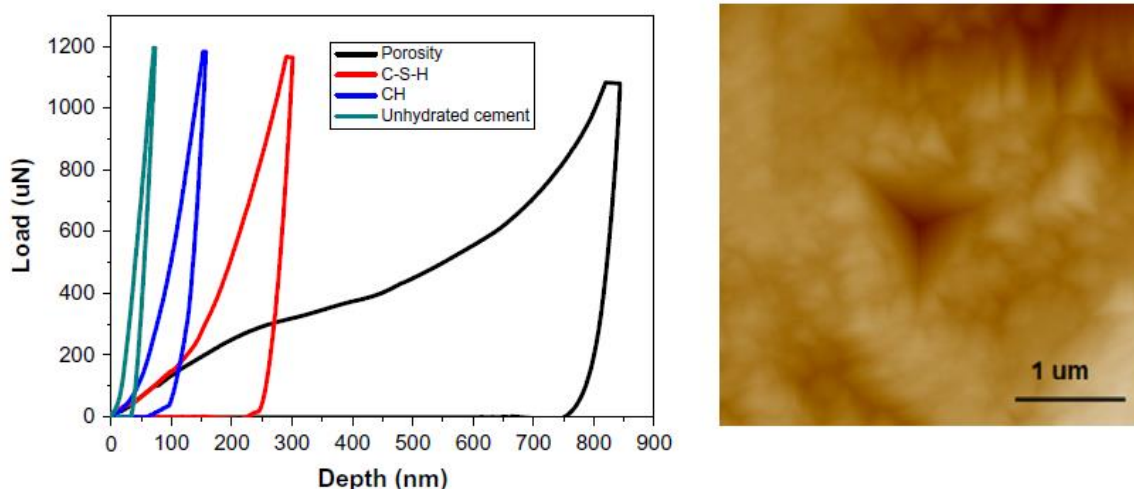
Tabela 2.5 – Resultados de referência dos compostos hidratados

w/c ratio	Phase	<i>E</i>		<i>H</i>	
		μ_j (GPa)	f_j (%)	μ_j (GPa)	f_j (%)
0.35	Porosity	13.65	6.2	–	–
	LD C-S-H	20.67	25.6	0.634	31.2
	HD C-S-H	29.29	30.7	1.25	35.5
	CH/C-S-H	38.67	31.3	1.77	28.3
	Clinker	98.33	6.2	7.98	5.0
0.40	Porosity	13.13	20.5	0.233	24.3
	LD C-S-H	19.70	37.1	0.478	29.1
	HD C-S-H	29.30	22.6	0.891	30.4
	CH/C-S-H	41.24	16.7	1.57	15.0
	Clinker	108.73	3.1	6.02	1.3
0.45	Porosity	13.13	36.7	0.305	40.3
	LD C-S-H	20.23	32.5	0.648	35.7
	HD C-S-H	28.94	15.1	0.972	16.5
	CH/C-S-H	38.46	14.5	1.51	6.7
	Clinker	96.98	1.2	5.20	0.8

Fonte: Adaptado de Xu; Deng; Chi, (2017)

Além dos valores que fornecem referências quantitativas para análises de materiais cimentícios por nanoindentação, as curva p-h possuem comportamentos semelhantes para cada tipo de componente microestrutural da matriz cimentícia, conforme apresentando por Xiao (2013), ilustrado na **Figura 2.22**.

Figura 2.22 – a) Típica curva p-h dos componentes da matriz cimentícia; b) típica indentação no C-S-H



Fonte: Adaptado de Xiao et al. (2013)

Todavia, esta técnica favorece a obtenção de resultados quantitativos, permitindo mais informações do que a técnica microscopia, sendo a nanoindentação muito utilizada para análise da zona de transição nos últimos anos.

2.3.3 Investigação da zona de transição

Nos últimos anos, a técnica de nanoindentação estatística tem sido amplamente aplicada a materiais não metálicos heterogêneos, como materiais à base de cimento. Além disso, trabalhos de pesquisa relacionados com base nessa técnica também foram realizados nas Zonas de Transição em compósitos de cimentícios. No aspecto da matriz agregada, a zona de transição tem sido considerada um elo fraco entre pasta de cimento e agregados convencionais devido ao efeito de parede e maior porosidade nesta zona em comparação com a pasta a granel (LIHUA; FANGQIAN; YIN, 2017).

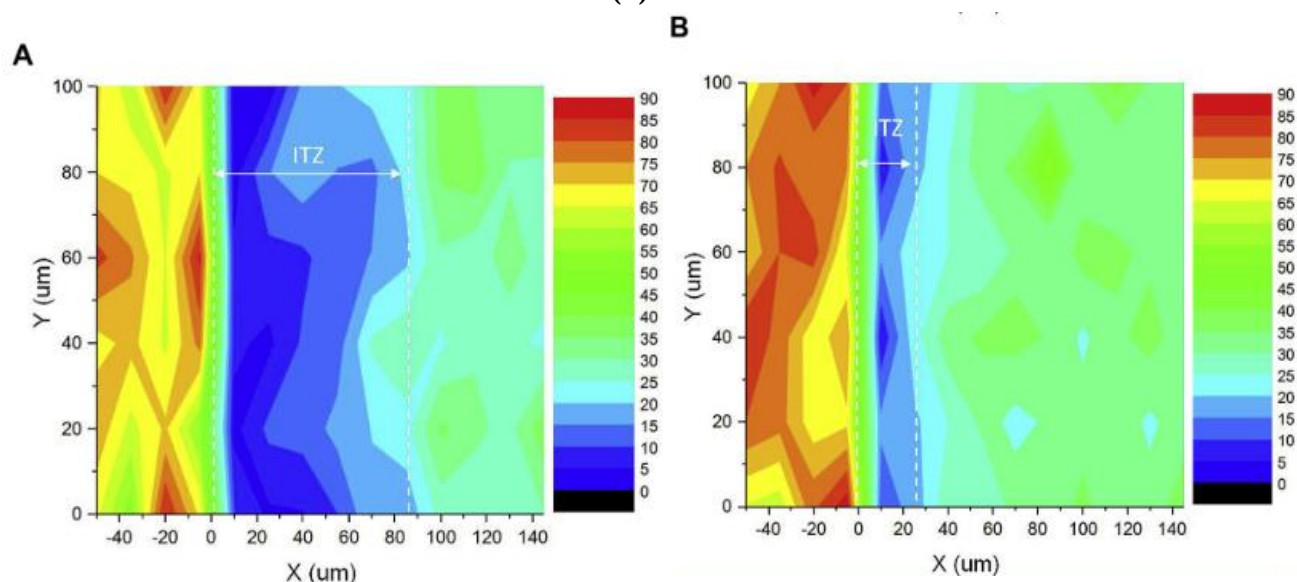
Os estudos ainda descobriram que a relação água/cimento e o tamanho do agregado desempenharam papéis importantes na formação da microestrutura da ZT e sua espessura, bem como sua evolução com o passar do tempo (WILBERT, *et al*, 2017).

Conforme apresenta Rossignolo et al. (2017), as análises de nanoindentação indicaram que a espessura da ZT variou significativamente com a relação água / ligante usada para concreto de referência (aproximadamente 25 e 85 μm para a / c - 0,35 e 0,55, respectivamente).

Desse modo, a utilização de adições causa uma redução semelhante e significativa na comparação entre a espessura TZ agregada à matriz e o concreto de referência. A inclusão

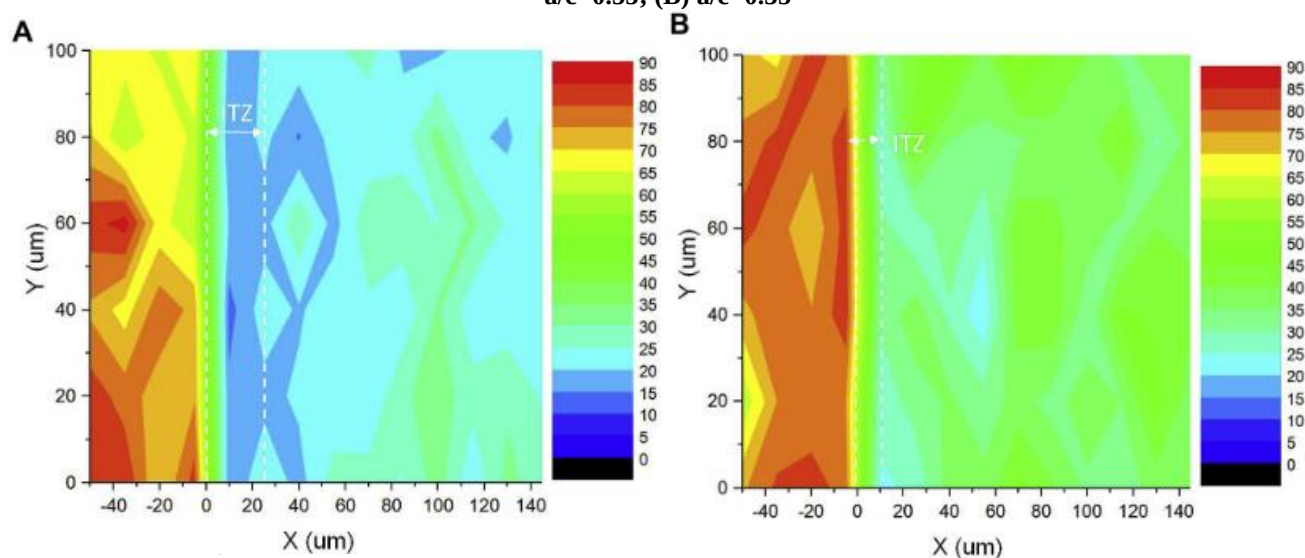
de 20% de adições (por peso de cimento) causou uma redução de 70% na espessura da TZ agregada à matriz, em relação ao concreto de referência, conforme **Figuras 2.23 a 2.26** (ROSSIGNOLO, et al. 2017).

Figura 2.23 - Mapa de contorno do módulo de indentação no concreto de referência (GPa); (A) $a/c=0.55$; (B) $a/c=0.35$



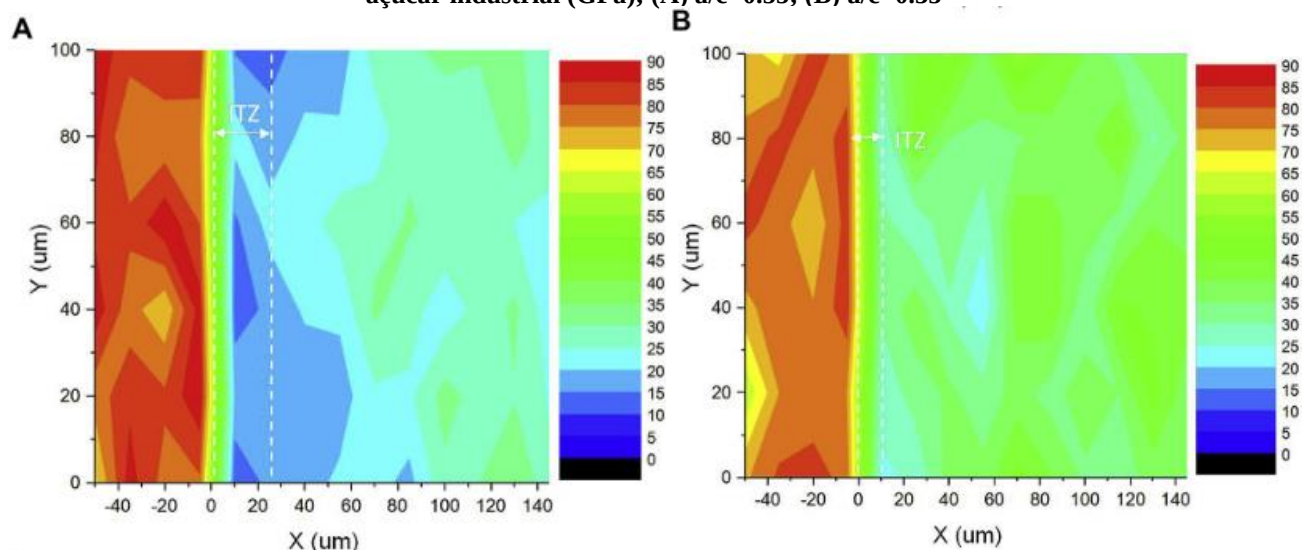
Fonte: Rossignolo et al. (2017)

Figura 2.24 - Mapa de contorno do módulo de indentação no concreto com 20% de sílica ativa (GPa); (A) $a/c=0.55$; (B) $a/c=0.35$



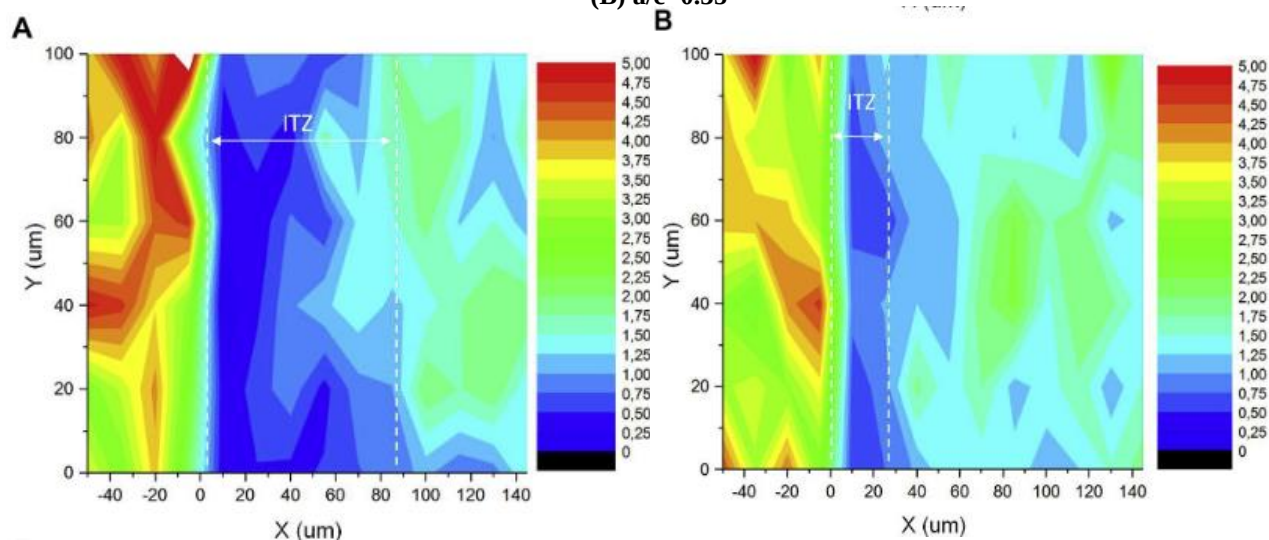
Fonte: Rossignolo et al. (2017)

Figura 2.25 - Mapa de contorno do módulo de indentação no concreto com 20% de cinzas de cana de açúcar industrial (GPa); (A) $a/c=0.55$; (B) $a/c=0.35$



Fonte: Rossignolo et al. (2017)

Figura 2.26 - Mapa de contorno da dureza de indentação no concreto de referência (GPa); (A) $a/c=0.55$; (B) $a/c=0.35$



Fonte: Rossignolo et al. (2017)

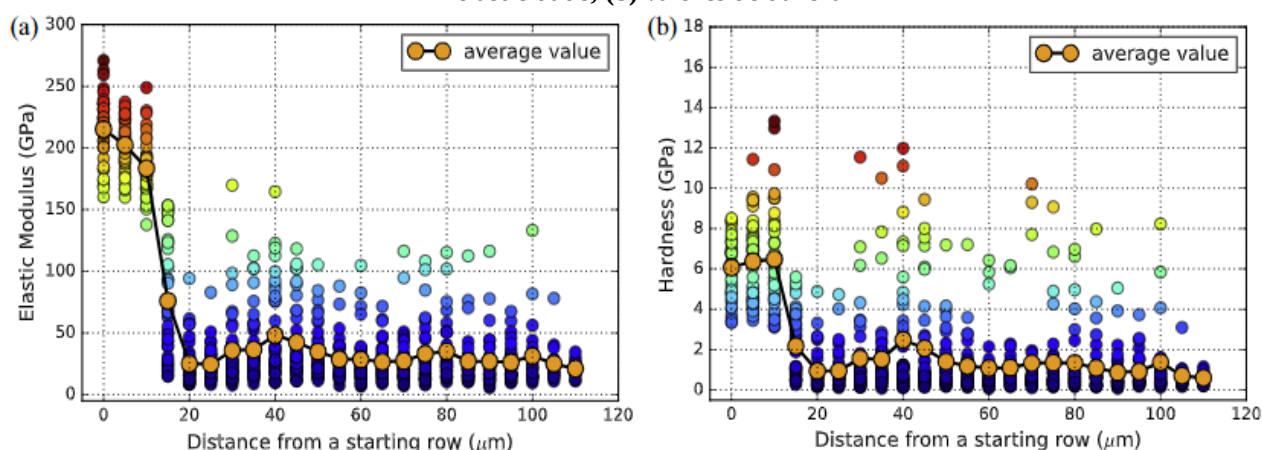
Segundo Lihua; Fangqian; Yin (2017), alguns dos trabalhos de nanoindentação para concreto, confirmaram que as propriedades micromecânicas foram semelhantes entre a ZT e a pasta cimentícia, atribuídas principalmente ao uso de sílica ativa, que densifica a ZT.

Porém, com relação à zona de transição de matriz de fibras, caracterizaram, primeiramente, a matriz de fibras de aço por análise de nanoindentação. Também foi utilizado a técnica de nanoindentação para descobrir que as propriedades mecânicas dos produtos de hidratação não mudam à medida que a superfície da fibra é aproximada, o que

indica que não há gradiente mecânico para os produtos de hidratação ao longo da zona interfacial, concluindo, portanto, a existência de uma ligação forte e eficiente na zona de transição (WILBERT et al. 2017).

De acordo com Xu; Deng; Chi, (2017), os resultados iniciais obtidos nos estudos da zona de transição interfacial na matriz de fibra de aço refletem que a distribuição do módulo de elasticidade e dureza nessa área retangular, conforme a **Figura 2.27 (a) e (b)**, fornecem gráficos de dispersão típicos de módulo de elasticidade e dureza contra a distância de uma linha inicial da Amostra s040. Além disso, uma linha média também foi adicionada em cada figura para análise estatística. A partir das características dos perfis de indentação, os dois materiais diferentes - pasta de aço e cimento, podem ser facilmente distinguidos devido à propriedade de homogeneidade do metal. A fibra de aço possui módulo e dureza elásticos muito mais altos e estáveis que a matriz de cimento, aproximadamente 200 GPa e 6 GPa, respectivamente. Ao contrário da fibra de aço, o módulo e a dureza da pasta de cimento nessa região tendem a fluir mais intensamente, enquanto os valores médios permanecem em torno de 25 GPa e 1,5 GPa.

Figura 2.27 - Perfis típicos de propriedades elásticas na Amostra s040. (a) valores do módulo de elasticidade; (b) valores de dureza



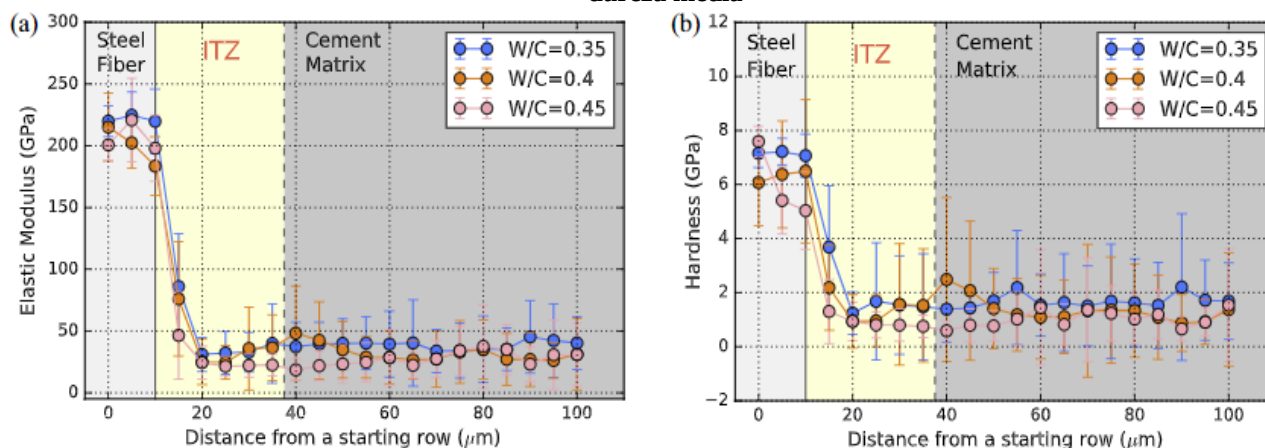
Fonte: Xu; Deng; Chi (2017)

Observa-se que as distribuições de valor médio e desvio padrão de módulo e dureza para as Amostras s035 e s045 podem ser calculadas e todas são plotadas, conforme ilustra a **Figura 2.28**. Observa-se que as distribuições de propriedades elásticas diminuem invariavelmente com o aumento da distância da superfície da fibra em 10 μm. O valor médio diminui de cerca de 200 GPa na superfície da fibra para aproximadamente 25 GPa a 10 μm de distância, com um valor intermediário na faixa de 50 GPa - 90 GPa, como no relato da

literatura. (XU; DENG; CHI, 2017).

Figura 2.28 - Distribuições de propriedades elásticas médias com diferentes proporções água/cimento (w/c) para amostras de fibra de aço. (a) distribuição média do módulo de elasticidade; (b) distribuição da

dureza média



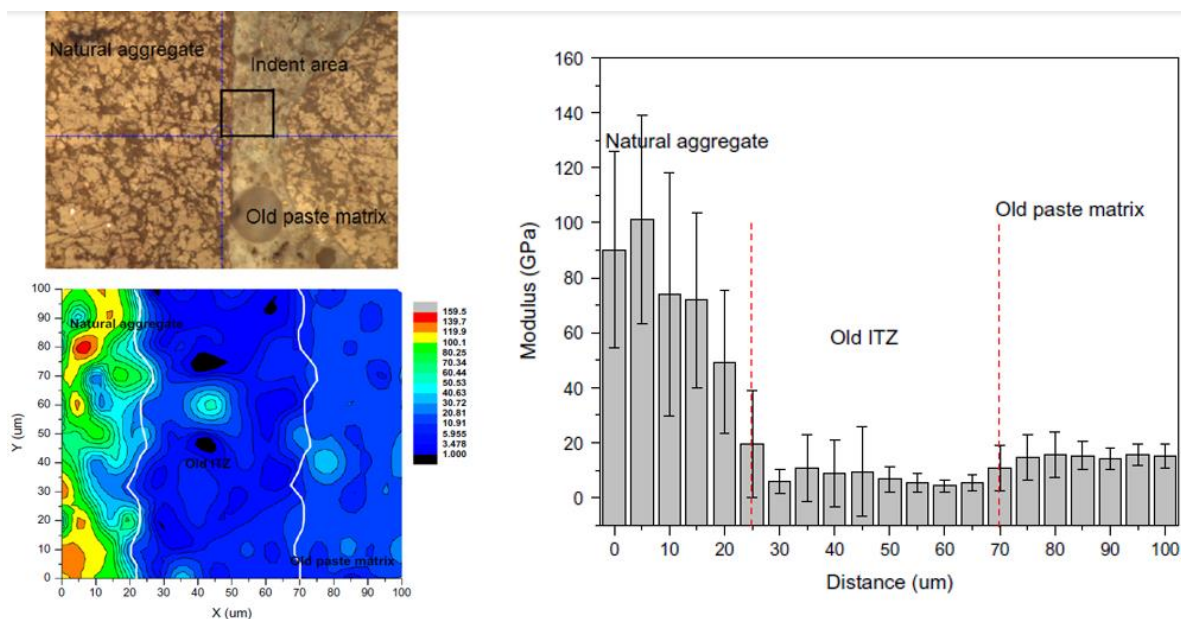
Fonte: Xu; Deng; Chi (2017)

Outros estudos investigaram os perfis de propriedades elásticas da argamassa de fibrocimento de aço utilizando nanoindentação, e seus resultados mostraram que a menor relação água/aglomerante e a adição de sílica ativa trazem melhor ligação de argamassa de fibrocimento. Numa outra, também foi realizado experimentos de nanoindentação em concreto reforçado com fibra de *kenaf* e revelou uma fração volumétrica maior de porosidade e C-S-H do que a massa de concreto, levando a uma zona de transição fraca entre fibra de *kenaf* e matriz (LIHUA; FANGQIAN; YIN, 2017).

Segundo estudos de Xiao et al (2013), foi utilizado uma amostra de concreto reciclado para avaliar a zona de transição de concreto com agregado reciclado de nanoindentação. Na realização do ensaio, foi utilizado, também, quatro áreas de 150 μm X 100 μm, sendo que 341 indentações foram realizadas na medição.

Os autores avaliaram ainda, o módulo de elasticidade, com a finalidade de entender melhor o comportamento de fissura e ruptura da zona de transição. Na **Figura 2.29** a seguir, pode-se observar duas amostras, onde uma engloba o agregado natural com a argamassa antiga, e a outra com a argamassa antiga com a nova.

Figura 2.29 - Amostra e resultados do teste por nanoindentação

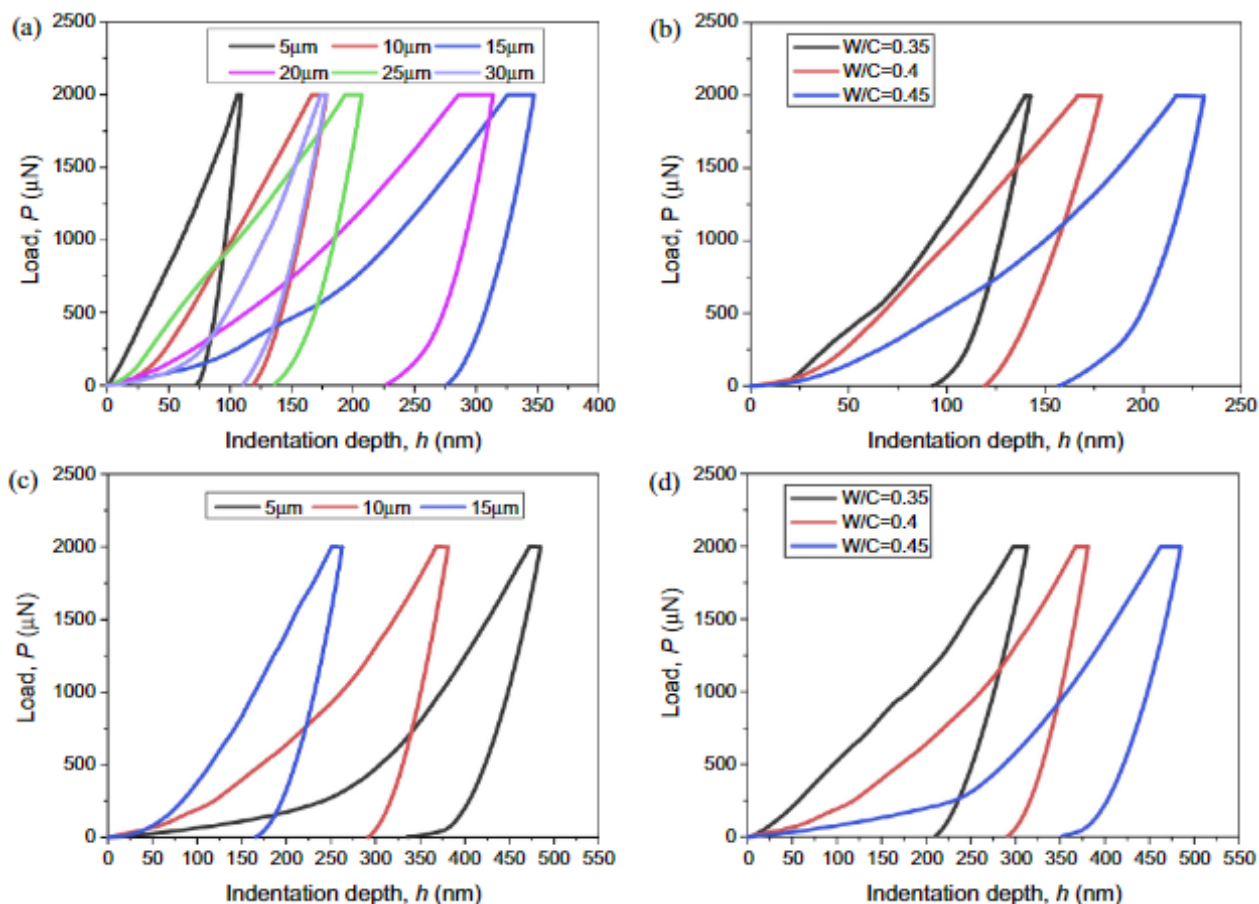


Fonte: Adaptado de Xiao et al. (2013)

Após observação, os autores projetaram a espessura das duas zonas de transição por meio da variação do módulo de elasticidade. Desse modo, foi estimado pelos autores, uma espessura de aproximadamente 50 μm , e um módulo de 20 GPa de elasticidade, contra outra de 60 μm de espessura e 18 GPa de elasticidade no módulo para a nova zona de transição. Com isso, concluíram que a argamassa velha e nova, resultou em 25 e 23 GPa, respectivamente, numa estimativa em seus módulos de elasticidade (XIAO *et al*, 2013, *apud* WILBERT, 2015).

Ao se tratar das curvas P-h em ZT, percebe-se que, após a eliminação das curvas-P irregulares, as normais foram retidas para as análises seguintes. Nesse momento, algumas curvas-P representativas na ZT são escolhidas para mostrar aproximadamente como elas são afetadas pela razão a/c e a distância da borda da superfície, como mostrado na **Figura 2.30**, onde (a) e (c) representam curvas P-h de pontos de indentação em uma linha da superfície da fibra na mesma proporção a/c, para as Amostras s040 e Amostras pp040, respectivamente. Para amostras de fibra de aço, a profundidade máxima das curvas P-hc na região ZT aumenta aproximadamente 100 nm a 350 nm na região de 15 μm , então começa a diminuir para cerca de 150 nm a uma distância de 30 μm . (XU; DENG; CHI, 2017).

Figura 2.30 - Representação das curvas P-h para comparação. (a) Amostra s040 com diferentes distâncias da borda da superfície da fibra; (b) 10 μ m da superfície da fibra de aço com uma relação w/c diferente; (c) Amostra p com diferentes distâncias da borda da superfície da fibra; (d) 10 μ m da superfície da fibra de pp com diferentes proporções a/c



Fonte: Xu; Deng; Chi (2017)

Num outro estudo, dessa vez realizado por Nezerka *et al.* (2015), foi analisado o comportamento elástico pela nanoindentação da interface relacionando uma argamassa a base de cal e fragmentos de cerâmica vermelha do século IX, com a finalidade de fazer uma análise minuciosa ao atual estado de conservação do sistema construtivo à época. Para tanto, considerando a análise do MEV com a EDS, constataram uma maior quantidade de sílica e alumina na interface em relação à matriz. Contudo, a nanoindentação resultou numa maior rigidez na interface em relação à matriz a base de cal, destacando 18,4 GPa na interface, contra 3,6 GPa da matriz, sendo comparada ao C-S-H de baixa densidade pelos autores.

3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Para entrar em consonância com os objetivos, que tangem às análises comportamentais de concretos preparados com metacaulim, este trabalho adotou variáveis independentes, determinadas no âmbito da metodologia, como também as variáveis de respostas, de modo que, o estudo sistemático das variáveis adotadas, os efeitos causados no concreto e as correlações das propriedades macro, micro e nanoestruturais possam ser elucidadas.

Foram adotadas as seguintes variáveis independentes:

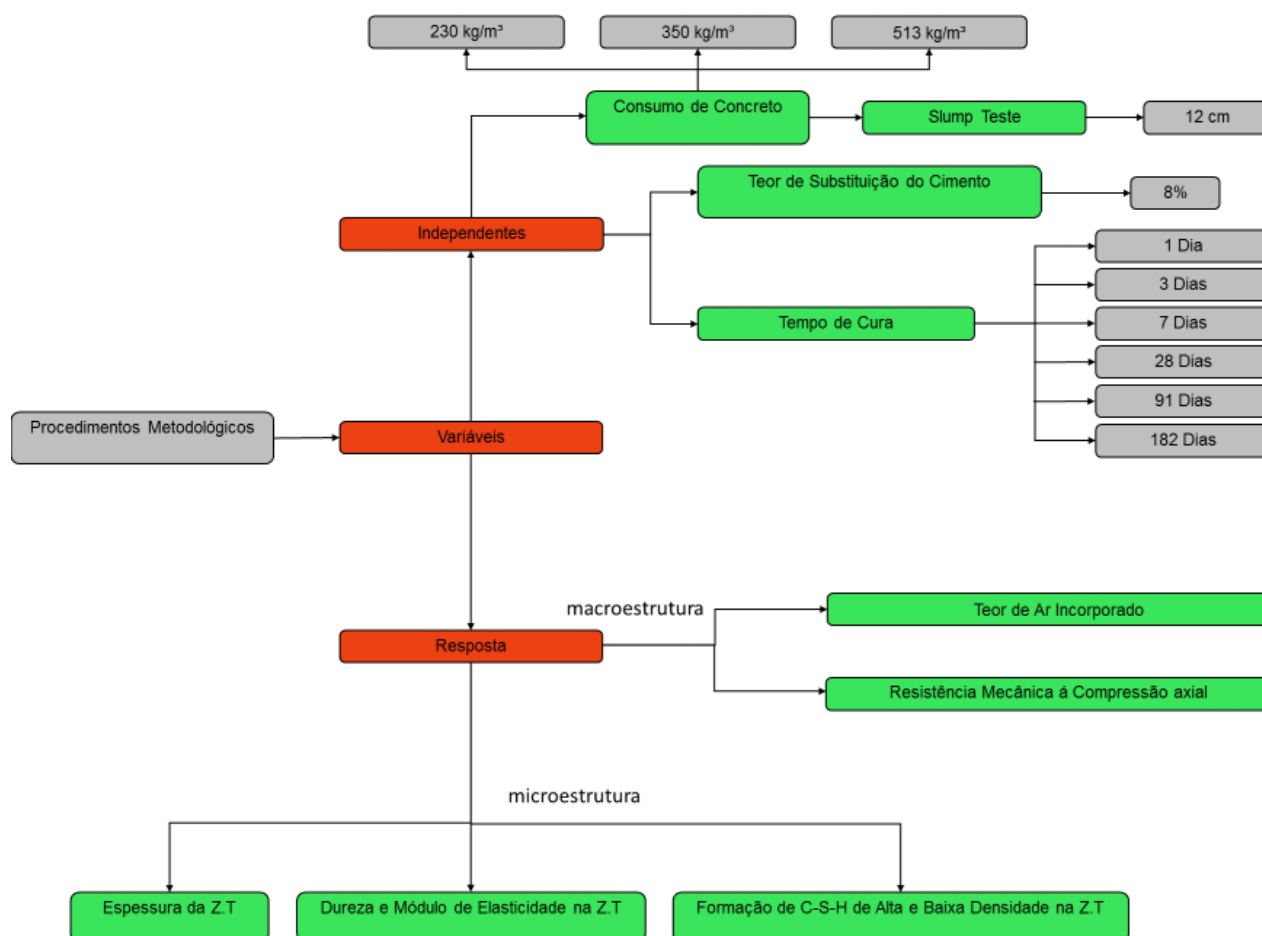
- a) consumos de cimento distintos e a proporção de mistura com os demais constituintes dos concretos (traços);
- b) teor de substituição do cimento pelo metacaulim (%); e
- c) tempo de cura (dias).

A relação água/aglomerante (a/a) e o teor de incorporação de aditivo variaram para cada tipo de traço, mesmo que em pequena variação. As variáveis de respostas adotadas pelo projeto de pesquisa vislumbram uma caracterização das propriedades dos concretos da resistência mecânica à espessura da zona de transição, num contexto sistemático de análises que possa subsidiar este trabalho com dados que abrangem as escalas macro, micro e nanoestruturais, por fim, adotaram-se como variáveis de respostas as seguintes:

- a) resistência mecânica à compressão axial;
- b) espessura da zona de transição;
- c) dureza e módulo de elasticidade na zona de transição; e
- d) formação de C-S-H de alta e baixa densidade na zona de transição.

A **Figura 3.1** esboça, no formato de fluxograma, as variáveis adotadas nesta pesquisa.

Figura 3.1 – Variáveis adotadas no projeto de pesquisa



Fonte: Autor (2019)

Sobre os procedimentos metodológicos que foram adotados neste trabalho, esses serão apresentados em dois grupos, tais como materiais e métodos.

Os materiais utilizados nas misturas e suas respectivas caracterizações serão demonstradas neste capítulo. Os métodos são os procedimentos adotados para obtenção de resultados específicos, capazes de oferecer dados de propriedades, características e comportamento dos concretos nas escalas macro, micro e nanoestrutural do material.

3.1 Materiais

Para preparo dos concretos foram utilizados e caracterizados os seguintes insumos: cimento Portland CP V, areia quartzosa, brita de origem granítica de (12 e 19 mm), metacaulim, aditivo químico plastificante polifuncional para concretos, água fornecida pela concessionária local, conforme demonstrado na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1: Materiais e sua respectiva descrição

Materiais	Descrição
Aglomerante	Cimento CP V – ARI
Agregado miúdo	Areia média quartzosa
Agregado graúdo	Brita granítica (12 e 19 mm)
Água	Água fornecida pela COMPESA
Aditivo	Aditivo plastificante polifuncional
Adição Mineral	Metacaulim

Fonte: Autor (2019)

3.1.1 Aglomerante

Com intuito de utilizar um cimento de maior teor de clínquer, que não possui adições pozolânicas em sua composição evitando que os resultados sejam influenciados pela presença de outro material pozolânico, optou-se o Cimento Portland CP V – ARI (alta resistência inicial) da marca MIZU, fabricado pela MIZU Cimentos Especiais, Baraúna – RN.

A **Tabela 3.2** apresenta dados de caracterização do aglomerante utilizado.

Tabela 3.2: Caracterização do aglomerante

Propriedade	Resultado	Norma
Massa Específica (g/cm ³)	3,06	ABNT NBR 23
Finura Blaine (cm ² /g)*	4695,70	ABNT NBR NM - 76
Perda ao fogo (%)*	4,31	ABNT NBR NM - 18
Início de pega (min.)	120,71	ABNT NBR NM - 65
Fim de pega (min.)	178,20	ABNT NBR NM - 65
Resistência à compressão (7 dias) MPa	38,21	ABNT NBR - 7215
Determinação da consistência padrão (%)	32,00	ABNT NBR NM - 43

*dados fornecidos pelo fabricante

Fonte: Autor (2019)

Foi realizada uma análise de composição química do cimento, passante na peneira de malha # 200 (Tyler / Mesh), através da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), esta técnica é caracterizada pela emissão de raios X na amostra em questão, os

átomos na amostra geram raios X característicos que são emitidos da amostra. Tais raios são conhecidos como raios X "fluorescentes" e possuem um comprimento de onda e uma energia específicos que são característicos de cada elemento. Consequentemente, a análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios X. Como a intensidade dos raios X fluorescente é função da concentração, a análise quantitativa também é possível pela medição da quantidade de raios X com o comprimento de onda específico de cada elemento. A **Tabela 3.3** apresenta a composição química do cimento através do ensaio de FRX.

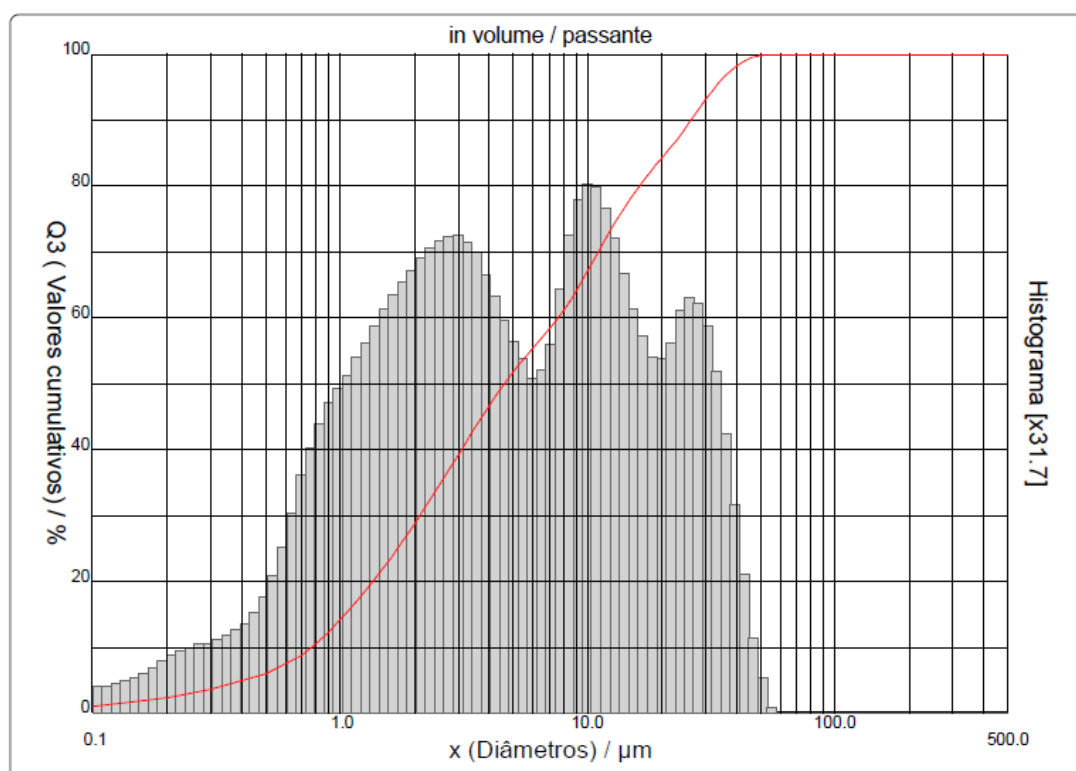
Tabela 3.3: Composição química do cimento - FRX

Composto químico	Resultado
CaO	43.9443 %
SiO ₂	35.4620 %
Al ₂ O ₃	5.8501 %
MgO	4.5052 %
Fe ₂ O ₃	4.4511 %
SO ₃	3.4381 %
Na ₂ O	0.7868

Fonte: Autor (2019)

A distribuição granulométrica do cimento é apresentada através do gráfico esboçado na **Figura 3.2**. Neste caso, foi realizado o ensaio de granulometria a laser no Laboratório de caracterização de materiais da UFPB.

Figura 3.2 – Gráfico de distribuição granulométrica a laser do cimento



Fonte: Autor (2019)

Como demonstrado no gráfico de distribuição granulométrica, o cimento apresenta uma granulometria relativamente contínua. A **Tabela 3.4** mostra resultados de diâmetro médio, D10 (10% das partículas estão abaixo deste diâmetro), D50 (diâmetro mediano, 50% abaixo e 50% acima deste diâmetro) e D90 (90% das partículas estão abaixo deste diâmetro).

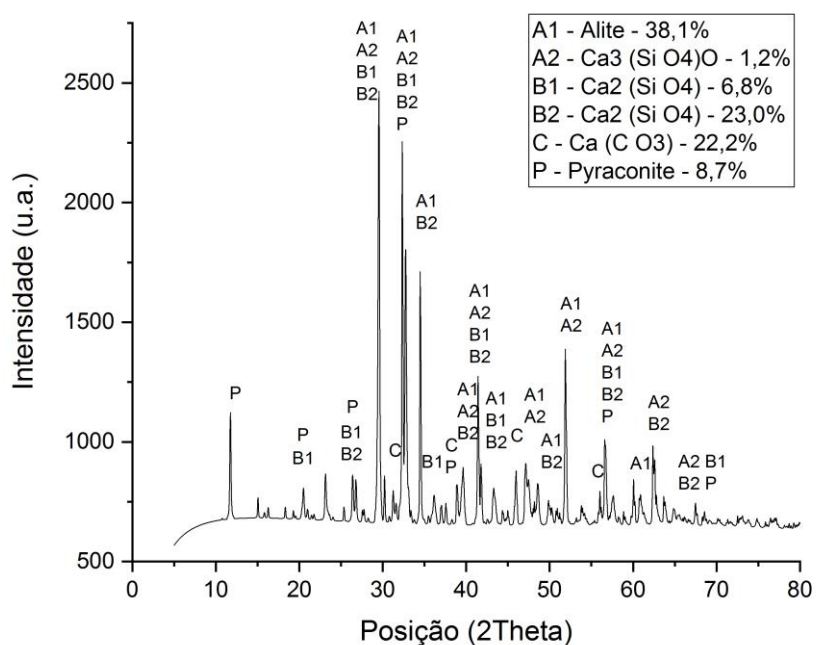
Tabela 3.4: Distribuição granulométrica do cimento

Elemento	D10	D50	D90	D médio
CP V - ARI	0,77 μm	4,62 μm	26,27 μm	9,34 μm

Fonte: Autor (2019)

Por fim, o aglomerante usado foi submetido à análise de DRX (Difração de Raios-X), ensaio de caráter qualitativo para analisar as fases cristalinas do material através da identificação de picos em difratograma gerado, esboçado na **Figura 3.3**.

Figura 3.3 – Difratoograma do cimento CPV-ARI



Fonte: Autor (2019)

3.1.2 Metacaulim

Com objetivo proposital de estimular alterações no concreto de referência, optou-se pela utilização de uma adição mineral que fosse disponibilizada em comércio na região do Nordeste brasileiro, sendo assim, o metacaulim foi escolhido como uma variável intrínseca desta pesquisa.

A **Tabela 3.5** apresenta os resultados da caracterização desta pozolana.

Tabela 3.5 - Caracterização do metacaulim

Propriedade	Resultado	Norma
Massa Específica (g/cm ³)	2,56	ABNT NBR 23
Finura Blaine (cm ² /g)*	15000	ABNT NBR NM - 76
Perda ao fogo (%)*	2	ABNT NBR NM - 18
Pozolanicidade (Ic = %)	112	ABNT NBR - 5752

*dados fornecidos pelo fabricante

Fonte: Autor (2019)

Assim como o cimento, realizou-se ensaio de composição química no metacaulim através da técnica de FRX, valores disponibilizados na **Tabela 3.6**.

Tabela 3.6 - Composição química do metacaulim - FRX

Composto químico	Resultado
SiO ₂	52.2462 %
Al ₂ O ₃	36.2322 %
Fe ₂ O ₃	7.4016 %
TiO ₂	1.4167 %
MgO	0.9465 %
K ₂ O	0.4360 %
CaO	0.2754 %

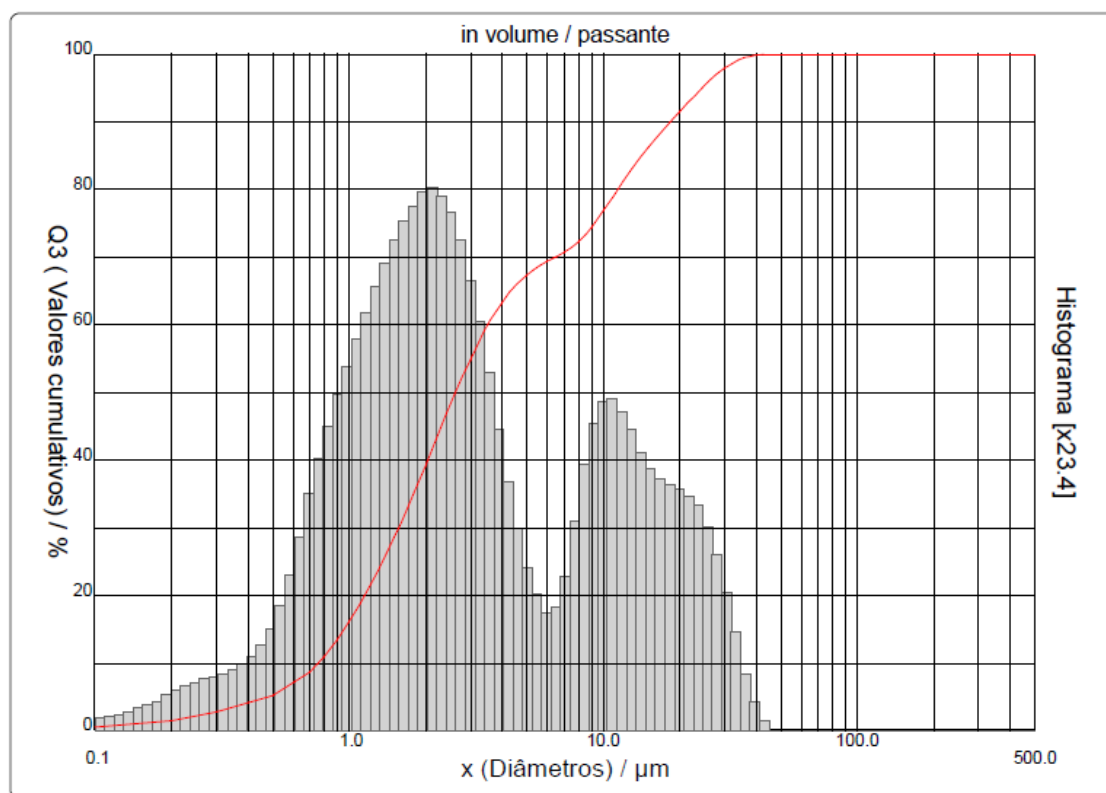
Fonte: Autor (2019)

O metacaulim, segundo a ABNT NBR 15894-1:2010, como requisito para ser considerado composto pozolânico de alta reatividade, deve conter em sua composição um teor de SiO₂ entre 44%-65%, e Al₂O₃ entre 32%-46%. Conforme os resultados obtidos, o metacaulim utilizado nesta pesquisa obteve em sua composição 52,25% de dióxido de silício e 36,23 de óxido de alumínio.

A caracterização do metacaulim demonstrou que ele atende às exigências mínimas de norma, assim como é caracterizado como metacaulim de alta reatividade (MCAR), conforme ABNT NBR 5752.

A distribuição granulométrica do metacaulim é apresentado através do gráfico esboçado na **Figura 3.4**.

Figura 3.4 – Gráfico de distribuição granulométrica a laser do metacaulim



Fonte: Autor (2019)

Como demonstrado no gráfico de distribuição granulométrica, o metacaulim apresenta também uma granulometria relativamente contínua. A **Tabela 3.7** mostra resultados de diâmetro médio, D10 (10% das partículas estão abaixo deste diâmetro), D50 (diâmetro mediano, 50% abaixo e 50% acima deste diâmetro) e D90 (90% das partículas estão abaixo deste diâmetro).

Tabela 3.7 - Distribuição granulométrica do metacaulim

Elemento	D10	D50	D90	D médio
Metacaulim	0,75 μm	2,62 μm	18,41 μm	6,37 μm

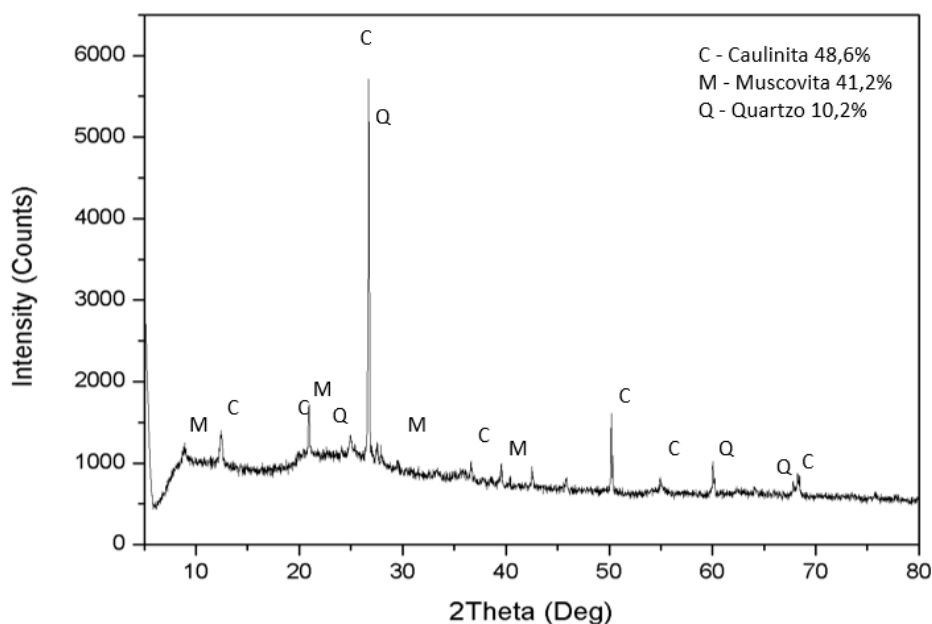
Fonte: Autor (2019)

Vale ressaltar que o tamanho das partículas do metacaulim é um parâmetro importante na atividade pozolânica quando misturada ao cimento. Neste trabalho, o MCAR apresentou diâmetro médio de 6,37 μm . Rêgo (2004) diz que a diminuição do tamanho médio da partícula favorece na reatividade das adições pozolânicas. Para o MCAR, 90% das

partículas são menores que 18,41 μm .

Assim como o cimento, o metacaulim foi submetido ao ensaio de DRX, segue difratograma do material esboçado na **Figura 3.5**.

Figura 3.5 – Difratograma metacaulim



Fonte: Autor (2019)

Observando-se a **Figura 3.5**, verifica-se picos existentes nas distâncias interplanares de 7,138 Å ($2\theta = 12,40^\circ$), 4,387 Å ($2\theta = 20,24^\circ$) e 3,570 Å ($2\theta = 24,94^\circ$), de acordo com as cartas padrão existentes no sistema JCPDS cadastradas no ICDD (*International Center for Diffraction Data*) utilizadas como referência para comparação, estão compatíveis com a presença de caulinita. Resultados relatados por Souza et al. (2007) e Nobre e Acchar (2010), também identificaram caulinita utilizando iguais referências de distâncias interplanares. A existência ainda de vestígios de caulinita pode estar relacionada à distribuição inadequada de temperatura durante a fase de calcinação, demonstrando a importância do acompanhamento desta fase. Também foram identificadas fases referentes ao quartzo, nas distâncias interplanares de 4,218 Å ($2\theta = 21,06^\circ$) e 43,346 Å ($2\theta = 26,64^\circ$), mineral este que é considerado inerte com relação à atividade pozolânica.

3.1.3 Aditivo

Como a consistência do concreto foi adotada como variável independente desta pesquisa, com *slump* de 12 cm, o controle da trabalhabilidade foi imprescindível, para isso, foi utilizado o aditivo químico na misturas, o MAXIMENT PXT 74, fabricado pela MATCHEM, Distrito Industrial Vitória de Santo Antão – PE, é um aditivo polifuncional para concretos com propriedades plastificantes, de pega normal, proporcionando redução da relação a/a (água/aglomerante) com um maior tempo de trabalhabilidade.

A escolha desse aditivo se dá também pela recomendação do seu uso para todo tipo de cimento Portland, especialmente aqueles com baixa quantidade de adição, tipos CPII e CPV, atendendo requisitos da ABNT NBR 11768-1:2019 (tipo P e SP) e da ASTM C494 (tipo A e F). As características do aditivo são descritas na **Tabela 3.8** a seguir.

Tabela 3.8 - Características técnicas do aditivo PXT 74

Características Técnicas	Resultado
Ação principal	Aditivo plastificante polifuncional para concreto
Aspecto	Líquido
Cor	Marrom escuro
pH (25 °C)	5,50 – 7,00
Densidade (25 °C)	1,140 – 1,200
Viscosidade	< 20 cP
Teor de cloretos	Não contém

Fonte: Autor (2019)

Em relação à aplicação, o aditivo MAXIMENT PXT 74, ele deve ser adicionado preferencialmente após o final da mistura dos componentes do concreto, ou diluído na segunda adição da água de amassamento. MAXIMENT PXT 74 nunca deve ser adicionado ao cimento ou agregados ainda secos. A dosagem de referência é de 0,8 %, porém, pode ser utilizado em dosagens de 0,5 % a 1,2 % sobre o peso do material cimentício, de acordo com a taxa de redução de água e resistências requeridas. Estas dosagens são orientativas e variáveis de acordo com cada aplicação.

3.1.4 Agregado graúdo

A escolha correta dos agregados é um fator imperdível para produção de concretos com controle de qualidade e que esses possam desempenhar suas funções conforme projetado com desempenho satisfatório. Para isso, os agregados miúdos e graúdos foram previamente selecionados a partir de suas características técnicas conhecidas a partir de ensaios laboratoriais.

Nesta pesquisa foi utilizada a brita de origem granítica como agregado graúdo nas misturas dos concretos, especificamente de 12 mm e 19 mm. O sistema binário de britas já estava previsto nos traços dos concretos para que se possa ter melhor distribuição granulométrica.

Utilizou-se as britas produzidas e fornecidas pela Pedreira Barbosa, BR 232 Km 510, Salgueiro – PE, sendo caracterizadas em laboratório, conforme **Tabela 3.9**.

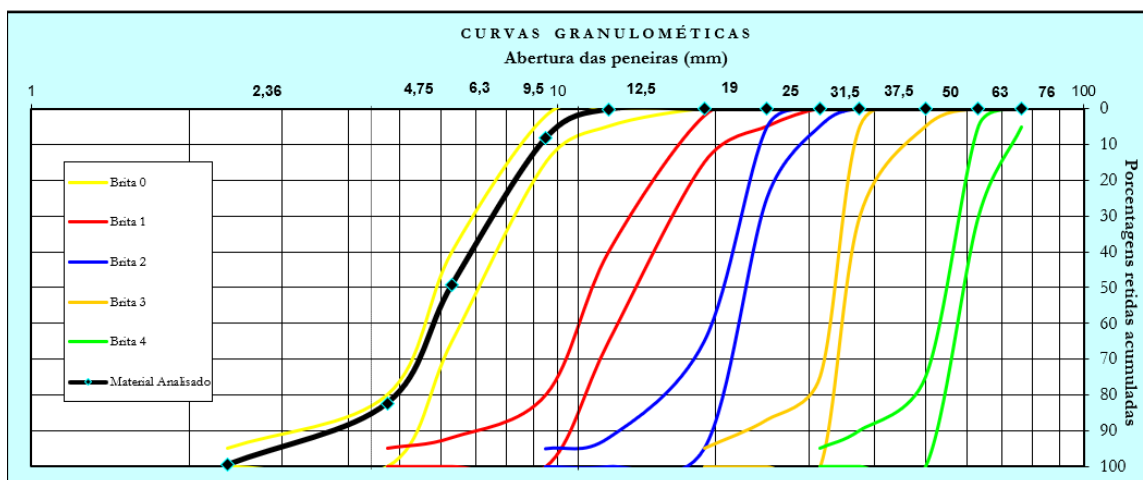
Tabela 3.9 - Caracterização da brita granítica 12 mm

Propriedade	Brita 12 mm	Brita 19 mm	Norma
Absorção (%)	0,75 %	0,67 %	NBR NM 53
Massa específica real (g/cm ³)	2,70	2,65	NBR NM 53
Módulo de finura (%)	5,89	6,92	NBR NM 248
Teor médio de material fino (%)	0,96	0,51	NBR NM 46
Teor parcial de argila em torrões (%)	0,91	0,57	NBR 7218
Massa unitária solta (kg/dm ³)	1,59	1,47	NBR NM 248

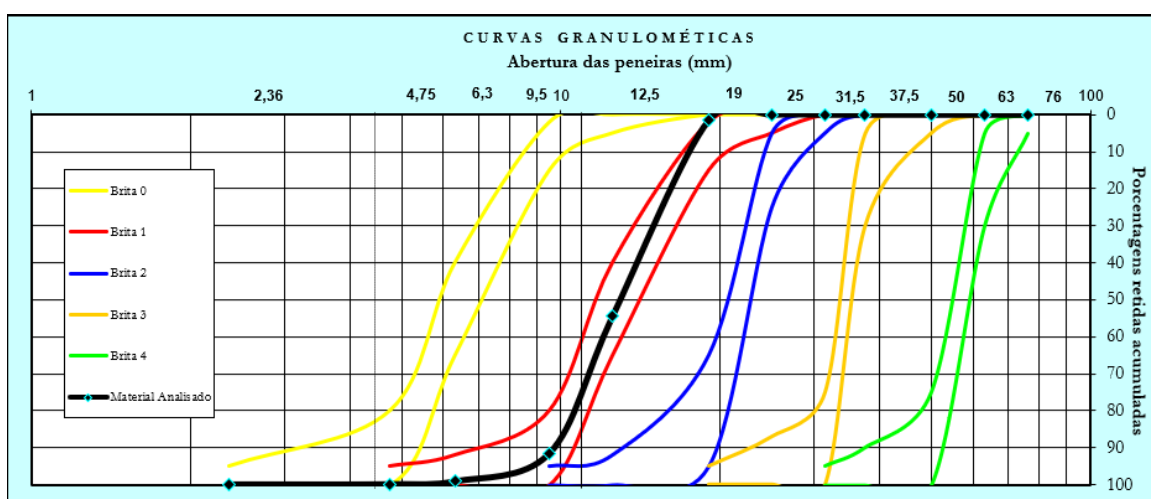
Fonte: Autor (2019)

A distribuição granulométrica do agregado graúdo, conforme NBR NM 248, é apresentada no gráfico da **Figura 3.6** a seguir.

Figura 3.6 – Gráfico de distribuição granulométrica da brita 12 e 19 mm - NBR NM 248



a) Brita 12 mm



b) Brita 19 mm

Fonte: Autor (2019)

3.1.5 Agregado miúdo

Foi utilizada para esta pesquisa a areia quartzosa de leito de rio, fornecida pela Pedreira Barbosa. A caracterização foi realizada em laboratório, conforme **Tabela 3.10**.

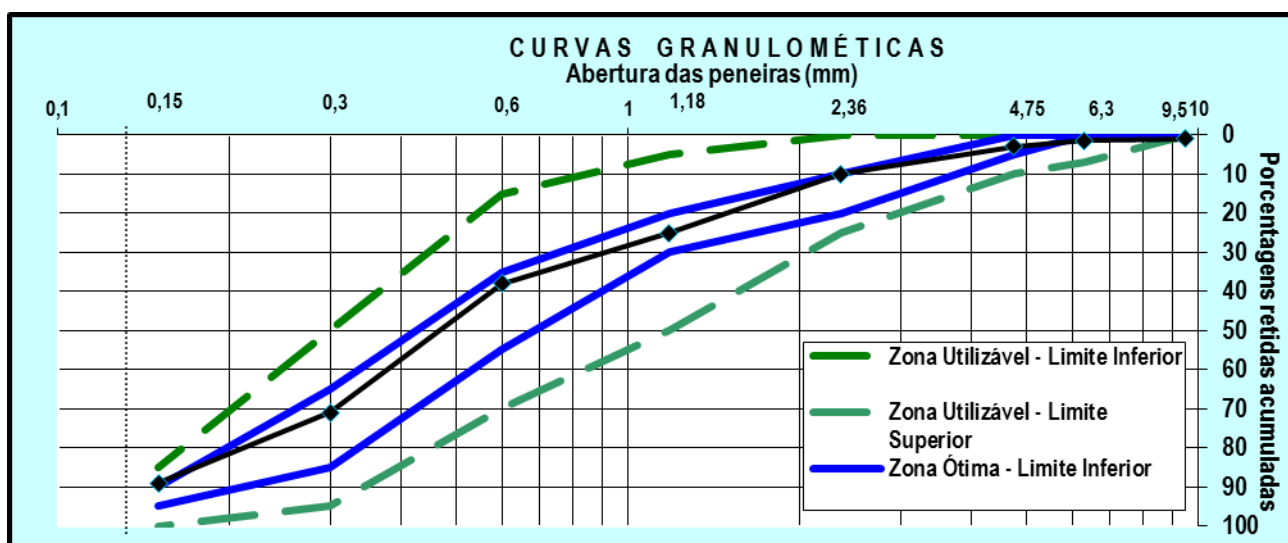
Tabela 3.10 - Caracterização da areia

Propriedade	Areia	Norma
Módulo de finura	1,72	NBR NM 248
Massa específica real (g/cm ³)	2,57	NBR NM 52
Teor parcial de argila em torrões (%)	2,80	NBR 7218
Teor de materiais pulverulentos (%)	3,99	NBR NM 46
Massa unitária solta (kg/dm ³)	1,42	NBR NM 52

Fonte: Autor (2019)

A distribuição granulométrica do agregado miúdo, conforme NBR NM 248, é apresentada no gráfico da **Figura 3.7** a seguir.

Figura 3.7 – Gráfico de distribuição granulométrica da areia NBR NM 248



Fonte: Autor (2019)

3.1.6 Água

Os concretos foram preparados no Laboratório de Materiais de Construção do IF Sertão PE, campus Salgueiro, por questões favoráveis de logística e apoio técnico na execução de ensaios de caracterização e monitoramento das condições de ensaios e cura. No local em questão têm-se duas opções de origem da água: poço da POLIMIX e a água fornecida pela concessionária local COMPESA (Companhia Pernambucana de Saneamento).

A água foi caracterizada por análise físico-química a partir da **Tabela 3.11**, no período de março – abril de 2017.

Tabela 3.11 - Caracterização físico-química das amostras de água

LAB. N°	Fonte	pH	CE dS m ⁻¹	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	CSR	NaCl	CaCO ₃	RAS (mmol _e L) ^{0,5}	Classe
1768	Polimix	8,4	1,25	0,33	11,19	0,9	1,8	0,05	0,30	12,78	8,2	10,38	588,0	500,00	9,63	C3S2
1769	COMPESA	7,8	0,08	0,04	0,15	0,4	0,2	0,02	0,00	0,96	0,6	0,36	33,9	33,5	0,27	C1S1

CSR – Carbonato de Sódio Residual

C1 S1: Água sem risco quanto ao perigo de salinização do solo, podendo ser usada para irrigação da maioria das culturas e em quase todos os tipos de Solos.
C3 S2: Água de salinidade alta e média quantidade de sódio, só deve ser usada em solos de textura grossa e que apresentem boa drenagem. Mesmo nos de boa drenagem recomendam-se práticas de controle de salinidade, adição de matéria orgânica, de corretivos químicos para substituir o sódio intercambiável e o cultivo de plantas muito tolerantes aos sais.

Fonte: Autor (2019)

Sob o aspecto físico-químico, de acordo com a Resolução CONAMA nº 20 de junho de 1986, as amostras acima se enquadram nos critérios de potabilidade quanto ao teor de sólidos dissolvidos totais (SDT), por conter 800,00 mg/l e 51,2 mg/l, respectivamente, visto que segundo a Portaria MS 2914/2011 o valor máximo de sólidos dissolvidos totais admitido é de 1000 mg/l. Porém, a amostra referente à água de poço mostrou uma salinidade alta e média quantidade de sódio, sendo assim evitada para produção dos concretos desta pesquisa. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Solo e Água do IFPB.

Optou-se então, pela utilização da água fornecida pela COMPESA no período de março – outubro de 2017.

3.2 Métodos

3.2.1 Dosagem dos concretos

As análises das variáveis de respostas a partir da determinação das variáveis independentes, conforme descritas no início deste Capítulo, foram possíveis com a preparação de concretos distribuídas nas seguintes formas, conforme **Tabela 3.12**.

Tabela 3.12 - Descrição das famílias de concretos

Famílias	Consumo de cimento (kg/m ³)	Teor de substituição de cimento por MCAR (%)	Resistência mecânica teórica (MPa)
C30	280,00	-	30
C30 8%MK		8,00	-
C45	370,00	-	45
C45 8%MK		8,00	-
C60	513,00	-	60
C60 8%MK		8,00	-

Fonte: Autor (2019)

Para alcançar os valores teóricos de resistência mecânica à compressão, os concretos tiveram as seguintes proporções de misturas, a partir dos dados de caracterização dos constituintes envolvidos, confirme **Tabela 3.13**.

Tabela 3.13 - Proporções de misturas dos concretos (traços)

Famílias	Cimento (kg/m ³)	Areia (kg/m ³)	Brita 12 (kg/m ³)	Brita 19 (kg/m ³)	MCAR (kg/m ³)	Água (a/a)*	P (%)**
C30	280	881	487	487	-	0,71	0,70
C30 8%MK	257	881	487	487	18	0,71	0,70
C45	370	910	418	418	-	0,57	0,80
C45 8%MK	340	910	418	418	28	0,57	0,80
C60	512	739	480	480	-	0,43	0,92
C60 8%MK	472	739	480	480	40	0,43	0,92

* a/a = relação água/aglomerante

** P (%) = percentual de incorporação de aditivo em relação ao aglomerante

Fonte: Autor (2019)

Por conseguinte, as famílias dos espécimes de concretos preparadas ficaram com os seguintes traços de misturas, conforme **Tabela 3.14**.

Tabela 3.14 - Resumo dos traços das famílias

Famílias	Traços	Slump desejado	P (%)*
C30	1 : 3,83 : 4,24 : 0,71	12 cm +/- 2 cm	0,70
C30 8%MK	1 : 3,83 : 4,24 : 0,71	12 cm +/- 2 cm	0,70
C45	1 : 2,6 : 2,39 : 0,57	12 cm +/- 2 cm	0,80
C45 8%MK	1 : 2,6 : 2,39 : 0,57	12 cm +/- 2 cm	0,80
C60	1 : 1,44 : 1,87 : 0,43	12 cm +/- 2 cm	0,92
C60 8%MK	1 : 1,44 : 1,87 : 0,43	12 cm +/- 2 cm	0,92

* P (%) = percentual de incorporação de aditivo em relação ao aglomerante

Fonte: Autor (2019)

Em consonância com o proposto pelos procedimentos metodológicos, para cada família de concreto, foram preparados corpos de prova em moldes metálicos cilíndricos com as seguintes dimensões: 7,5 x 15 cm e 10 x 20 cm. As variáveis estudadas e as idades específicas são elencadas na **Tabela 3.15**, e atendendo aos quantitativos para cada variável de resposta a ser analisada, confirme **Tabela 3.16**.

Tabela 3.15: Variáveis e as respectivas idades dos concretos analisadas

Variáveis independentes	Idades investigadas (dias)	Corpos de prova (cm)
Resistência mecânica à compressão axial	1, 3, 7, 28, 91 e 182	10 x 20
Análises de micro e nanoestrutura	28 e 182	7,5 x 15

Fonte: Autor (2019)

Tabela 3.16 - Quantitativo de corpos de prova para cada família

	C30	C30 8%MK	C45	C45 8%MK	C60	C60 8%MK
Resistência à compressão axial	36	36	36	36	36	36
Análises de micro e nanoestrutura	8	8	8	8	8	8
Total (und.)						264

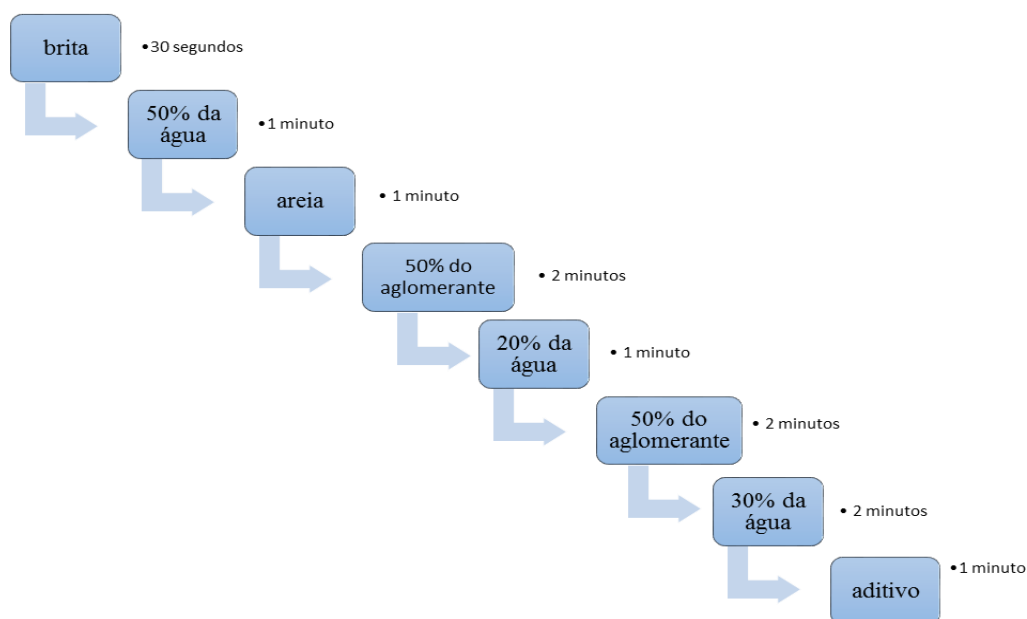
Fonte: Autor (2019)

3.2.2 Produção dos concretos

Os concretos foram preparados e moldados em ambiente de laboratório, as condições de temperatura e umidade relativa do ar dispostas em 23 °C +/- 2 °C para temperatura ambiente e 65% umidade relativa do ar. Utilizou-se betoneira portátil, ideal para pequenas misturas com capacidade de 200 Litros, com rodas para transporte e caçamba basculante, com rotação do tambor de 34 RPM.

Os insumos referentes aos concretos a serem preparados foram devidamente pesados, em atendimento aos traços determinados na **Tabela 3.15** para mistura em betoneira, com tempo médio de 10 minutos de mistura, atendendo aos procedimentos esboçados na **Figura 3.8**.

Figura 3.8 – Procedimento para mistura do concreto na betoneira



Fonte: Autor (2019)

Os concretos foram adensados em moldes cilíndricos metálicos com desmoldantes nas paredes laterais para facilitar procedimento de desmoldagem com 24 horas de idade. O adensamento foi manipulado através de mesa vibratória metálica eletromecânica de 1,00 x 1,00 m através de controle de vibração eletrônico, foram determinados os seguintes parâmetros, 6 minutos de vibração, sendo monitorado o adensamento do concreto nos moldes, conforme **Figura 3.9**.

Figura 3.9 – Adensamento do concreto nos moldes metálicos



Fonte: Autor (2019)

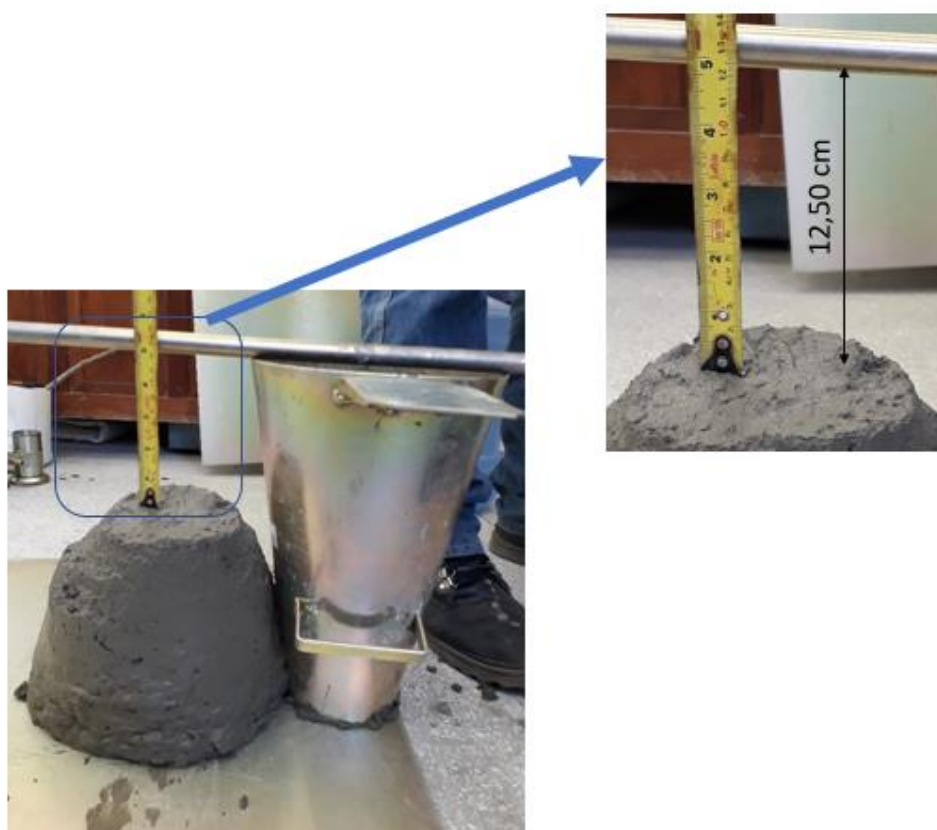
Após adensamento concluído, os corpos de prova foram armazenados sob temperatura e umidade relativa do ar em ambiente de laboratório por 24 horas, posteriormente desmoldados e acondicionados em reservatório de água, garantido que todos estivessem submersos até os receptivos ensaios com as idades especificadas para cada tipo de família preparada, conforme **Tabela 3.15**.

3.2.3 Aspectos metodológicos para análises do concreto no estado fresco

A massa do compósito cimentício, para ser aceito em conformidade, passou pelo ensaio de consistência do concreto no estado fresco, regido pela Norma Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone - NBR NM 67, que consiste na aferição do abatimento do concreto no estado fresco, antes de ser adensado em molde.

A **Figura 3.10** testemunha a aferição da altura abatimento da massa de concreto no estado fresco, atendendo às exigências metodológicas da pesquisa.

Figura 3.10 – Aferição da altura de abatimento no ensaio de consistência do concreto



Fonte: Autor (2019)

3.2.4 Aspectos metodológicos para análises do concreto no estado endurecido

Para o concreto no estado endurecido, foram adotados procedimentos metodológicos para as seguintes variáveis e suas respectivas normas ou técnicas (**Tabela 3.17**).

Tabela 3.17 - Variáveis analisadas do concreto no estado endurecido

Variáveis de resposta analisadas	Norma/Técnica
Resistência mecânica à compressão axial	ABNT NBR 5739
Espessura da ZT	Nanoindentação/MEV/EDS
Dureza e módulo de elasticidade na ZT	Nanoindentação
Formação de C-S-H de alta e baixa densidade na ZT	Nanoindentação/MEV/EDS

Fonte: Autor (2019)

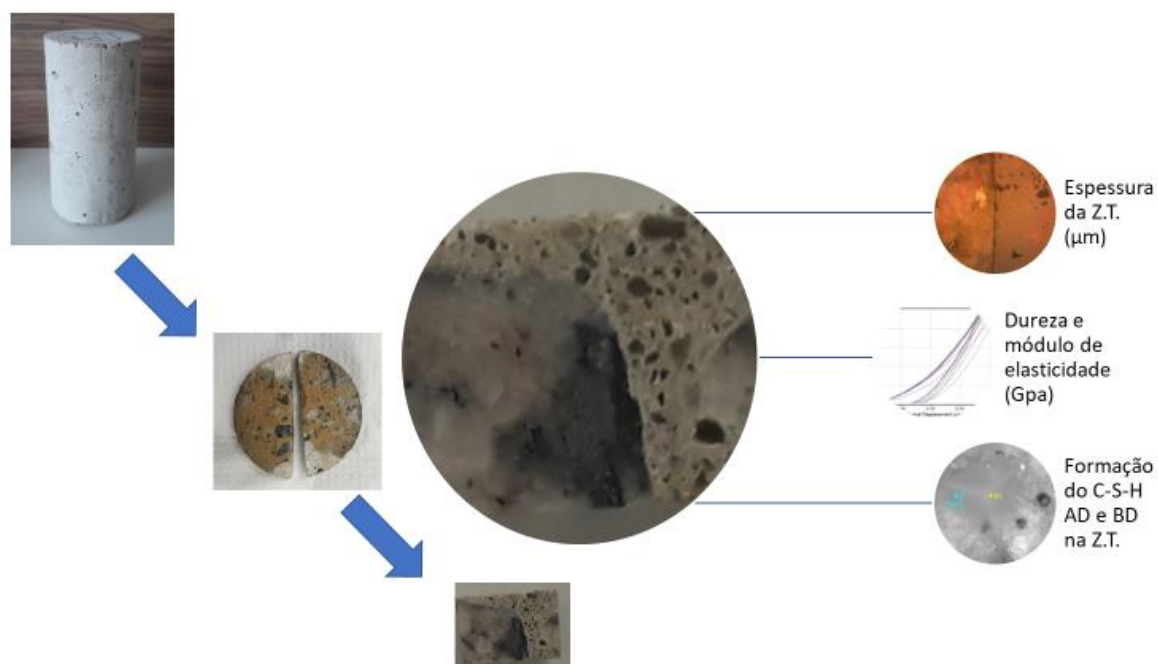
As **Figuras (3.11 e 3.12)** ressaltam as variáveis de resposta do concreto endurecido adotadas neste trabalho, na busca de uma caracterização abrangente dos concretos produzidos.

Figura 3.11 – Variáveis de resposta do concreto no estado endurecido (escala macroscópica)



Fonte: Autor (2019)

Figura 3.12 – Variáveis de resposta do concreto no estado endurecido (escala microscópica)



Fonte: Autor (2019)

3.2.4.1 Resistência mecânica à compressão axial

Nas idades 1, 3, 7, 28, 91 e 182 dias os concretos foram submetidos ao ensaio de resistência mecânica à compressão axial, conforme ABNT NBR 5739 - Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos, em moldes metálicos cilíndricos com dimensões 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, sendo 06 CP's para cada família de concreto.

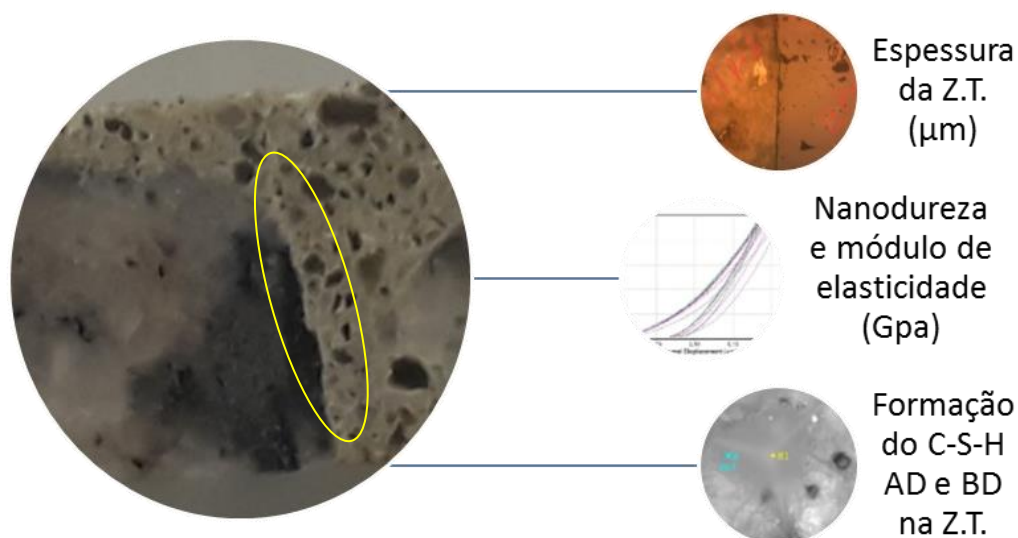
Os ensaios foram realizados com uso de prensa hidráulica digital, fabricante CONTENCO, com capacidade de 100 toneladas, o sistema de leitura possui memória da carga máxima de 4 dígitos e resolução de 10 kgf. A mesma possui grade de proteção para evitar acidentes com estilhaços no rompimento do corpo de prova, gabinete hidráulico e de leitura (com conexão RS-232), separado da estrutura de ensaio, a fim de evitar ruídos, vibrações e poeira, nestes componentes. Ressalta-se que no período dos ensaios, a prensa estava devidamente calibrada com certificado de calibração.

3.2.5 Investigação da micro e nanoestrutura – zona de transição

Conforme discutido no Capítulo 02 deste trabalho, a heterogeneidade do concreto é uma dificuldade significativa no que tange os estudos de suas regiões microscópicas, pois ele é formado por fases distintas. O desafio é ainda maior quando se tem interesse de investigação na zona de transição. Toda complexidade desse tipo de estudo precisa ser considerada durante o processo de preparo de amostras para bom proveito das técnicas de caracterização de escala microscópica.

Nesta sessão serão discutidas as técnicas, cuidados, parâmetros e procedimentos adotados no âmbito das análises macro e nanoestrutural das amostras de concreto, especificamente na região da ZT, para alcançar os objetivos propostos neste trabalho. Foram analisadas as seguintes características e propriedades nesta região específica, conforme **Figura 3.13** que segue.

Figura 3.13 – Características e propriedades analisadas na ZT



Fonte: Autor (2019)

3.2.5.1 Preparação das amostras

Para cada tipo de concreto preparado (famílias) foram produzidos 04 (quatro) corpos de prova cilíndricos, com as dimensões 7,5 cm de diâmetro e 15 cm de altura, para cada idade específica a ser analisada. As idades dos concretos escolhidas para investigação da ZT foram 28 e 182 dias, possibilitando um tempo maior para obter comportamentos e dados distintos.

A partir dos CP's (7,5 x 15 cm), foram extraídas 2 pastilhas com 1,5 cm de espessura aproximadamente, com uso de serra circular de bancada, preferencialmente cortadas pelo eixo central dos CP's, conforme **Figura 3.14**.

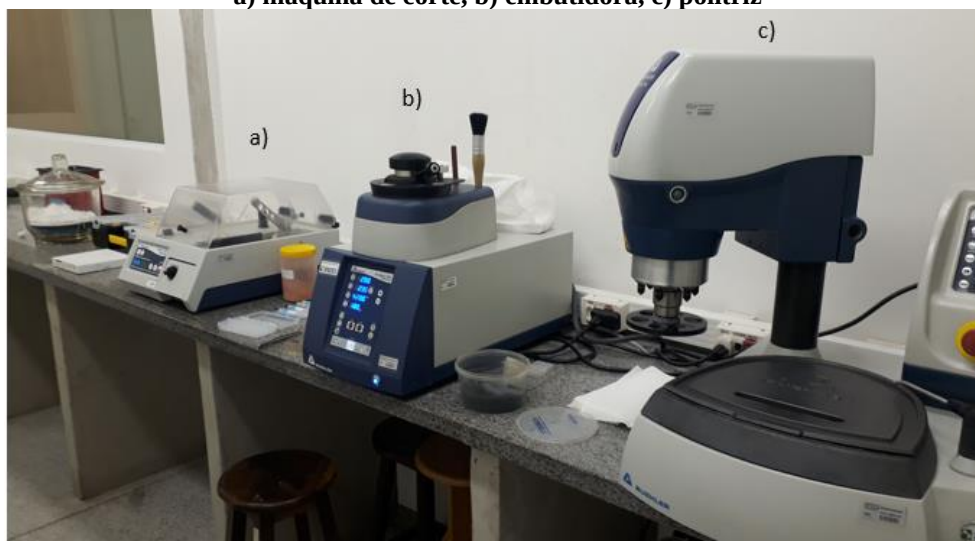
Figura 3.14 – Primeira etapa de redução das amostras



Fonte: Autor (2019)

A partir desta etapa, todo o processo de preparação das amostras para análises micro e nanoestruturais foram realizadas no Laboratório de Preparação de Amostras de Pesquisa – microscopia, no campus II da USP em São Carlos-SP, **Figura 3.15**.

Figura 3.15 – Laboratório de Preparação de Amostras de Pesquisa – microscopia.
a) máquina de corte, b) embutidora, c) politriz



Fonte: Autor (2019)

Os discos cortados, por sua vez, eram reduzidos em máquina de corte de alta precisão, com intuito de preservar estruturas microscópicas das amostras. A máquina de

corte de alta precisão utiliza força de corte alimentada por gravidade para reduzir a deformação nas amostras, além de controlar a rotação e precisão dimensional do corte. A IsoMet 1000, fabricada pela marca americana Buehler, é uma serra de corte de precisão projetada para o corte de vários tipos de materiais com mínima deformação, com as seguintes especificações técnicas.

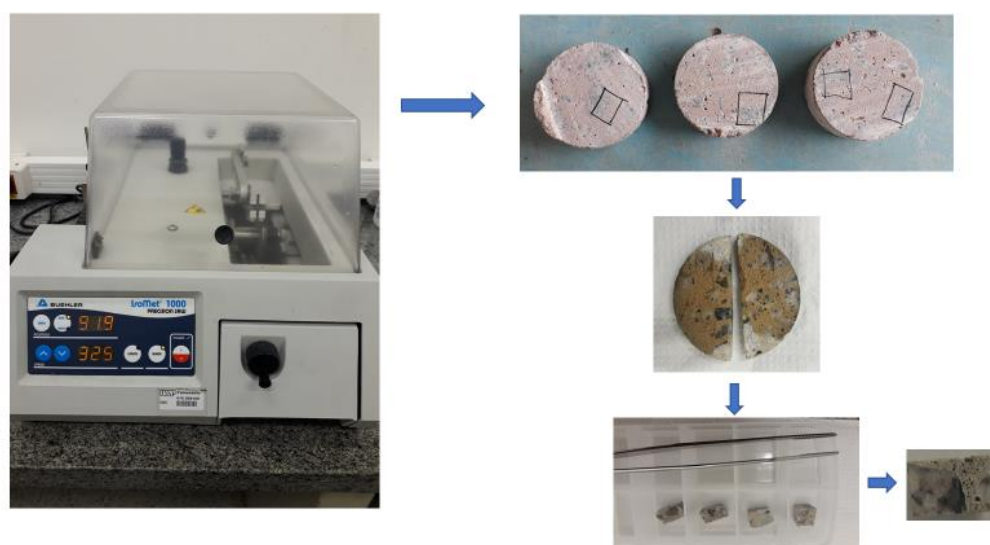
Tabela 3.18 - Especificações técnicas da máquina de corte

Especificação	Faixa
RPM a 60 Hz	100 a 975
Capacidade de corte	2,00" – 50,00 mm
Disco	Diamante 7"
Potência	1/8 Hp / 90 W

Fonte: Autor (2019)

A **Figura 3.16** mostra a segunda etapa de corte das amostras. Foi utilizado disco de diamante de 4'', sendo 102 mm de diâmetro e 0,3 mm de espessura.

Figura 3.16 – Segunda etapa de redução das amostras



Fonte: Autor (2019)

O tamanho final das amostras reduzidas eram 10 x 10 mm (+/- 2 mm) (comprimento e largura) e espessura/altura de 60 mm (+/- 6 mm).

Para garantir a idade específica dos concretos, as amostras cortadas, quando completadas 28 e 182 dias foram imersas no álcool isopropílico PA ACS (C_3H_8O), teor de

pureza em 99,5%, por 24 horas, com intuito de interromper as reações de hidratação. Após esse período, as amostras ficaram acondicionadas em dissecador com camada de algodão, potencializando a retenção de umidade do ar.

As amostras, com suas reações de hidratação interrompidas, não tiveram mais contato com água ou elementos que pudessem interferir no processo de hidratação dos compostos cimentícios.

Para os procedimentos de preparação de amostras, foi escolhido um embutimento que fosse compatível com as posteriores técnicas de análises micro e nanoestruturais, ou seja, os equipamentos de análises como MEV, EDS e nanoindentador precisam ser compatíveis com as amostras a serem preparadas, para isso, utilizou-se a embutidora SimpliMet XPS1, fabricada pela Buehler, **Figura 3.17**.

Figura 3.17 – Embutidora SimpliMet XPS1



Fonte: Autor (2019)

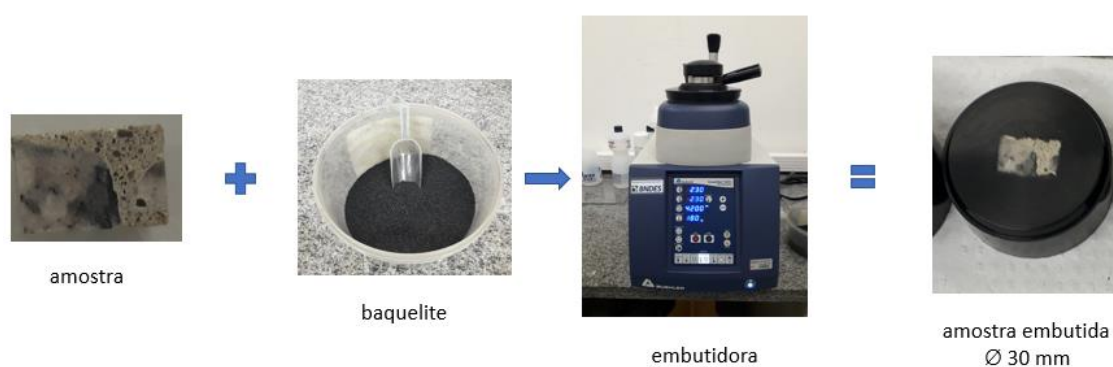
O processo de embutimento automatizado, **Figura 3.18**, com controle de temperatura, tempo e pressão favorecem à precisão dimensional da amostra. O paralelismo entre as faces inferior e superior é garantido com precisão. Para o embutimento utilizou-se a baquelite em pó, obedecendo as condições de preparo propostas pelo fabricante, **Tabela 3.19**, com tempo de aquecimento e resfriamento em 2 minutos e 30 segundos cada. Pressão utilizada foi de 4200 psi (290 bar) e temperatura de 180 °C (350 °F). Ressalta-se que a superfície da amostra a ser analisada fica em contato com o porta amostra da embutidora, não sendo exposta ao processo de aquecimento do embutimento nem ao baquelite.

Tabela 3.19 - Especificações para embutimento

Espessura da amostra	Temperatura	Pressão	Tempo
25 mm	150 °C	4200 psi	1'30''
40 mm	150 °C	4200 psi	1'30''
50 mm	180 °C	4200 psi	2'30''
60 mm	180 °C	4200 psi	2'30''

Fonte: Autor (2019)

Figura 3.18 – Processo de embutimento da amostra



Fonte: Autor (2019)

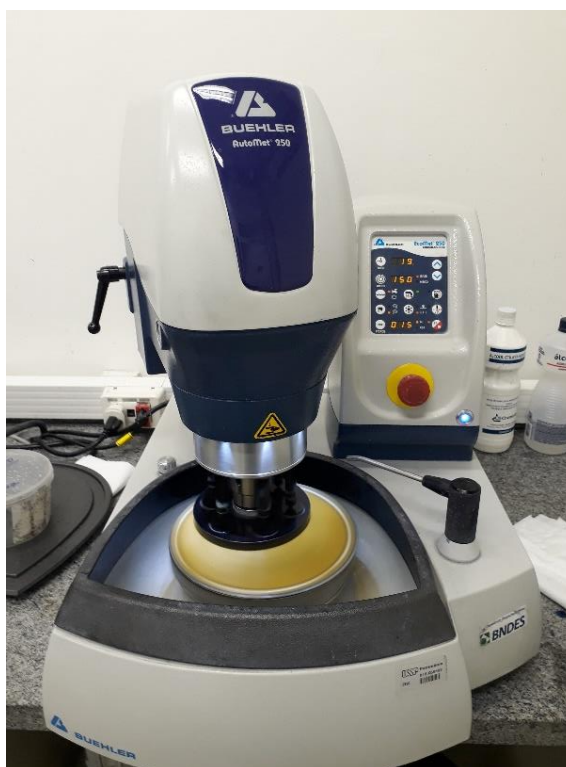
Posteriormente ao processo de embutimento, as amostras passaram pela etapa de lixamento, utilizando-se lixas com grãos abrasivos de carbeto de silício nas seguintes especificações de granulometria: 320, 400, 600 e 1200. Cada amostra foi cuidadosamente lixada, com giros de 90° sentido horário a cada intervalo de tempo específico. A lubrificação/resfriamento do lixamento foi feita com pulverização de álcool. No momento de trocar a lixa, as amostras passavam por banho ultrassônico por 2 minutos, com intuito de retirar resíduos oriundos do lixamento daquela granulometria específica.

Após cada processo de lixamento em determinado tipo de lixa, as amostras eram investigadas em microscópico para verificação do acabamento da superfície, fazendo o controle de tempo necessário de lixamento para cada tipo de lixa e amostra.

Após processo de lixamento, as amostras foram submetidas ao processo de polimento, utilizando-se de a Politriz Automet 250, **Figura 3.19**, fabricada pela Buehler. Este equipamento é um sistema de preparação de amostras semiautomático, completo com lixadeira/politriz em base simples e velocidade variável da politriz de 10 a 500 rpm com

incrementos de 10 rpm, e velocidade do cabeçote de polimento de 30 a 60 rpm com incrementos de 10 rpm, com controle de sentido de rotação, carga de 1 a 10 lbs (5 - 45N) para aplicação por amostra e 05 a 60 lbs (20- 260N) por força central, tempo selecionável de 20 segundos a 99 minutos com incrementos de 10 segundos.

Figura 3.19 – Politriz Automet 250



Fonte: Autor (2019)

No processo de polimento foram utilizadas pastas de diamante com as seguintes granulometrias: 6, 3, 1 e 0,25 μm e pano para polimento metalográfico com 200 mm de diâmetro. As condições de programação do polimento foram determinadas em processo de testes. As amostras eram investigadas em microscópio óptico a fim de observar a regularidade de sua superfície, até formar uma padronização das variáveis do equipamento: tempo, pressão, rotação da base e rotação do cabeçote. A **Figura 3.20** detalha o processo de polimento das amostras numa esquematização.

Figura 3.20 – Esquematização do polimento



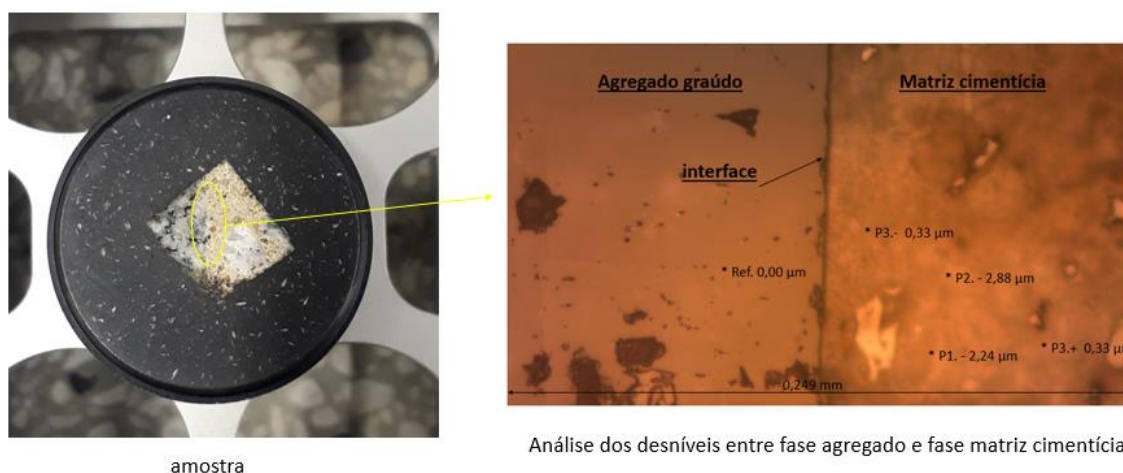
Fonte: Autor (2019)

O processo de lubrificação/resfriamento, durante a execução do polimento, foi feito com fluido lubrificante fornecido pela Buehler, específico para amostras que não devem entrar em contato com água.

Para cada tipo de pasta a ser utilizada, as amostras eram limpas em banho ultrassônico por 2 minutos, imersas em álcool isopropílico.

A finalização da preparação das amostras era confirmada com a análise da topografia da superfície da amostra, especificamente na zona de transição. O critério utilizado foi de desníveis máximo de 3 µm, pelo fato do agregado e a pasta serem de materiais distintos, com durezas diferentes, os desníveis mais consideráveis eram justamente nessa região, **Figura 3.21**. A delimitação do desnível foi determinada pelo fabricante do nanodurômetro, por questões instrumentais do equipamento.

Figura 3.21 – Análise da topografia na superfície de polimento



Fonte: Autor (2019)

Após o procedimento de polimento, as amostras foram submetidas ao banho ultrassônico novamente, por 5 minutos para cada amostra. Depois da limpeza, ficaram acondicionadas em dissecador com camada de algodão para conter umidade. A temperatura e umidade relativa do ar no ambiente do laboratório foram registradas na média de 22 °C e 55% respectivamente.

3.2.5.2 Nanoindentação na zona de transição

Para cada tipo de concreto preparado, foram selecionadas 04 amostras para cada idade específica a ser analisada. Foram executados ensaios de nanoindentação nos concretos nas idades de 28 e 182 dias.

Para execução dos ensaios, foi utilizado o Nanodurômetro fabricado pelo ZwickRoell, grupo alemão de referência internacional na área de máquinas e equipamentos de testes de dureza, modelo ZHN - Sistema Universal de Testes Nanomecânicos, **Figura 3.22**. Trata-se de um equipamento usado para caracterização mecânica abrangente de camadas finas ou pequenas áreas de superfície com a força necessária e resolução de deslocamento. Isso inclui medir a dureza de recuo, o módulo de indentação e a dureza de Martens conforme ISO 14577 (teste de indentação instrumentada), com as seguintes características técnicas, **Tabela 3.20**. O ZHN funciona como uma dureza de profundidade

testador na faixa de micro, com uma força máxima de 2 N. Também pode ser usado na faixa nano para indentação profundidades inferiores a 200 nm.

Os ensaios foram realizados no LabNano - Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies da UFPR, Departamento de Física, do campus I – Curitiba-PR.

Tabela 3.20 - Especificações técnicas do nanodurômetro

Descrição	Dados
Força máxima	2 N
Profundidade mínima	< 200 nm
Resolução de Deslocamento	< 0,01nm
Lente de aumento	1000x /3350x
Resolução das imagens	254 nm / 76 nm
Campo de visão	324 x 259 μm / 96 x 77 μm

Fonte: Autor (2019)

Figura 3.22 – Nanodurômetro ZHN



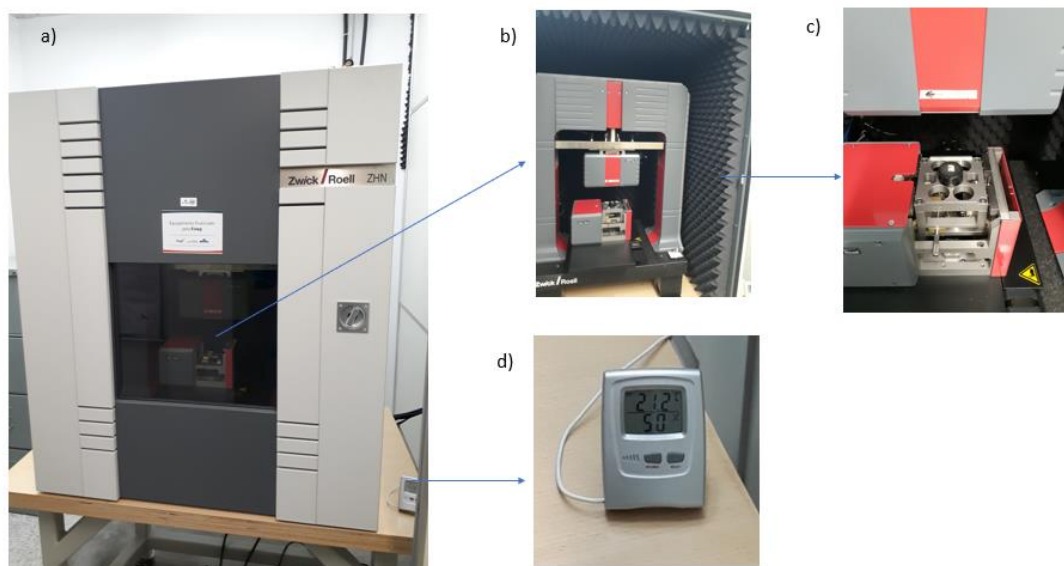
Fonte: ZwickRoell (2019)

O equipamento é projetado para a determinação de dureza e módulo de elasticidade de materiais e sistemas de revestimento. A escala micro e nano é especificada da norma EN

ISO 14577 são abrangidos ao padrão (teste de indentação instrumentada para a determinação de dureza e outros parâmetros de materiais para materiais). Além disso, o nanodurômetro também pode executar testes cíclicos de indentação.

O equipamento foi instalado sobre piso de concreto armado, com estrutura independente do piso do Laboratório, instalado em câmara com isolamento acústico, revestida em material isolante, com intuito de amenizar quaisquer ruídos sonoro ou vibração mecânica externa. A temperatura e umidade relativa do ar do ambiente do Laboratório eram constantemente monitoradas e mantidas em 21 °C e 50% respectivamente.

Figura 3.23 – Nanodurômetro ZHN da UFPR
nanodurômetro, b) câmara de isolamento acústico, c) porta amostra, d) controle de temperatura e umidade relativa do ar



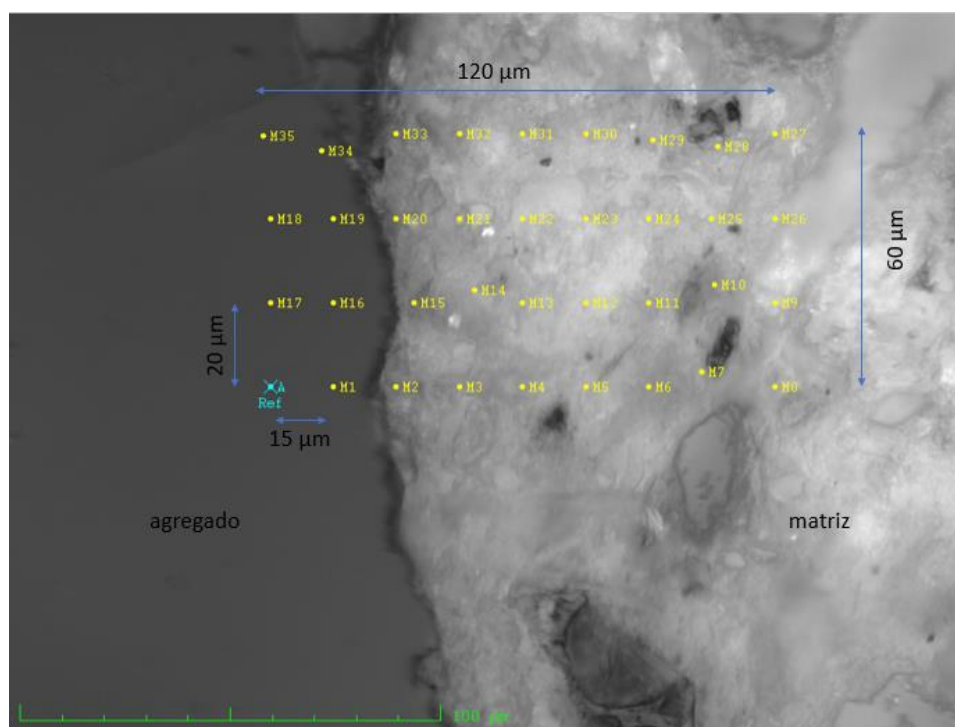
Fonte: Autor (2019)

Para análise mais precisa da nanodureza e módulo de elasticidade dos concretos na região da ZT, foram usados 4 perfis horizontais em cada amostra, num comprimento total de 120 μm e espaçados verticalmente em 20 μm , ou seja, padronizou-se uma análise com uma matriz de pontos, 9 na horizontal espaçados em 15 μm e 4 na vertical espaçados em 20 μm , conforme **Figura 3.24**, totalizando 36 indentações por amostra, considerando que são 04 amostras pra cada família de concreto, totalizam 144 indentações por família estudada.

A análise estatística foi realizada através de média aritmética das indentações com determinação do desvio padrão, a ser verificado a consistência dos dados se são satisfatórios para promover resultados consistentes e conclusivos. O número de indentações são compatíveis com os procedimentos metodológicos dos trabalhos de Xu, et al. (2017),

Rossignolo et al. (2017), Hu (2014), Wang et al (2009) e Mondal (2008).

Figura 3.24 – Definição da malha de indentações

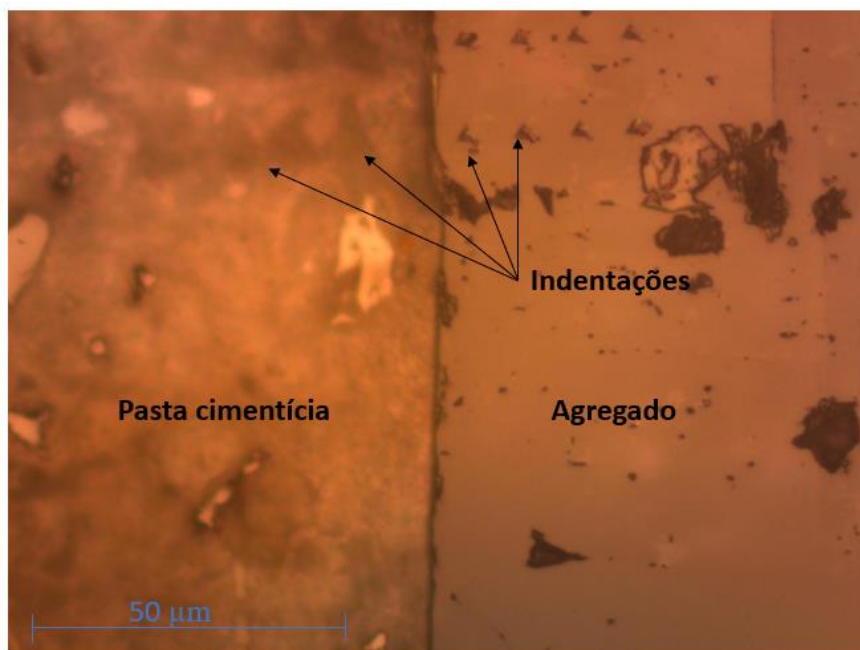


Fonte: Autor (2019)

Os parâmetros de carga máxima, tempo de carregamento e descarregamento foram obtidos com base nas referências do Capítulo 2 deste trabalho, porém, foram feitos testes para qualificação desses parâmetros, dos quais precisaram ser reajustados. Com amostras reservas, foram feitos testes para que a profundidade máxima das indentações ficassem entre 250 – 600 nm, considerada uma profundidade adequada e compatível com as análises dos compostos cimentícios hidratados. HU (2014), WANG et al (2009) e MONDAL (2008).

Com execução dos testes nas amostras reservas, utilizou-se cargas de 300, 200, 100, 10, 5 e 2 mN, a carga máxima compatível com profundidade máxima desejada foi de 5 mN ou 5000 μ N, a ponta utilizada foi Berkovich (raio de 0,6 mm, ângulo de 142,3°) a **Figura 3.25** retrata um dos testes realizados para escolha ideal da carga aplicada, neste caso, de 100 mN, devidamente descartada. Todas análises mantiveram uma programação de ensaio, o indentador assim que entra em contato com a superfície da amostra aplica uma carga com taxa constante de 166,7 mN/s. Os tempos de carregamento e descarregamento foram de 10 segundos cada.

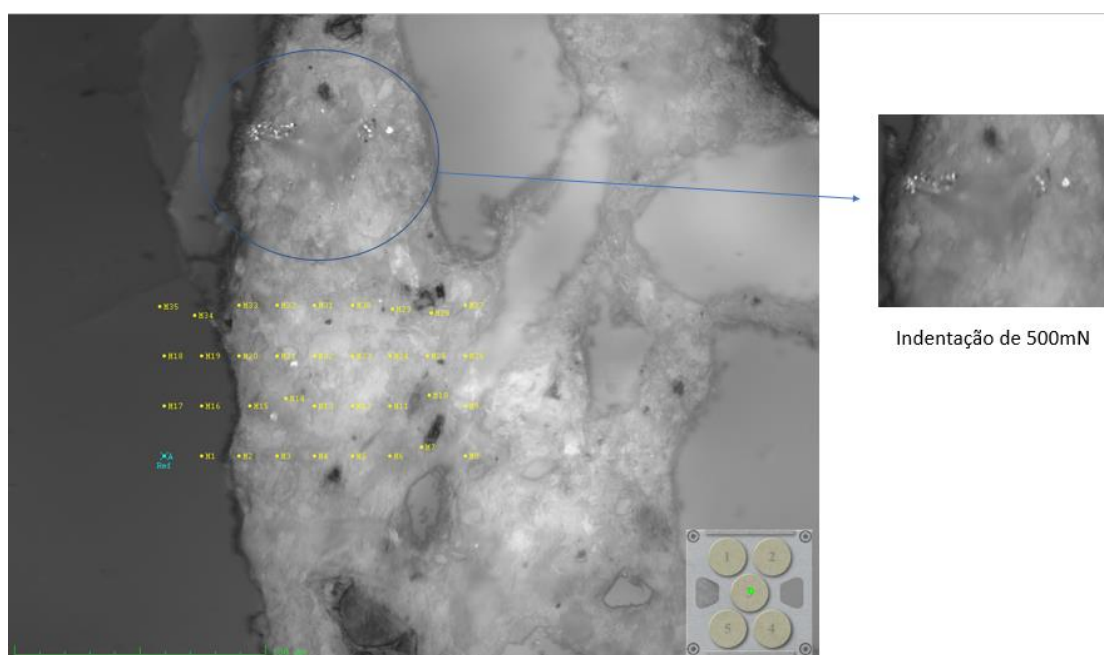
Figura 3.25 – Indentação teste de 100 mN



Fonte: Autor (2019)

Um dos principais desafios desse trabalho e também um dos seus objetivos norteadores é a correlação de técnicas de caracterização da ZT e o confronto dos dados obtidos para comparação e posterior análise de correlação quantitativa com as propriedades macroestruturais. Para que isso fosse possível, a área de análise das indentações, mostrada na **Figura 3.26**, precisaria ser analisada pelas outras técnicas sugeridas (MEV/EDS), ou seja, no Microscópio Eletrônico de Varredura. Seria necessário encontrar a área das indentações, 120 x 60 μm, numa amostra de tamanho aproximado de 1,00 x 1,00 cm, muito difícil de encontrar. Sendo assim, na ZT, foi feito uma indentação proposital com carga de 500 mN acima da malha de indentações analisada, para que no MEV a região possa ser encontrada. A Figura 3.27 mostra a malha de indentações de uma amostra e a indentação de 500 mN acima da malha, como objeto de referenciamento de localização.

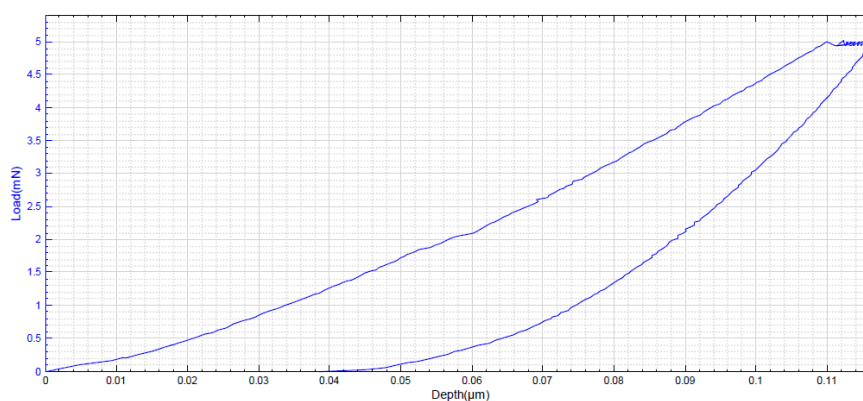
Figura 3.26 – Indentação de 500 mN para localização da malha no MEV



Fonte: Autor (2019)

Cada indentação teve gráfico de carga x deslocamento (profundidade) plotado, oferecendo condições de interpretação do comportamento elástico do ponto específico, anomalias, defeitos e possíveis erros ocorridos, segundo modelo esboçado na **Figura 3.27**.

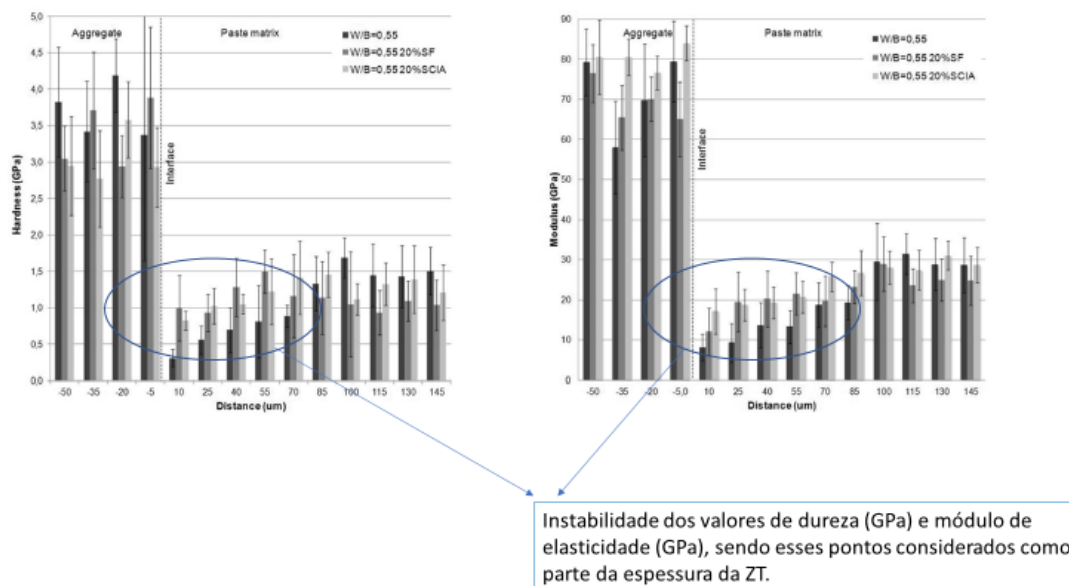
Figura 3.27 – Gráfico de carga x deslocamento



Fonte: Autor (2019)

Através da técnica da nanoindentação, serão definidos os valores de espessura da ZT dos concretos estudados, considerando a espessura da zona de transição como a distância da linha de transição (interface) até o ponto que houve estabilização dos valores de dureza e módulo, segue exemplo do gráfico do trabalho de Rossignolo (2017), em que os valores de dureza e módulo de elasticidade são elencados nos gráficos a seguir, **Figura 3.28**.

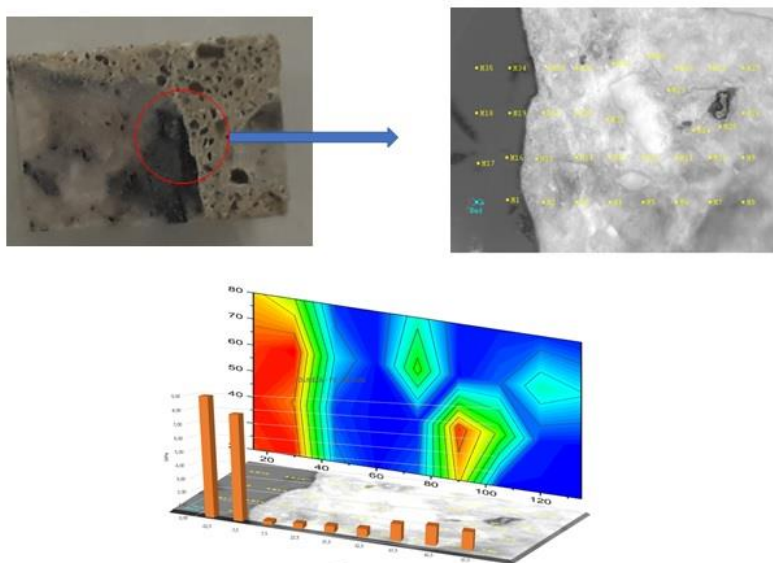
Figura 3.28 – Gráficos de dureza e módulo de elasticidade



Fonte: Adaptado de Rossignolo (2017)

Os gráficos de Dureza (H) e distância na ZT (μm) foram plotados na imagem real da área de investigação. Para facilitar a constatação da instabilidade na ZT foi feito um zoom para facilitar visualização dos valores instáveis, porém, a ferramenta de gráfico de contorno é a que melhor ilustra o comportamento de instabilidade dos valores de indentação na ZT, conforme modelo de resultado da **Figura 3.29**.

Figura 3.29 – Análise da ZT por nanoindentação – Mapa de contorno

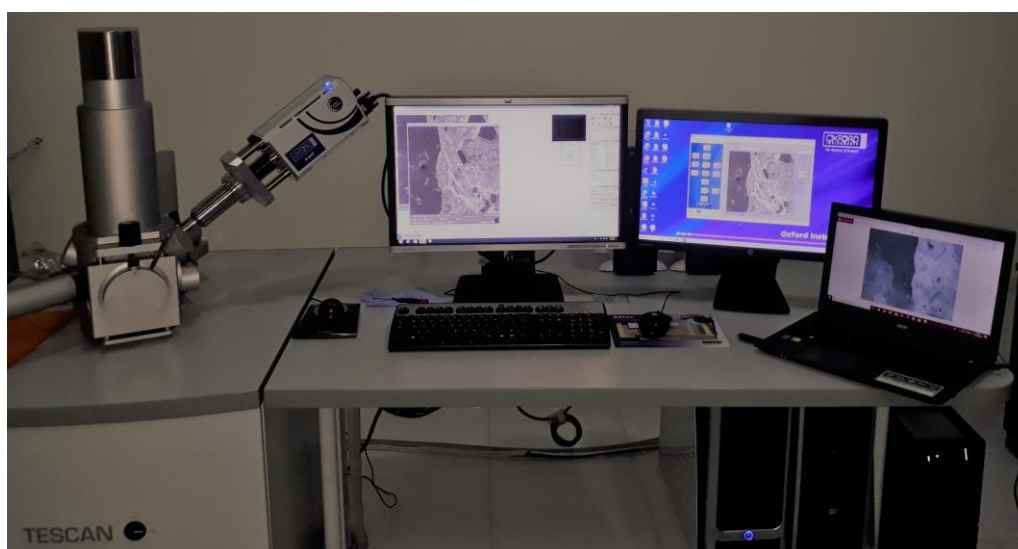


Fonte: Autor (2019)

3.2.5.3 Análise da zona de transição por MEV/EDS

As mesmas amostras preparadas e submetidas aos ensaios de nanodureza foram usadas para investigação da sua ZT através das técnicas de MEV/EDS. A única etapa adicional será a metalização da superfície da amostra com camada fina de ouro, com intuito de melhorar resolução das imagens no MEV. Na **Figura 3.30** tem-se o uso de MEV/EDS e computadores para monitoramento de imagens.

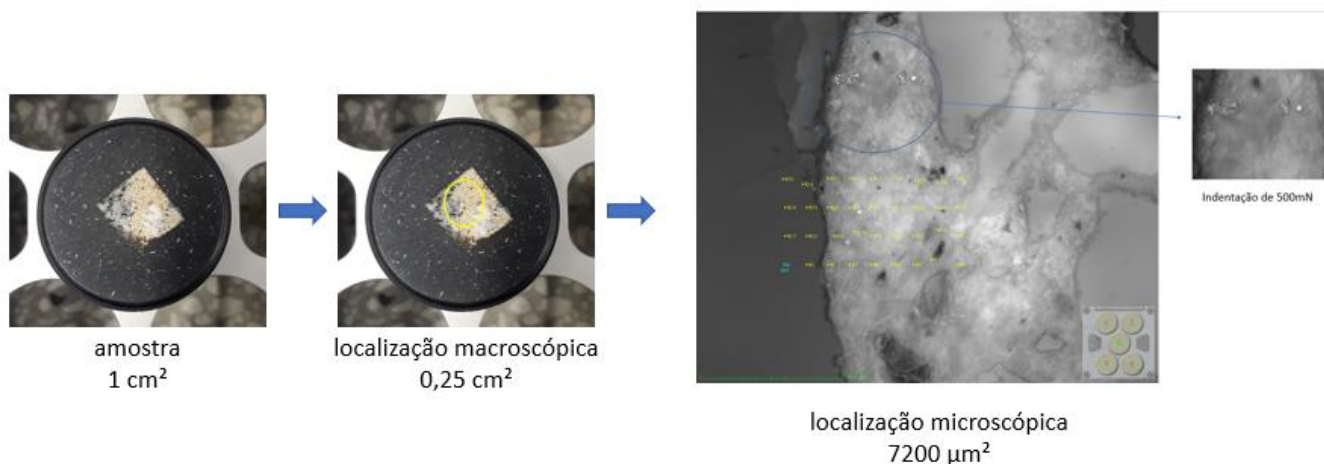
Figura 3.30 – Análise da ZT por MEV/EDS



Fonte: Autor (2019)

Em primeiro momento, nas análises com o MEV, a prioridade é procurar a região em que foi adotada a malha de indentações, através de referenciamento de localização previamente feito com o microscópio do nanodurômetro, conforme esboçado na **Figura 3.31**.

Figura 3.31 – localização da malha de indentações para MEV/EDS

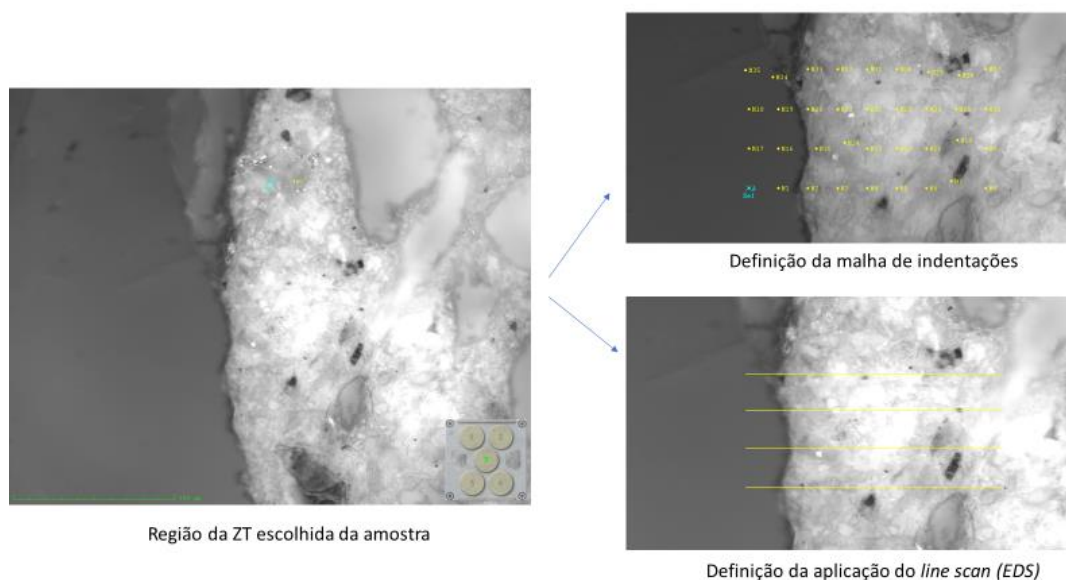


Fonte: Autor (2019)

Uma vez localizada a malha das indentações, a região passou por análises de espectroscopia de raios X por dispersão em energia, ou simplesmente, espectroscopia de dispersão em energia. Um feixe de elétrons é focalizado sobre a amostra no microscópio eletrônico de varredura. Os elétrons do feixe primário penetraram na amostra e interagem com seus os átomos. Dois tipos de raios-X resultam dessas interações: raios X Bremsstrahlung, que significa "radiação de frenagem" e são referidos como raios X contínuos e os raios X característicos. Os raios X serão detectadas por um detector de dispersão de energia que apresenta como sinal um espectro, ou histograma de intensidades (número de raios-X ou taxa de contagens de raios-X) em função da energia. As energias dos raios-X característicos permitirão por sua vez que os elementos que constituem a amostra sejam identificados, enquanto que as intensidades dos picos de raios X característicos permitem que as concentrações dos elementos sejam quantificadas.

Nesta pesquisa, foi utilizada a ferramenta “*line scan*”, caracterizada pela determinação de uma linha a ser aplicada os feixes de elétrons, a serem aplicados em pontos específicos equidistantes em 5 µm na horizontal com comprimento total de 120 µm e equidistantes 20 µm na vertical, sendo a localização da linha exatamente sobreposta às linhas horizontais da malha de indentações, tendo a possibilidade de correlacionar os valores de módulo de elasticidade e dureza daqueles pontos específicos com as composições químicas fornecidas pelas análises de espectroscopia de dispersão em energia, conforme **Figura 3.32**.

Figura 3.32 – Malha de indentação e definição do *line scan* na ZT da amostra



Fonte: Autor (2019)

Rossignolo (2003), em sua tese, trabalhou nesta metodologia, usando as proporções de composição dos elementos químicos estudadas por TAYLOR e NEWBURY (1984), SARKAR et al. (1992), WASSERMAN e BENTUR (1996) e KJELLSEN et al. (1998), com intuito de correlacionar as relações das razões de elementos químicos com os compostos hidratados do cimento, principalmente o C-S-H, CH e o AFm, nas seguintes relações, conforme **Tabela 3.21**.

Tabela 3.21 - Relações dos óxidos com os compostos hidratados

Composto	Ca / Si	(Al + Fe) / Ca	S / Ca
C-S-H	$0,8 \leq \text{Ca/Si} \leq 0,25$	$(\text{Al}+\text{Fe}) / \text{Ca} \leq 0,2$	
CH	$\text{Ca/Si} \leq 10,00$	$(\text{Al}+\text{Fe}) / \text{Ca} \leq 0,04$	$\text{S/Ca} \leq 0,04$
AFm	$\text{Ca/Si} \leq 4,00$	$(\text{Al}+\text{Fe}) / \text{Ca} > 0,4$	$\text{S/Ca} > 0,15$

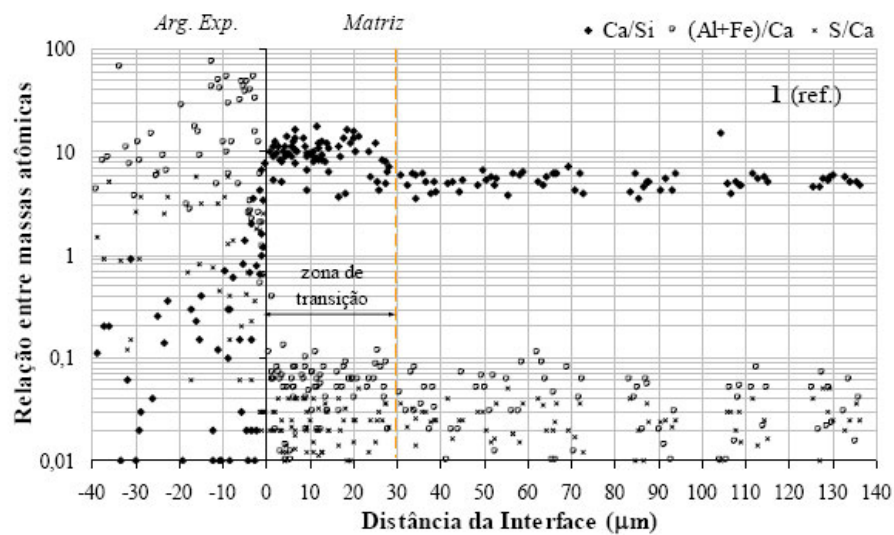
Fonte: Autor (2019)

A espessura da ZT será determinada através da análise semiquantitativa das correlações entre as razões dos óxidos existentes na região seguindo os dados da **Tabela 3.21**, como a ZT é caracterizada pelas diferentes concentrações dos compostos hidratados do encontrado na matriz cimentícia, essas regiões específicas de concentrações distintas serão consideradas como a fase ZT (ROSSIGNOLO, 2003).

No trabalho de Rossignolo et al. (2013) as regiões denominadas ZT dos concretos

foram analisadas pela técnica de MEV/EDS, apresentado os resultados da seguinte forma:

Figura 3.33 – Análise de ZT utilizando método semiquantitativo por MEV/EDS



Fonte: Rossignolo (2013)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No intuito de obter resultados que oferecem possibilidade de discussões, análises e conclusões, o programa experimental foi executado e ofereceu subsídios para formação deste Capítulo.

Serão apresentados os resultados das análises desenvolvidas nos concretos divididas em dois grupos: resultados da macroestrutura, que compreendem os resultados de resistência mecânica à compressão axial; e os resultados da micro e nanoestrutura, que compreendem os ensaios de nanoindentação, MEV e EDS, todos voltados para análise da ZT.

4.1 Resultados da macroestrutura dos concretos

No âmbito da macroestrutura do concreto, foi escolhida a resistência mecânica à compressão axial como variável dependente, com intuito de correlacionar com caracterização da zona de transição dele. Dessa forma podemos comparar com resultados de trabalhos da área e otimizar a discussão da influência da micro e nanoestrutura com as propriedades da macroestrutura dos concretos.

A **Tabela 4.1** apresenta os resultados de resistência mecânica à compressão axial dos concretos nas idades específicas, variando de 24 horas a 182 dias.

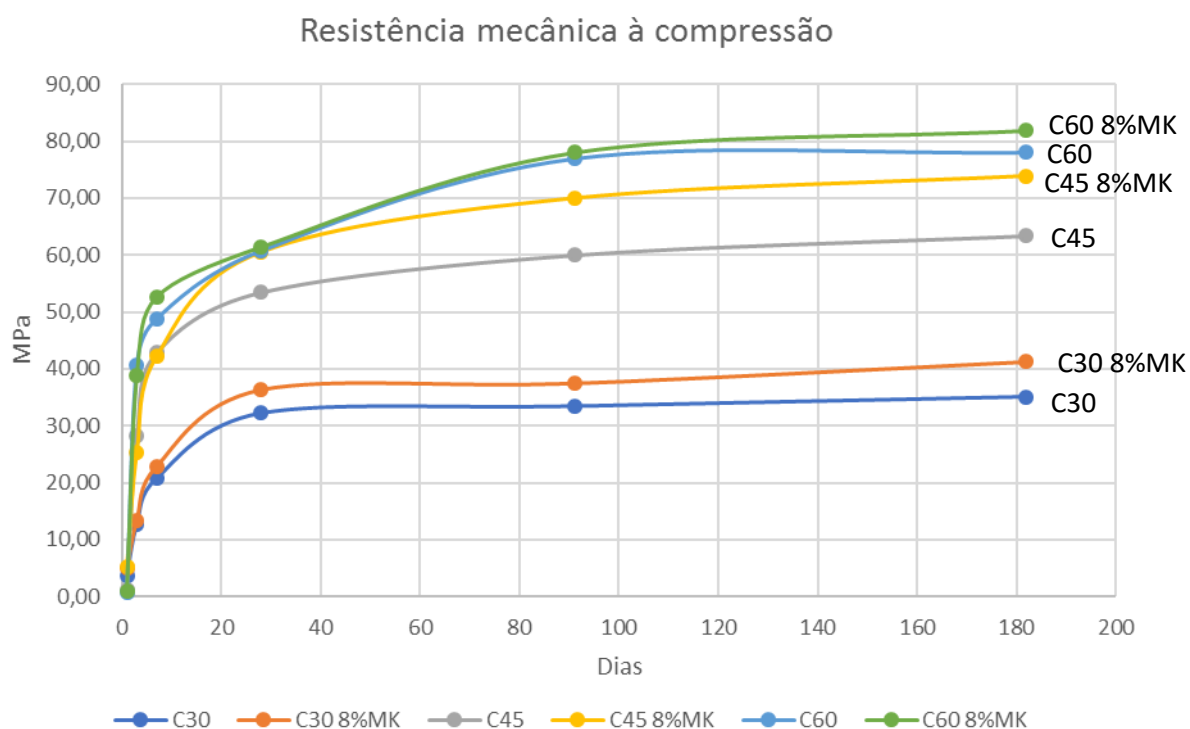
Tabela 4.1 – Resistência mecânica à compressão dos concretos ao longo do tempo

Família	1	3	7	28	91	182
C30	3,72	12,71	20,77	32,21	33,44	35,10
C30 8%MK	4,90	13,44	22,89	36,32	37,45	41,22
C45	1,22	28,19	42,82	53,44	60,00	63,40
C45 8%MK	5,20	25,40	42,23	60,54	70,00	73,89
C60	0,81	40,71	48,85	60,80	77,00	78,10
C60 8%MK	0,94	38,82	52,68	61,45	78,00	81,85

Fonte: Autor (2019)

A adição prefixada em 8% de metacaulim nos concretos preparados com consumos de cimento distintos possibilita avaliar as consequências de sua incorporação para concretos de resistências diferentes. A **Figura 4.1** mostra comportamento dos concretos à compressão, com e sem adição de MK, ao longo do tempo.

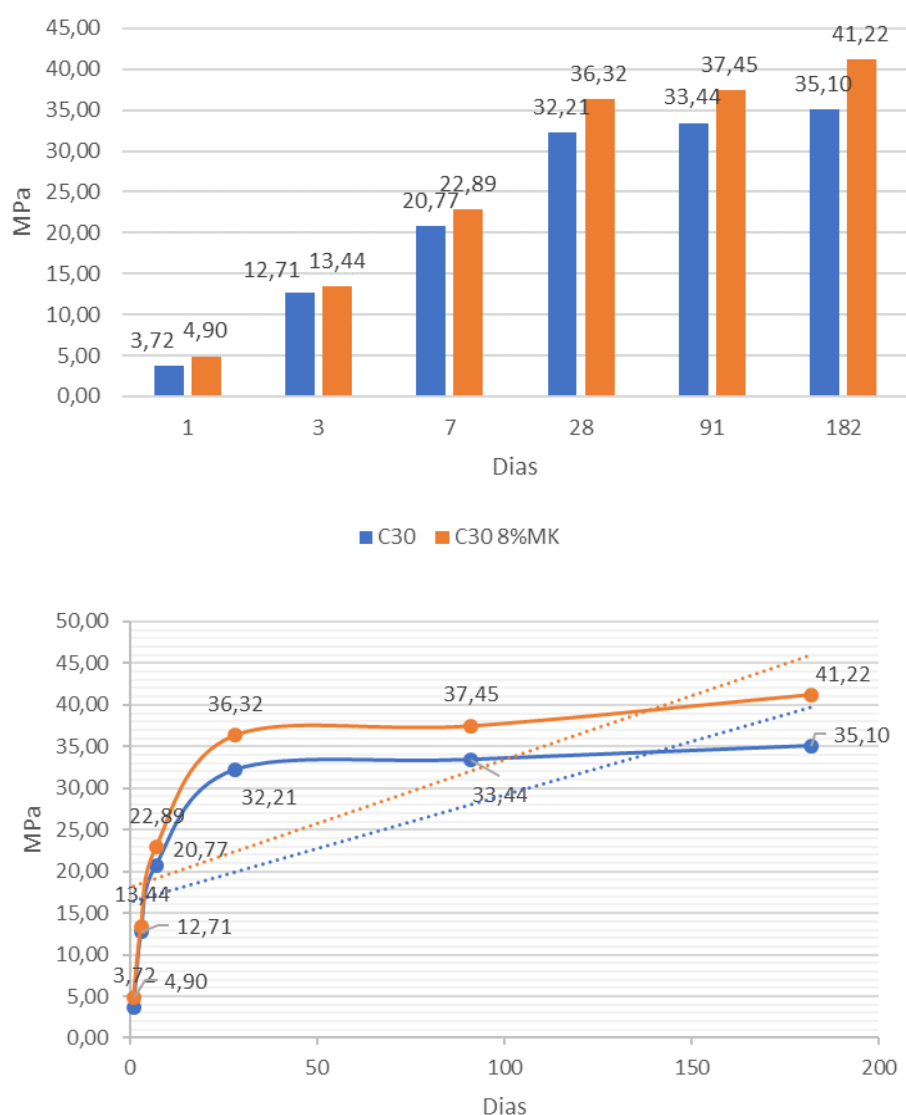
Figura 4.1 – Resistência mecânica à compressão ao longo do tempo



Fonte: Autor (2019)

No geral, a incorporação de MK nos concretos possibilitou aumento na resistência à compressão axial, porém, o consumo de cimento dos concretos é um fator que influencia no impacto do aumento de resistência com a incorporação do MK. Percebe-se que o concreto C60, consumo de cimento de 512 kg/m³, com a incorporação de MK tem um ganho de resistência discreto em comparação aos concretos C30 e C45 (consumo de cimento de 280 e 370 kg/m³ respectivamente), constatando-se que o teor ideal da incorporação do MK varia de acordo com o consumo de cimento, corroborando com os trabalhos de Dinakar, Sahoo e Sriram (2013), Schmidt e Allem (2016), Sharma e Rizwan (2017).

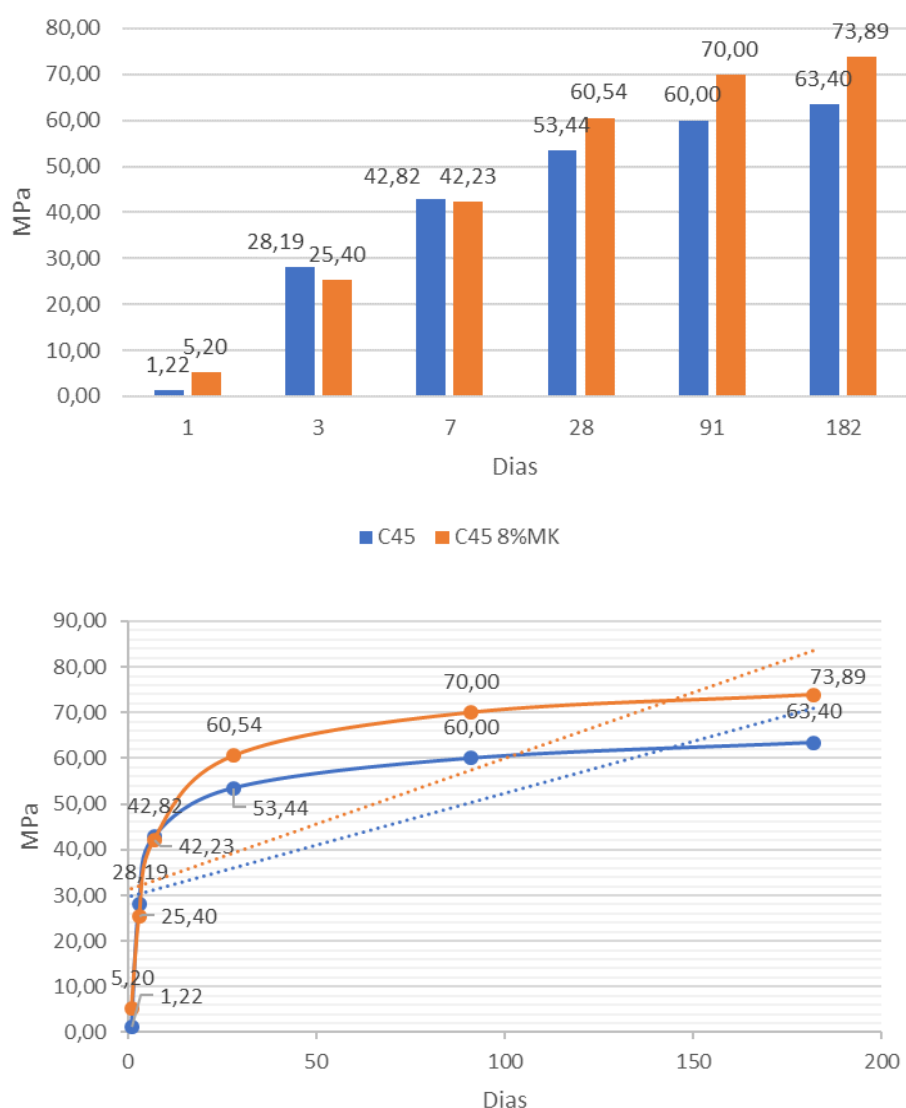
Figura 4.2 – Comportamento mecânico do C30 e C30 8%MK



Fonte: Autor (2019)

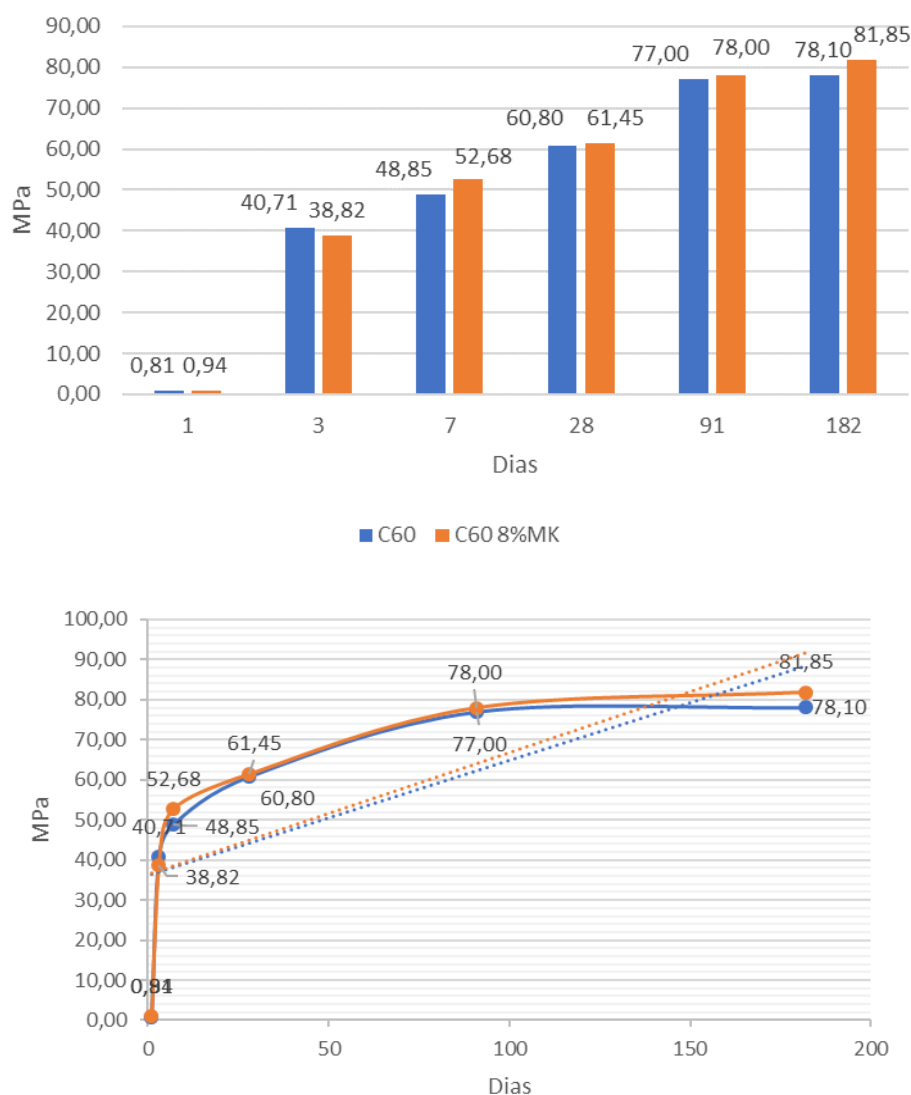
Para o concreto C30, consumo de cimento de 280 kg/m³, o aumento da resistência mecânica se dá até os 28 dias de forma exponencial, atingindo à resistência de 32,21 MPa, após essa idade, o ganho de resistência é discreto, chegando aos 182 dias com 35,10 MPa. Com a incorporação de MK, o C30 8%MK possibilita uma melhora no desempenho mecânico, chegando aos 182 dias com 41,22 Mpa, um aumento de 14,85%. Contata-se que o aumento de resistência mecânica com MK foi mais acentuado em idades avançadas, pois os 28 dias de idade, a diferença foi de 11,31%. Esse comportamento já era previsto, sendo apresentado nos estudos de Mehta; Aïtcin, (1990); Wild; Khatib; Jones, (1996); Isaia; Gastaldini; Moraes, (2003); Justice; Kurtis, (2007).

Figura 4.3 – Comportamento mecânico do C45 e C45 8%MK



Fonte: Autor (2019)

Para o concreto C45, consumo de cimento de 370 kg/m³, o aumento da resistência mecânica se dá até os 28 dias de forma exponencial, atingindo à resistência de 53,44 MPa, após essa idade, o ganho de resistência ainda é considerável, chegando aos 182 dias com 63,40 MPa. Com a incorporação de MK, o C45 8%MK possibilita uma melhora no desempenho mecânico, chegando aos 182 dias com 73,89 Mpa, um aumento de 14,20%. Contata-se que o aumento de resistência mecânica com MK foi mais acentuado em idades avançadas, pois os 28 dias de idade, a diferença foi de 11,72%. Esse comportamento também já era previsto, sendo apresentado nos estudos de Mehta; Aïtcin, (1990); Wild; Khatib; Jones, (1996); Isaia; Gastaldini; Moraes, (2003); Justice; Kurtis, (2007).

Figura 4.4 – Comportamento mecânico do C60 e C60 8%MK

Fonte: Autor (2019)

Para o concreto C60, consumo de cimento de 512 kg/m³, o aumento da resistência mecânica se dá até os 28 dias de forma exponencial, atingindo à resistência de 60,80 MPa, após essa idade, o ganho de resistência ainda é considerável, chegando aos 182 dias com 78,10 MPa. Com a incorporação de MK, o C60 8%MK possibilita uma melhora muito discreta no desempenho mecânico, chegando aos 182 dias com 81,85 Mpa, um aumento apenas de 4,60%. Contata-se que o aumento de resistência mecânica com MK foi mais acentuado em idades avançadas, pois os 28 dias de idade, a diferença foi de 11,72%. Esse comportamento também já era previsto, sendo apresentado nos estudos de Mehta; Aïtcin, (1990); Wild; Khatib; Jones, (1996); Isaia; Gastaldini; Moraes, (2003); Justice; Kurtis, (2007).

Nas primeiras 24 horas de idade, os concretos com alto consumo de cimento, C45, C45 8%MK, C60 e C60 8%MK, apresentaram valores de resistência mecânica reduzidos em relação ao C30 e C30 8%MK, esse fenômeno foi observado em detrimento ao tempo de prolongado, a incorporação de MK com o uso de aditivo polifuncional, para que fosse mantido a consistência com *slump* de 12,5 cm, ocasionaram retardo do tempo de pega, porém, aos 3 dias de idade, o endurecimento foi efetivo e com valores de resistência condizentes com sua classe.

4.2 Resultados da micro e nanoestrutura do concreto

Conforme programa experimental, detalhado no Capítulo 3, os concretos foram analisados em sua micro e nanoestrutura para fornecimento de dados com intuito de atingir os objetivos deste trabalho, serão elencados os resultados das análises da nanomecânica na ZT e das análises de composição químicas com MEV/EDS na mesma região.

4.2.1 Comportamento da ZT por análise nanomecânica - nanoindentação

A técnica da nanoindentação possibilitou investigação nanomecânica na ZT dos concretos preparados, neste item 4.2.1 apresentam-se os resultados de dureza (GPa), módulo de elasticidade (GPa) e profundidade máxima (nm) das indentações, conforme **Tabela 4.2** e **4.3**.

Tabela 4.2 - Resultados da nanoindentação dos concretos – 28 dias

DUREZA (GPa)

	agregado		matriz cimentícia						
	Distância (µm)		Distância à interface (µm)						
Famílias	-22,5µm	-7,5 µm	7,5µm	22,5 µm	37,5 µm	52,5 µm	67,5 µm	82,5 µm	97,5 µm
C30	9,43	9,62	0,29	0,38	0,39	0,49	0,91	0,82	0,91
σ	1,15	1,15	0,13	0,30	0,24	0,40	0,47	0,57	0,63
C30 8%MK	9,78	9,50	0,36	0,38	0,51	0,66	0,69	1,00	0,79
σ	0,66	1,34	0,13	0,19	0,23	0,39	0,42	1,25	0,87
C45	9,02	7,24	0,36	0,37	0,48	0,58	0,89	0,99	1,15
σ	1,22	1,37	0,14	0,19	0,13	0,17	0,42	0,31	0,74
C45 8%MK	9,72	9,67	0,36	0,38	0,51	0,66	0,69	1,00	0,88
σ	0,98	1,72	0,13	0,19	0,23	0,39	0,42	1,25	0,83
C60	9,57	9,74	0,53	0,64	0,82	0,87	1,54	1,24	1,27
σ	0,65	2,01	0,28	0,29	0,55	0,46	1,79	0,47	1,57
C60 8%MK	9,87	11,88	0,55	0,66	1,33	1,26	1,01	0,97	0,84
σ	2,16	2,88	0,35	0,39	2,20	0,83	0,55	0,52	0,50

MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)

	agregado		matriz cimentícia						
	Distância (µm)		Distância à interface (µm)						
Famílias	-22,5µm	-7,5 µm	7,5µm	22,5 µm	37,5 µm	52,5 µm	67,5 µm	82,5 µm	97,5 µm
C30	75,23	78,00	14,27	17,10	17,96	18,32	26,36	30,19	30,72
σ	7,92	14,20	2,42	4,94	4,95	1,83	16,59	11,29	13,71
C30 8%MK	76,50	80,10	18,58	25,63	31,69	31,77	33,93	41,03	30,90
σ	14,74	19,59	7,41	9,31	14,55	14,12	8,98	21,06	16,36
C45	79,88	67,75	14,27	17,90	18,89	23,47	24,55	31,73	30,72
σ	15,29	13,48	2,42	3,50	4,94	13,10	17,63	10,11	13,71
C45 8%MK	78,66	75,61	18,58	23,43	31,69	31,77	30,38	39,90	30,90
σ	4,09	4,43	7,41	9,64	14,55	14,12	9,47	21,36	16,36
C60	81,44	79,95	22,94	28,09	31,10	28,14	27,88	28,85	27,14
σ	5,50	5,70	6,00	9,40	22,17	5,87	9,07	6,31	8,72
C60 8%MK	78,21	84,53	26,25	24,49	27,00	35,09	35,36	34,78	31,29
σ	21,31	27,00	12,15	10,11	23,54	15,36	15,66	21,36	7,24

PROFUNDIDADE MÁXIMA (nm)

	agregado		matriz cimentícia						
	Distância (µm)		Distância à interface (µm)						
Famílias	-22,5µm	-7,5 µm	7,5µm	22,5 µm	37,5 µm	52,5 µm	67,5 µm	82,5 µm	97,5 µm
C30	194,29	192,00	310,25	358,38	408,25	427,38	495,25	491,50	411,25
σ	10,73	16,41	152,03	174,29	147,84	204,13	208,35	174,82	275,72
C30 8%MK	192,00	191,25	319,75	259,38	327,25	485,88	462,00	317,88	367,25
σ	13,56	20,51	57,63	82,49	157,84	308,10	269,10	202,13	284,45
C45	185,71	226,50	310,25	358,38	408,25	427,38	495,25	491,50	411,25
σ	3,41	31,83	152,03	174,29	147,84	204,13	208,35	174,82	216,58
C45 8%MK	187,57	191,88	319,75	259,38	327,25	485,88	462,00	317,88	367,25
σ	7,00	9,73	57,63	82,49	157,84	308,10	269,10	202,13	284,45
C60	187,00	189,88	549,75	383,00	388,13	534,63	396,50	434,00	455,88
σ	6,23	14,05	179,30	155,16	243,29	130,74	191,71	101,43	141,67
C60 8%MK	177,14	187,63	361,00	413,38	244,63	403,13	356,50	404,63	468,75
σ	14,88	46,75	129,96	112,84	99,87	171,27	149,73	261,05	215,85

Tabela 4.3 - Média dos resultados da nanoindentação dos concretos – 182 dias

DUREZA (GPa)

	agregado		matriz cimentícia						
	Distância (µm)		Distância à interface (µm)						
Famílias	-22,5µm	-7,5 µm	7,5µm	22,5 µm	37,5 µm	52,5 µm	67,5 µm	82,5 µm	97,5 µm
C30	9,52	9,61	0,40	0,61	0,94	1,33	1,03	0,87	0,72
σ	1,26	1,05	0,45	0,44	0,66	0,81	0,60	0,66	0,56
C30 8%MK	10,16	9,86	0,38	0,95	1,00	0,86	1,16	0,98	1,34
σ	1,12	2,42	0,19	0,88	0,91	0,74	1,13	0,71	1,04
C45	8,97	8,76	0,58	0,76	0,71	0,56	0,52	0,82	0,74
σ	1,43	1,07	0,20	0,80	0,56	0,41	0,32	1,01	0,35
C45 8%MK	8,91	8,67	0,48	0,73	0,80	0,63	1,18	0,90	1,17
σ	0,78	1,15	0,22	0,65	0,74	0,35	0,74	0,29	0,60
C60	9,19	10,15	0,58	0,81	0,61	0,71	1,11	0,77	0,87
σ	0,61	1,26	0,21	0,62	0,33	0,53	1,03	0,39	0,70
C60 8%MK	9,39	9,28	0,65	0,64	0,82	1,26	1,21	0,81	0,78
σ	0,88	1,46	0,40	0,35	0,38	0,56	0,88	0,35	0,40

MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)

	agregado		matriz cimentícia						
	Distância (µm)		Distância à interface (µm)						
Famílias	-22,5µm	-7,5 µm	7,5µm	22,5 µm	37,5 µm	52,5 µm	67,5 µm	82,5 µm	97,5 µm
C30	76,56	81,99	16,34	19,48	22,33	25,92	22,55	26,32	21,58
σ	10,83	12,50	6,79	4,58	5,66	11,00	4,93	13,57	6,69
C30 8%MK	86,67	89,94	30,42	25,25	28,57	30,59	21,30	28,77	42,39
σ	5,47	6,35	26,86	12,97	20,58	20,31	6,24	17,72	23,27
C45	86,76	83,53	18,56	31,06	19,34	18,95	25,75	24,04	20,23
σ	5,48	10,28	3,54	19,19	13,69	7,27	27,56	16,26	6,48
C45 8%MK	85,64	82,50	20,48	35,73	25,50	27,44	32,84	32,28	24,24
σ	4,73	11,23	6,66	20,23	9,94	12,44	11,66	19,36	8,93
C60	86,54	97,29	22,96	30,89	22,54	20,31	23,18	27,00	21,76
σ	10,89	26,08	10,78	18,50	6,08	6,45	9,69	13,46	5,61
C60 8%MK	76,31	78,11	31,63	33,06	28,74	36,34	38,74	30,95	24,51
σ	3,22	5,59	11,36	12,54	11,52	8,36	18,36	10,77	5,71

PROFUNDIDADE MÁXIMA (nm)

	agregado		matriz cimentícia						
	Distância (µm)		Distância à interface (µm)						
Famílias	-22,5µm	-7,5 µm	7,5µm	22,5 µm	37,5 µm	52,5 µm	67,5 µm	82,5 µm	97,5 µm
C30	176,86	171,63	380,75	487,75	477,43	389,38	451,75	350,25	577,00
σ	9,49	11,27	149,34	143,33	202,44	165,08	154,20	176,30	153,24
C30 8%MK	183,86	186,88	480,88	347,25	473,75	547,25	585,38	459,88	385,38
σ	5,37	15,09	216,85	159,23	239,58	312,29	214,47	166,67	218,13
C45	181,43	189,50	338,75	359,63	577,50	601,50	545,25	513,50	556,50
σ	9,07	13,43	233,01	150,44	218,66	252,48	262,10	288,75	244,82
C45 8%MK	188,00	196,50	359,13	490,50	620,13	490,00	350,38	375,00	446,50
σ	6,96	18,06	461,85	272,90	198,64	219,10	163,08	174,70	213,44
C60	185,14	183,63	414,63	600,50	567,38	607,13	473,75	671,63	643,63
σ	20,10	39,22	153,71	171,32	206,05	211,60	200,71	292,99	174,22
C60 8%MK	191,71	190,75	365,88	273,50	444,38	405,75	400,00	513,75	494,25
σ	4,62	8,55	141,69	156,71	135,39	133,05	195,82	178,40	126,51

Fonte: Autor (2019)

Os resultados obtidos através da média aritmética das dos pontos nas malhas de indentações, conforme detalhado no Capítulo 3, os valores e o desvio padrão apresentado na **Tabela 4.2 e 4.3** corroboram com os trabalhos dados obtidos nos trabalhos de Xu, et al. (2017), Rossignolo et al. (2017), Hu (2014), Wang et al (2009) e Mondal (2008).

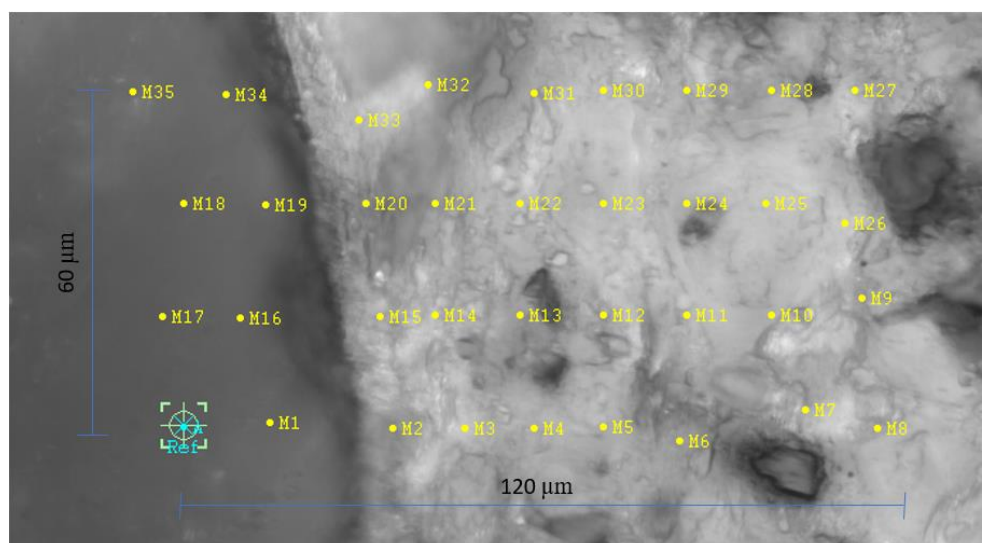
Os valores de dureza, módulo de elasticidade e profundida máxima da indentação, apresentados na Tabela 4.2, correspondem às amostras com 28 dias de idade, é notória a diferença expressiva dos valores na fase agregado graúdo, 7,83 – 9,67 GPa (dureza), 67,75 – 97,29 GPa (módulo de elasticidade), com os valores da fase ZT e matriz cimentícia, 0,28 – 2,43 GPa (dureza) e 14,27 – 41,03 GPa (módulo de elasticidade), esse comportamento dar-se pelas propriedades mecânicas distintas entre agregado graúdo e matriz cimentícia. Ressalta-se ainda que o agregado graúdo utilizado foi a brita granítica.

A **Tabela 4.3** apresenta os resultados das amostras com 182 dias de idade, no intuito de investigar alterações nas propriedades da ZT, assim como acontece na escala macroestrutural, conforme apresentada nos dados da Tabela 4.1 no início deste Capítulo. Sobre os dados de profundidade máxima de indentação, contata-se que os resultados para idades de 28 e 182 dias, estão no intervalo 250 – 600 nm, profundidade ideal para validação das indentações em materiais cimentícios, conforme Hu (2014), Wang et al (2009) e Mondal (2008).

A impressão causada pelo indentador na superfície analisada é extremamente pequena, aproximadamente em 3 μ m de diagonal com profundidade máxima de 250 – 600 nm, sendo praticamente impossível a localização das imagens, porém, algumas das indentações puderam ser registradas, sendo apresentada na **Figura 4.5** (matriz de indentações) e a **Figuras 4.6** que faz registro da indentação nos pontos M23, 24, 25 e 26, o caso em questão foi o C45 aos 28 dias de idade.

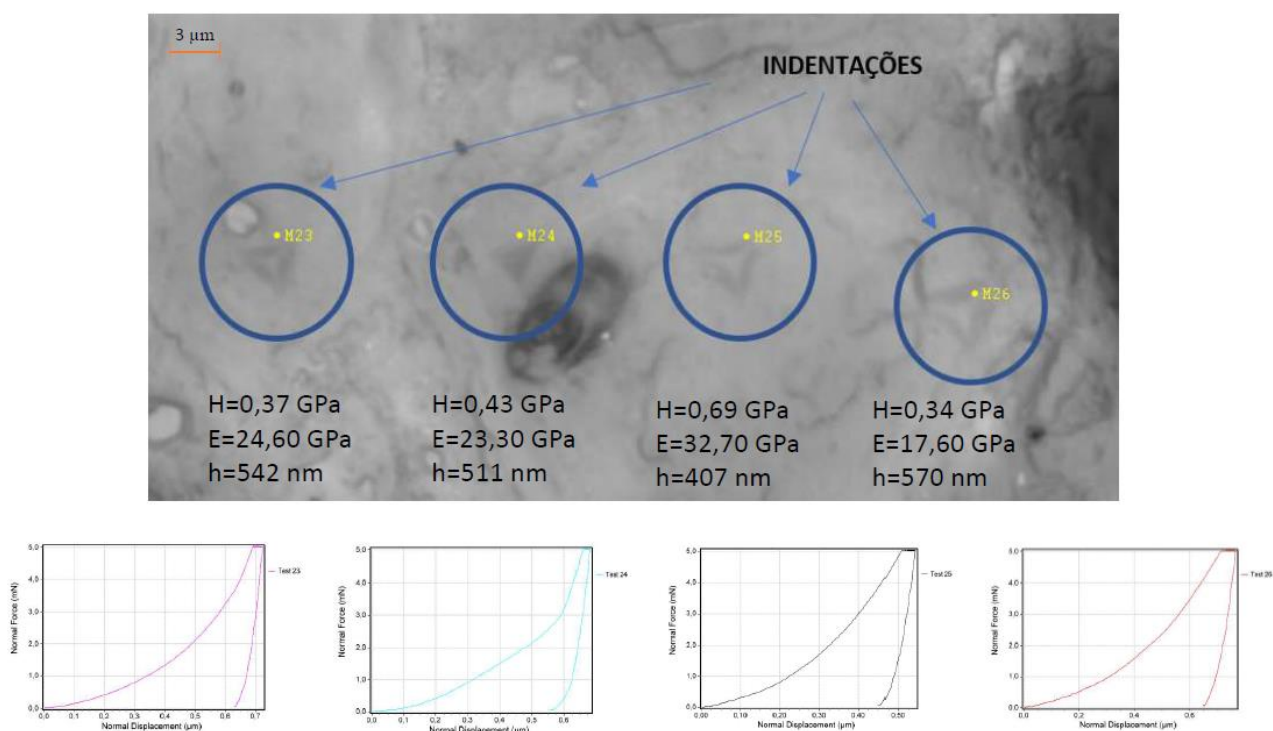
Os pontos M23, M24, 25 e 26 foram observados na matriz cimentícia, analisando os gráficos de carga x deslocamento de cada um deles e os valores de dureza, os pontos M23 e M26, com 0,37 e 0,34 GPa respectivamente, são característicos como pontos de porosidade, já os pontos M24 e M25, com 0,43 e 0,69 GPa respectivamente, tem características compatíveis com do CSH de baixa densidade. (CONSTANTINIDES e ULM, 2007, SORELLI et al., 2008, ULM et al., 2007)

Figura 4.5 – Malha de indentação no C45 aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

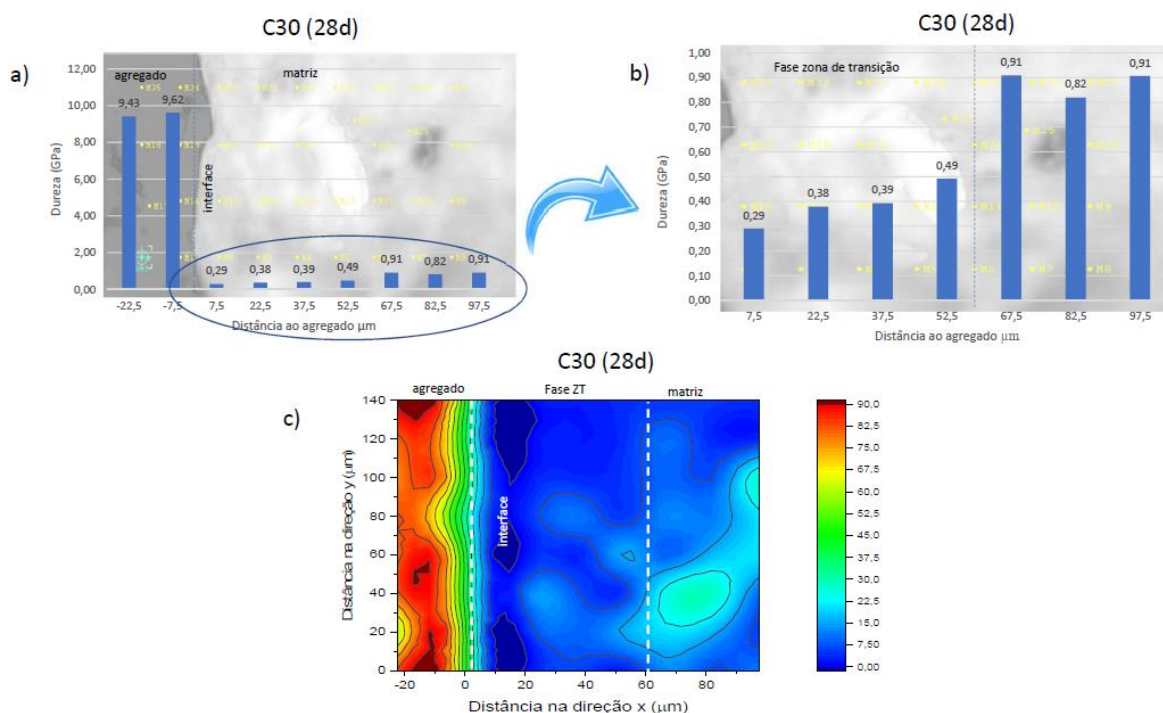
Figura 4.6 – Registro das indentações M23, 24, 25 e 26 no C45 aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Os dados do comportamento nanomecânico, nanodureza por exemplo, na região da ZT dos concretos oferecem informações que podem ser reproduzidas graficamente, com intuito de melhor visualização da formação distinta da ZT em relação à fase agregado e à matriz cimentícia, para cada concreto estudado, seguem os gráficos de interpretação e marcação da espessura da ZT, conforme **Figuras 4.7 a 4.30**.

Figura 4.7 – Gráfico de nanodureza na ZT do C30 aos 28 dias de idade

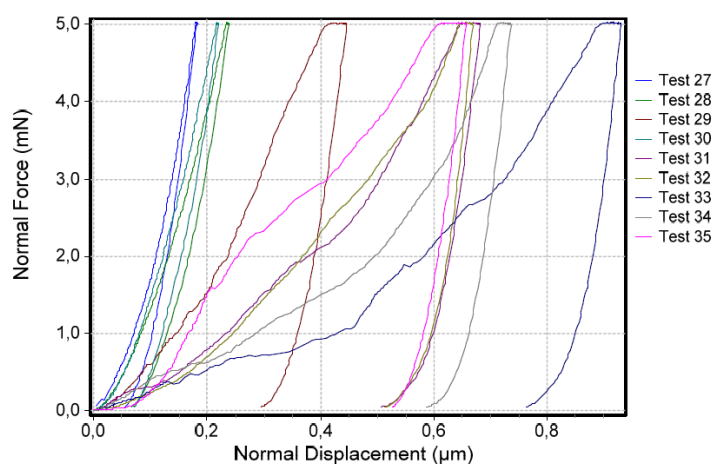


Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, no concreto C30, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 60 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 60 μm (aproximadamente), conforme discutido e abordado nos Capítulos 2 e 3 deste trabalho. XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

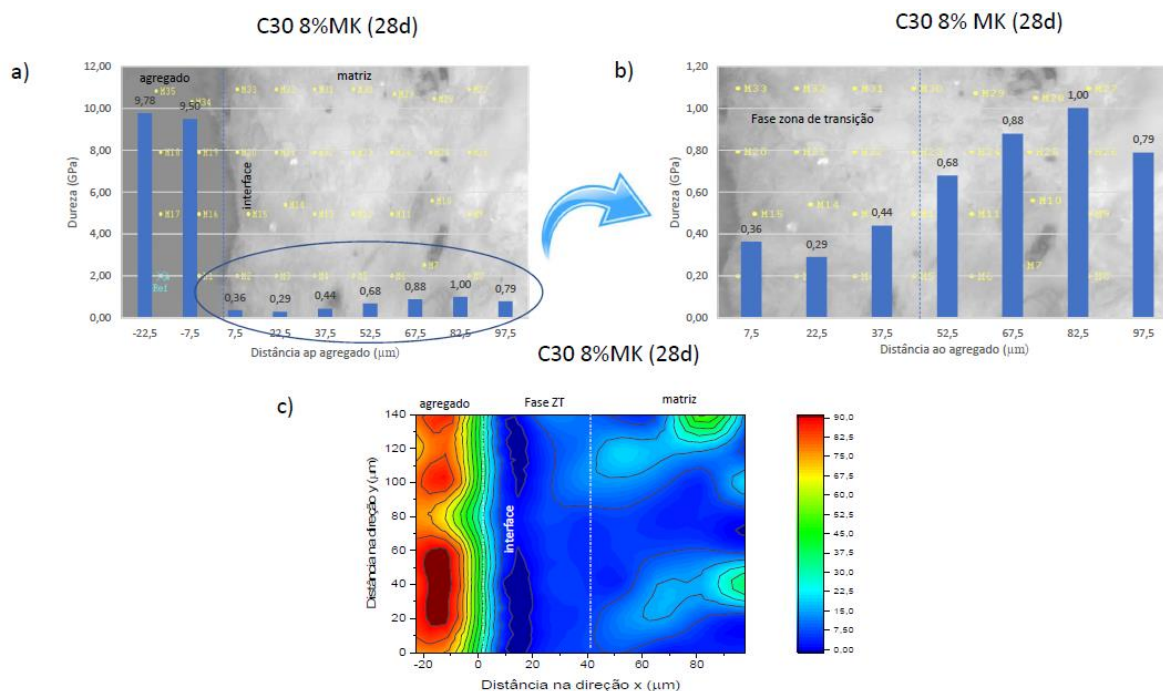
Ainda sobre o concreto C30, com 28 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

Figura 4.8 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C30 aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.9 – Gráfico de nanodureza na ZT do C30 8%MK aos 28 dias de idade

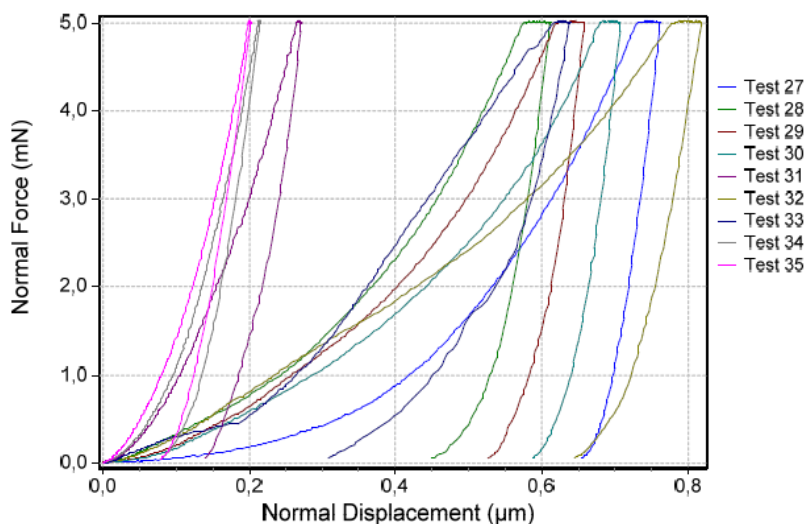


Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, no concreto C30 8%MK, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 40 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 40 μm (aproximadamente). XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

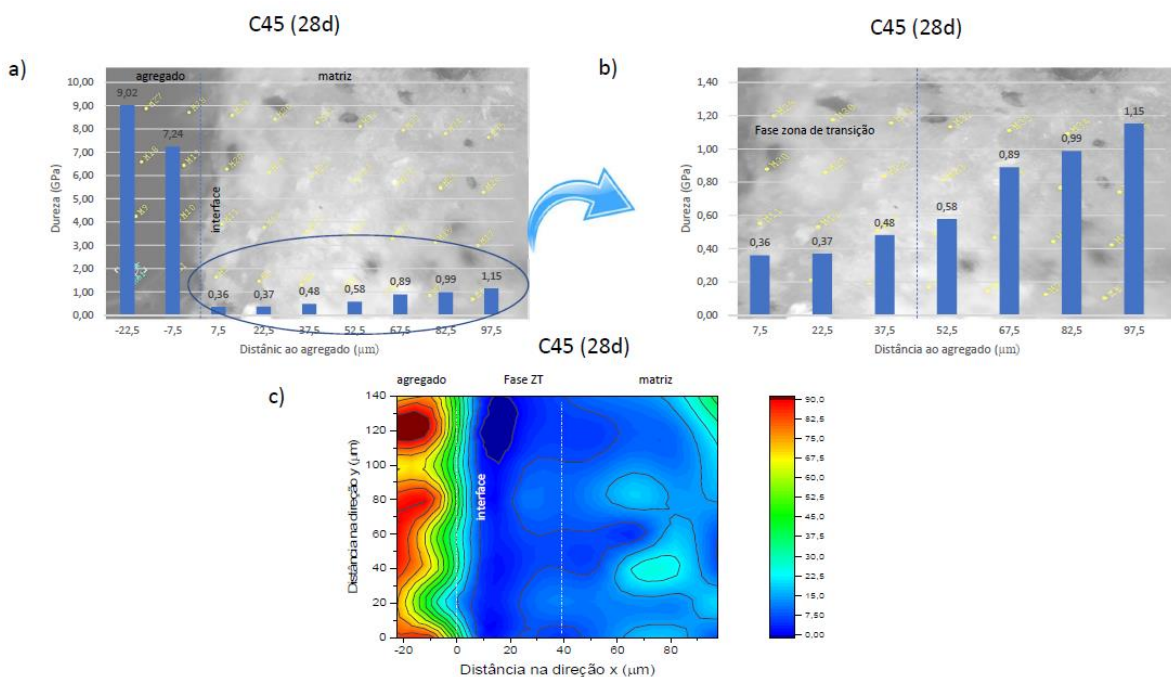
Ainda sobre o concreto C30 8%MK, com 28 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

Figura 4.10 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C30 8%MK aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.11 – Gráfico de nanodureza na ZT do C45 aos 28 dias de idade

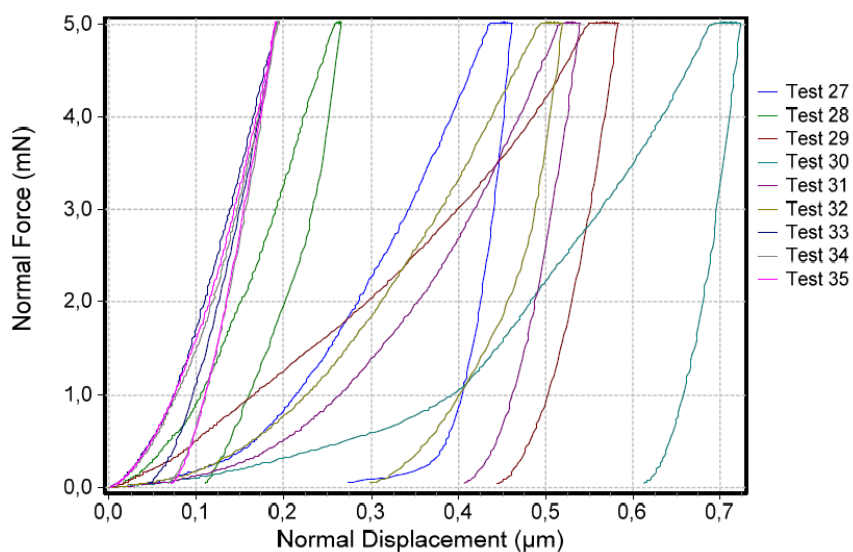


Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, no concreto C45, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 40 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 40 μm (aproximadamente). XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

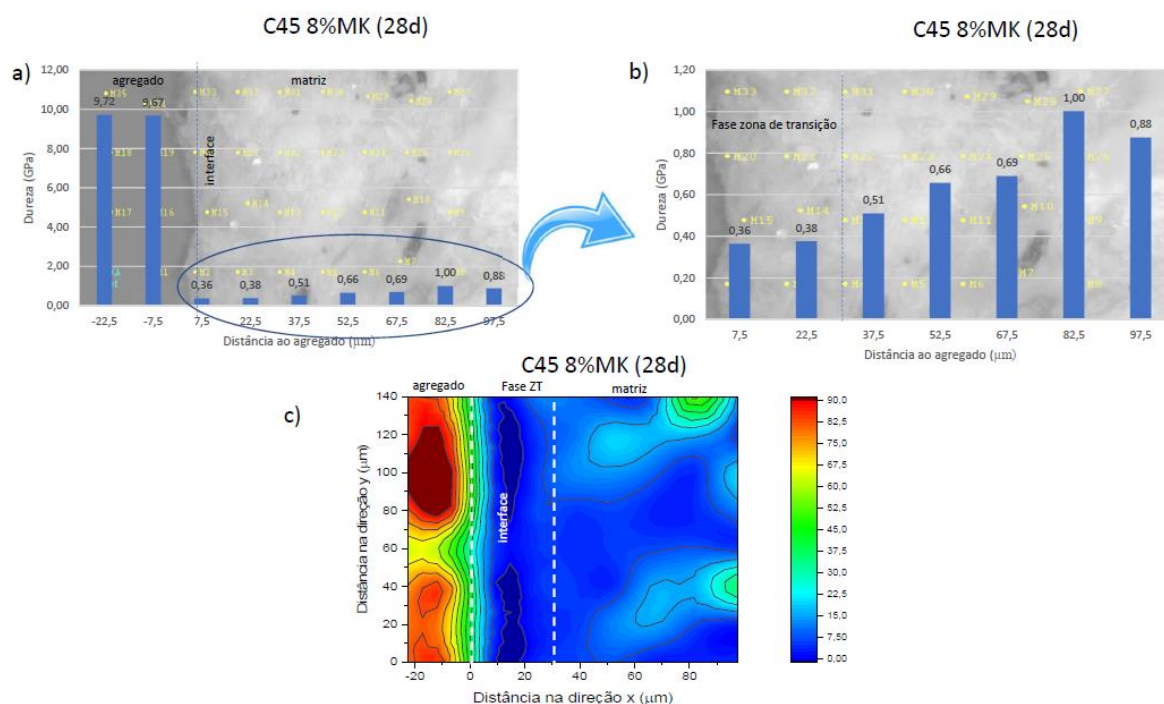
Ainda sobre o concreto C45, com 28 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

Figura 4.12 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C45 aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.13 – Gráfico de nanodureza na ZT do C45 8%MK aos 28 dias de idade

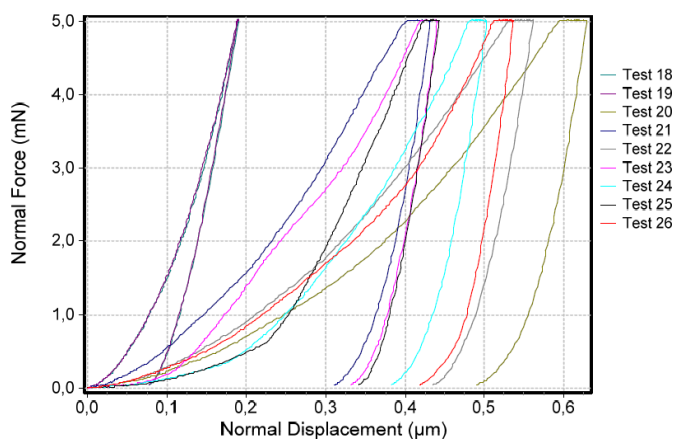


Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, no concreto C45 8%MK, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 30 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 30 μm (aproximadamente). XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

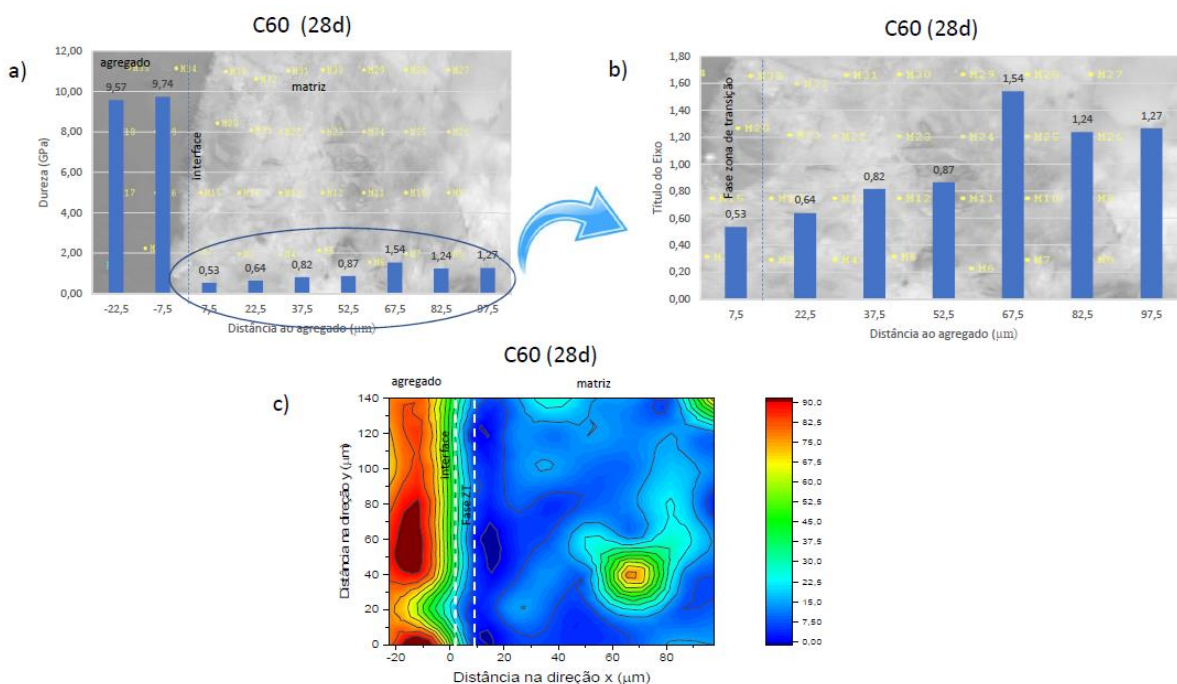
Ainda sobre o concreto C45 8%MK, com 28 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

Figura 4.14 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C45 8%MK aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.15 – Gráfico de nanodureza na ZT do C60 aos 28 dias de idade

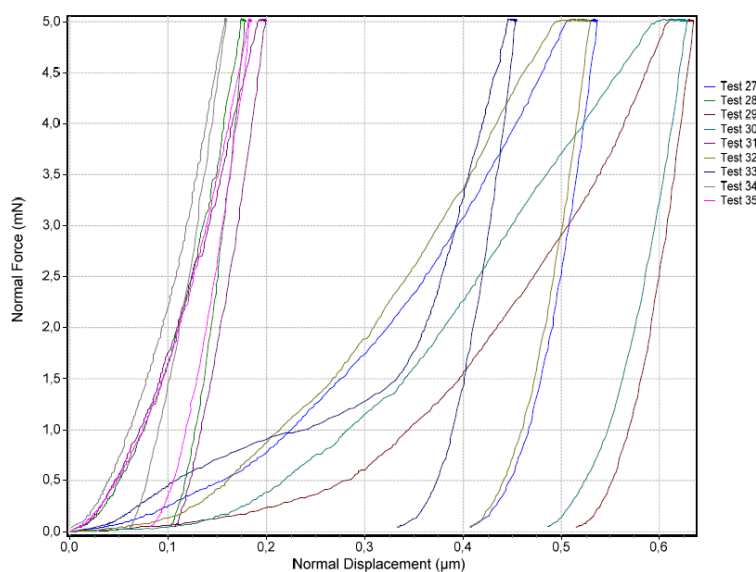


Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, no concreto C60, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 10 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 10 μm (aproximadamente). XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

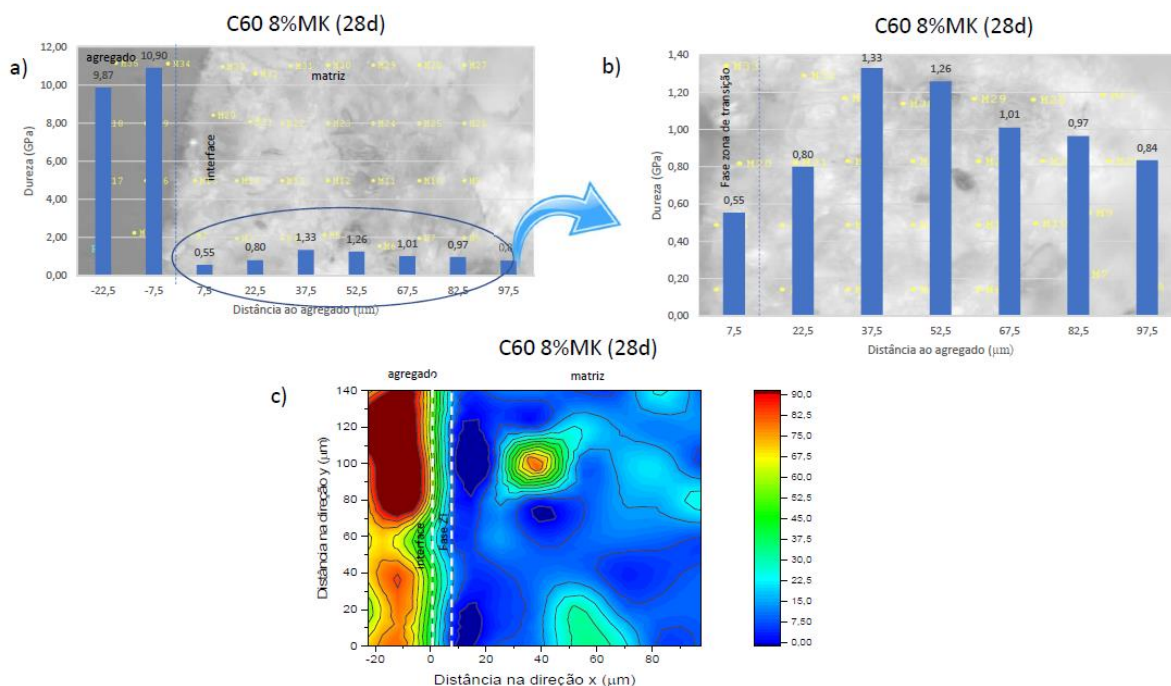
Ainda sobre o concreto C60, com 28 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

Figura 4.16 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C60 aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.17 – Gráfico de nanodureza na ZT do C60 8%MK aos 28 dias de idade

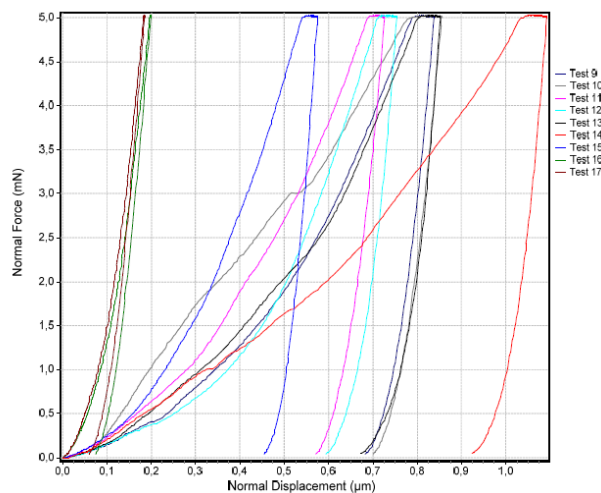


Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, no concreto C60 8%MK, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 10 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 10 μm (aproximadamente). XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

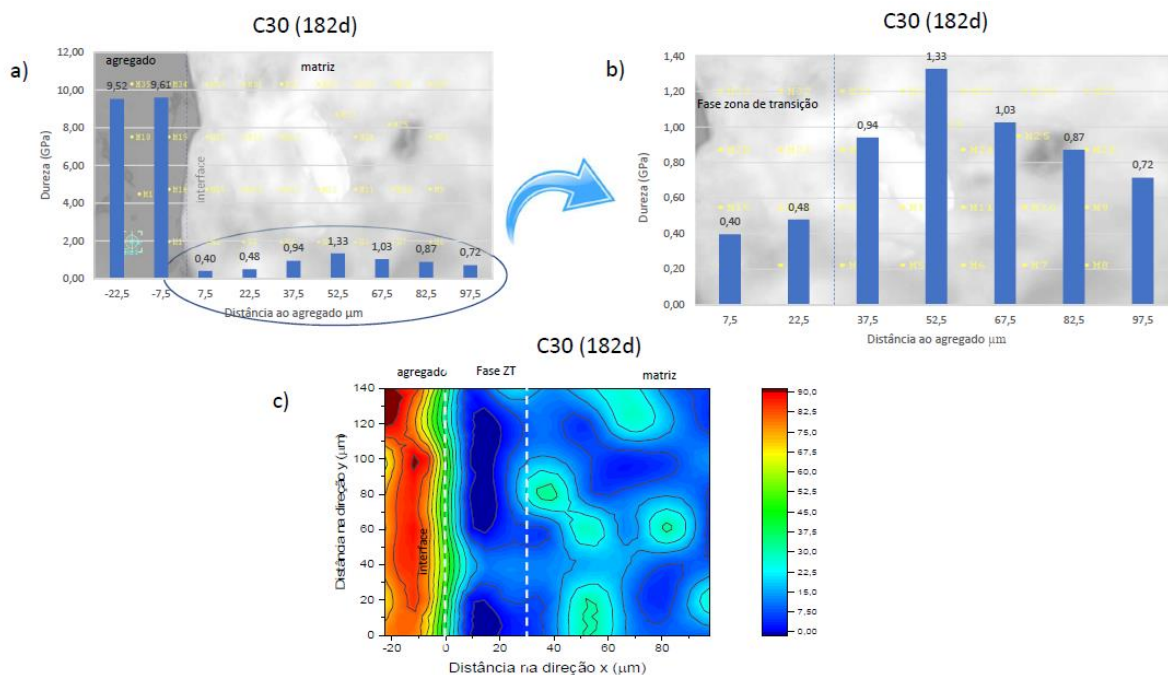
Ainda sobre o concreto C60 8%MK, com 28 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

Figura 4.18 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C60 8%MK aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.19 – Gráfico de nanodureza na ZT do C30 aos 182 dias de idade

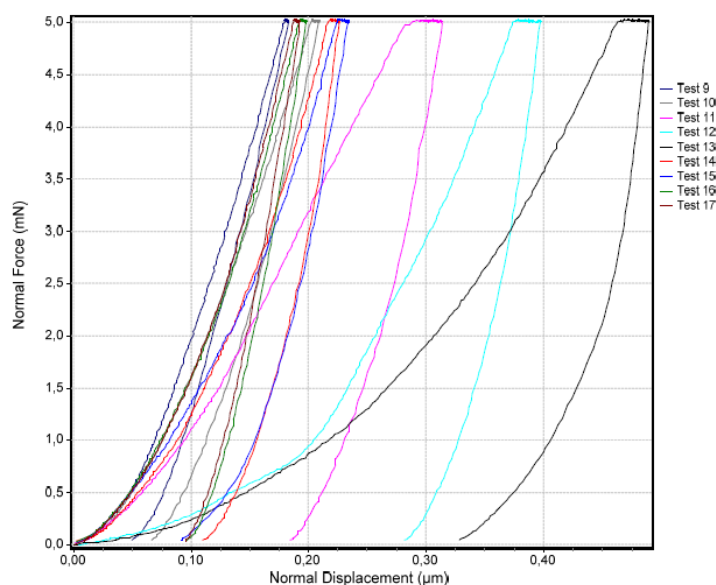


Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, no concreto C30, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 30 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 30 μm (aproximadamente). XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

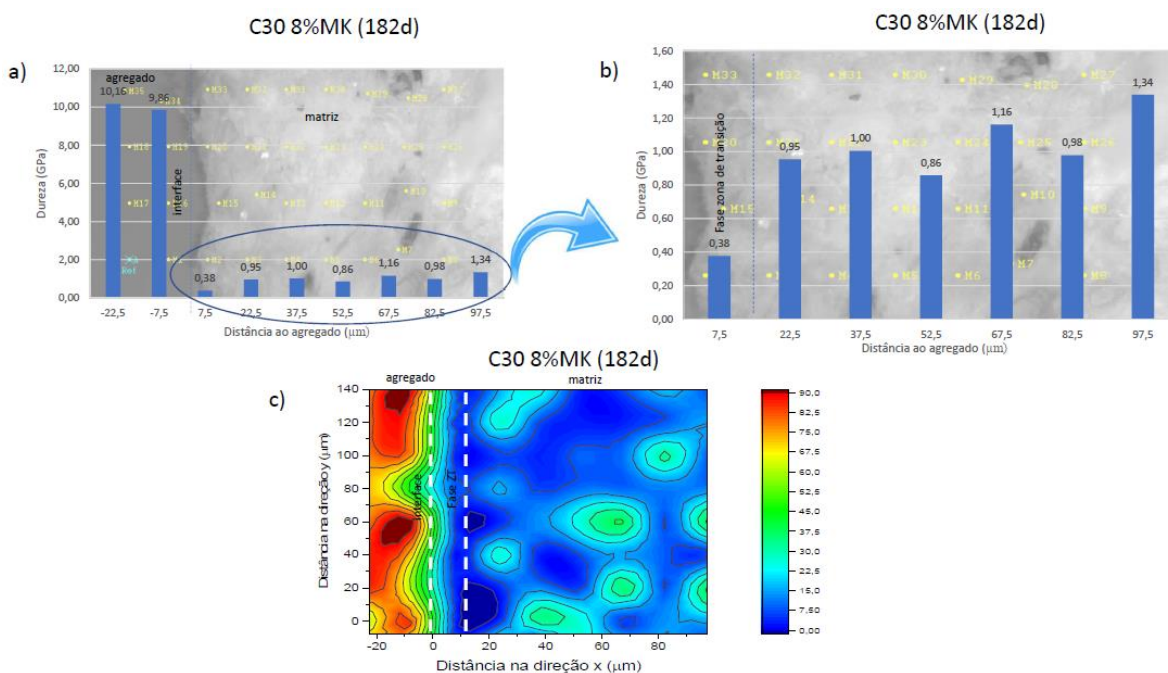
Ainda sobre o concreto C30, com 182 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

Figura 4.20 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C30 aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.21 – Gráfico de nanodureza na ZT do C30 8%MK aos 182 dias de idade

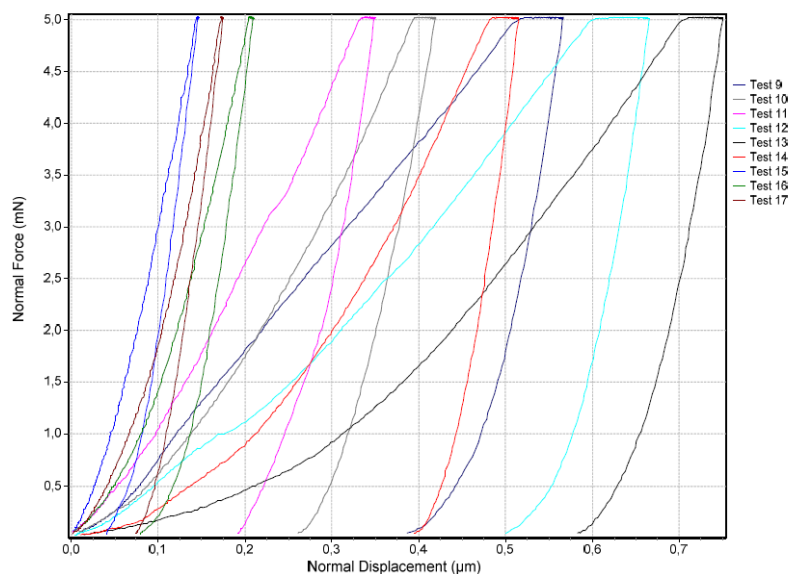


Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, no concreto C30 8%MK, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 10 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 10 μm (aproximadamente). XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

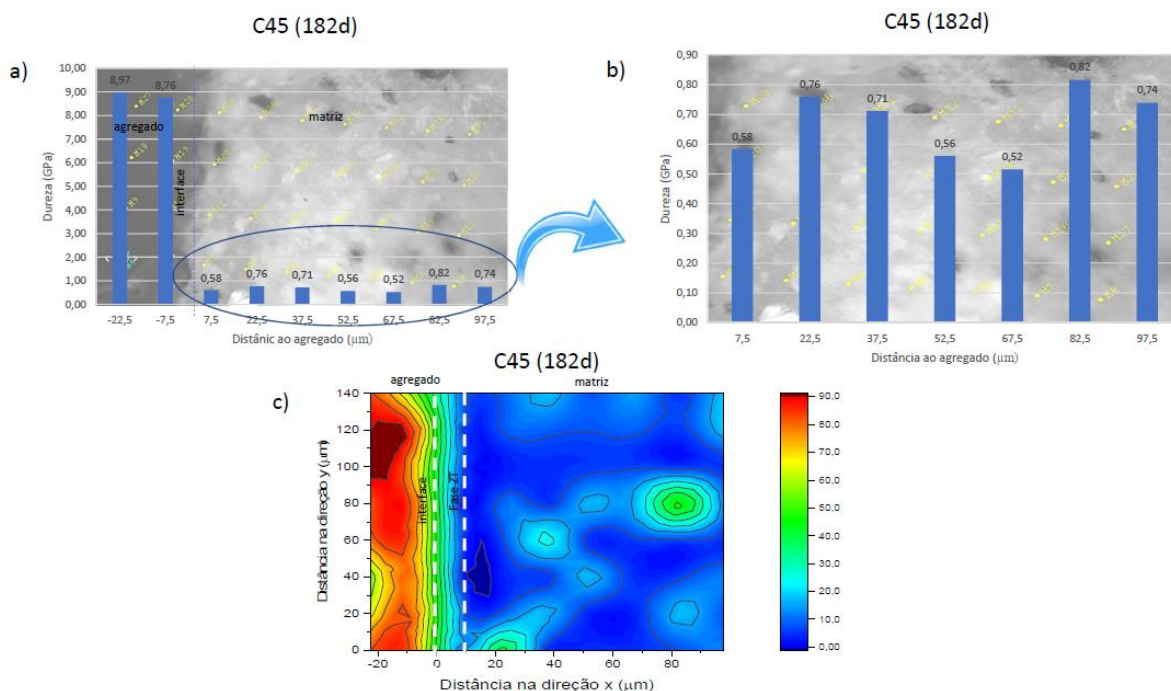
Ainda sobre o concreto C30 8%MK, com 182 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

Figura 4.22 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C30 8%MK aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.23 – Gráfico de nanodureza na ZT do C45 aos 182 dias de idade

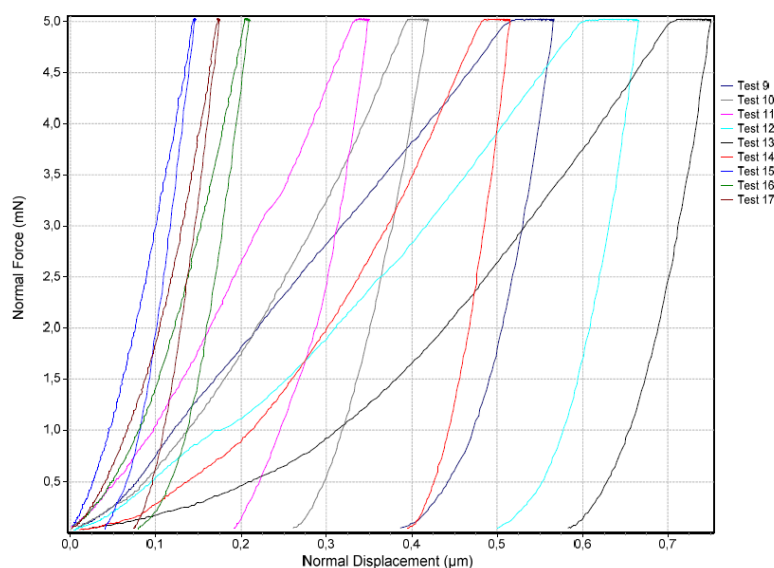


Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, no concreto C45, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 10 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 10 μm (aproximadamente). XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

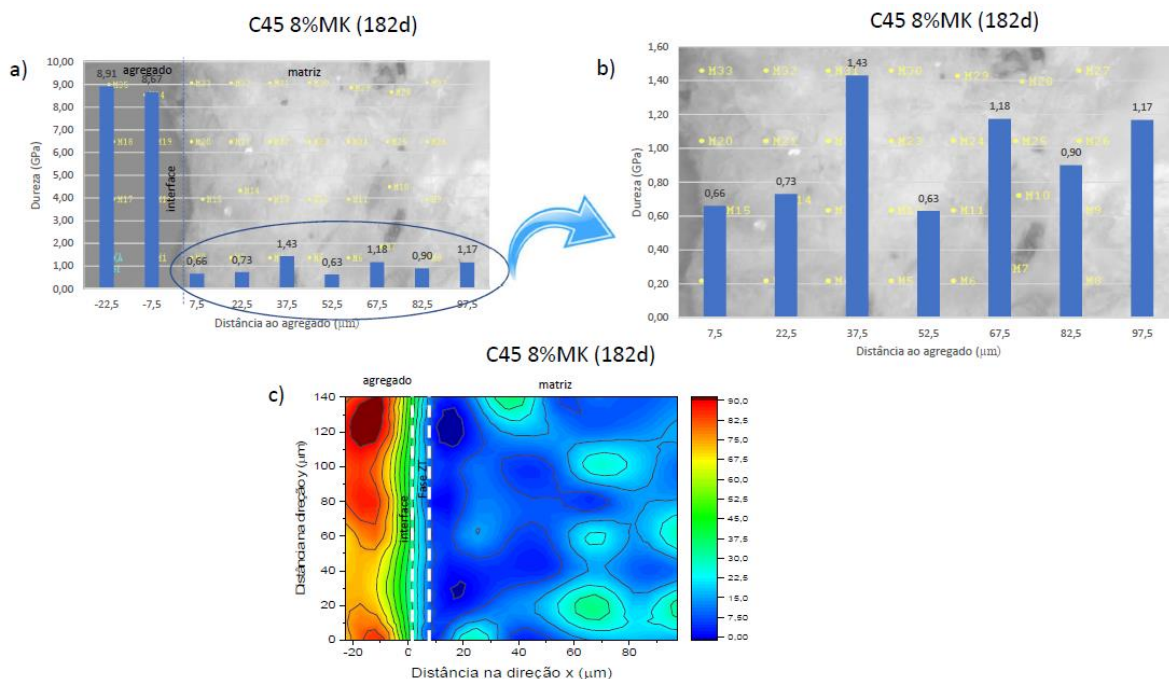
Ainda sobre o concreto C45, com 182 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

Figura 4.24 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C45 aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.25 – Gráfico de nanodureza na ZT do C45 8%MK aos 182 dias de idade

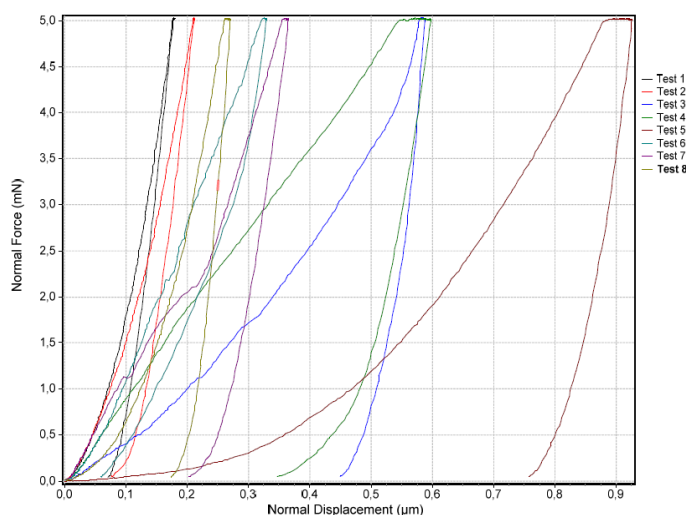


Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, no concreto C45 8%MK, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 10 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 10 μm (aproximadamente). XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

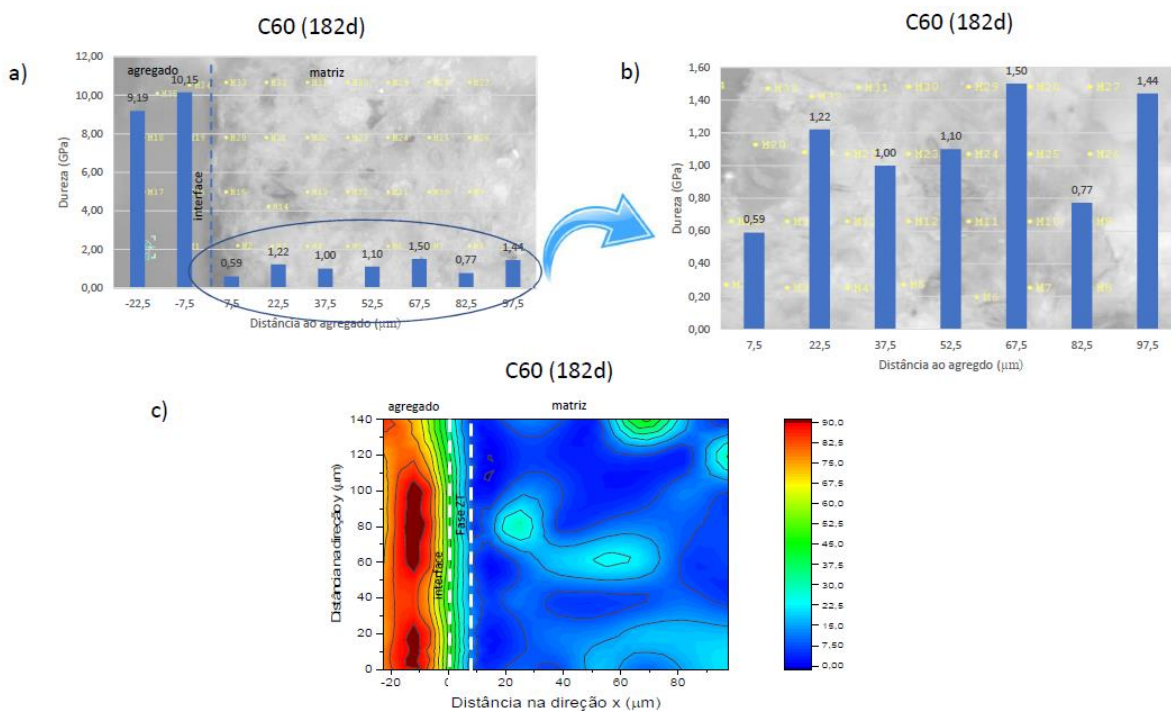
Ainda sobre o concreto C45 8%MK, com 182 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

Figura 4.26 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C45 8%MK aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.27 – Gráfico de nanodureza na ZT do C60 aos 182 dias de idade

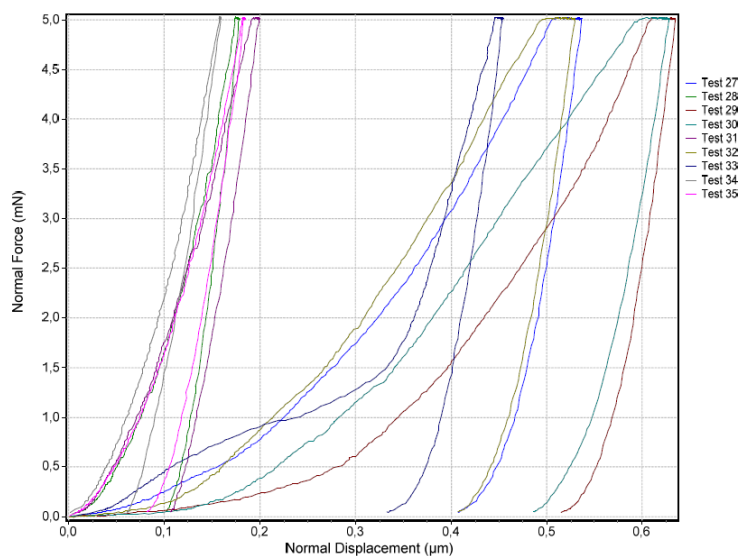


Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, no concreto C60, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 10 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 10 μm (aproximadamente). XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

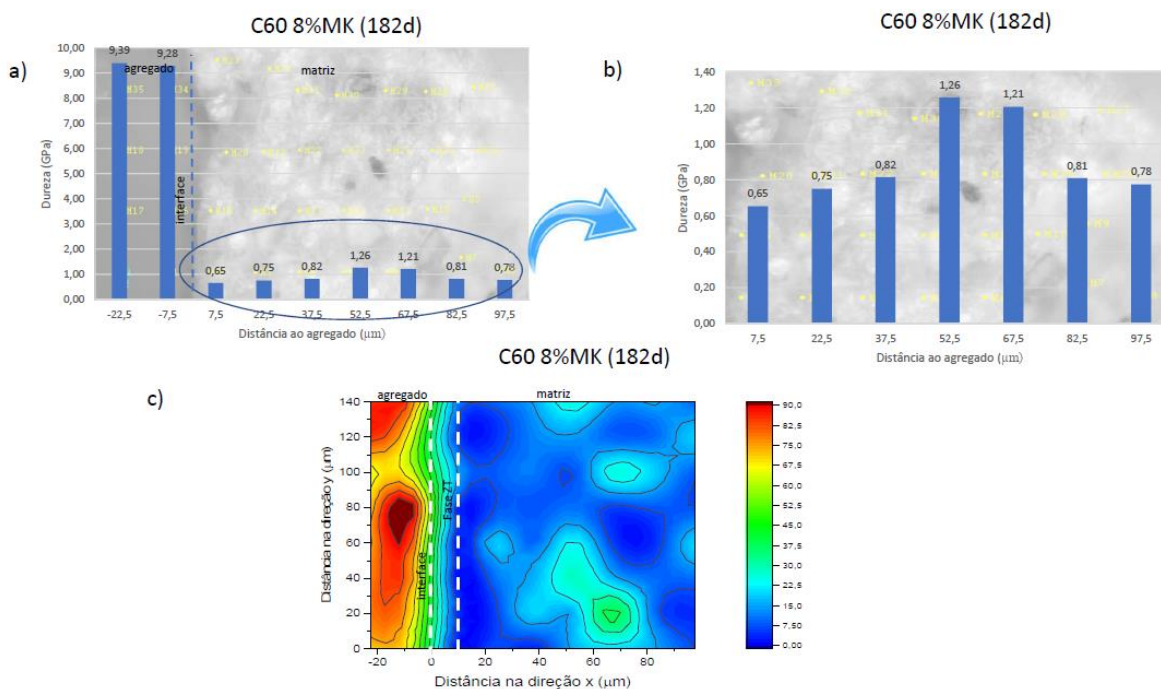
Ainda sobre o concreto C60, com 182 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

Figura 4.28 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C60 aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.29 – Gráfico de nanodureza na ZT do C60 8%MK aos 182 dias de idade

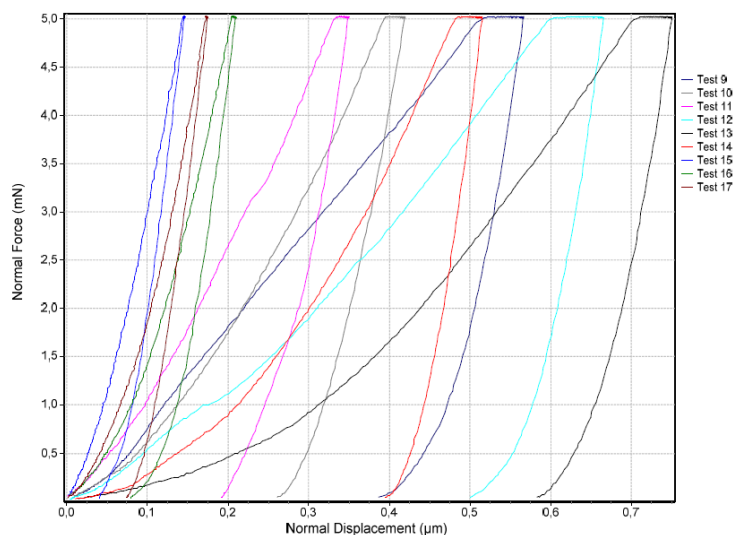


Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, no concreto C60 8%MK, os valores de dureza (H) foram se estabilizando após a distância de 10 μm da interface agregado/matriz, como sendo caracterizada como ZT e sua espessura podendo ser definida como 10 μm (aproximadamente). XU, et al. (2017), ROSSIGNOLO et al. (2017)

Ainda sobre o concreto C60 8%MK, com 182 dias de idade, segue o gráfico com as curvas carga (mN) x deslocamento (μm) das indentações realizadas em malha na região da ZT.

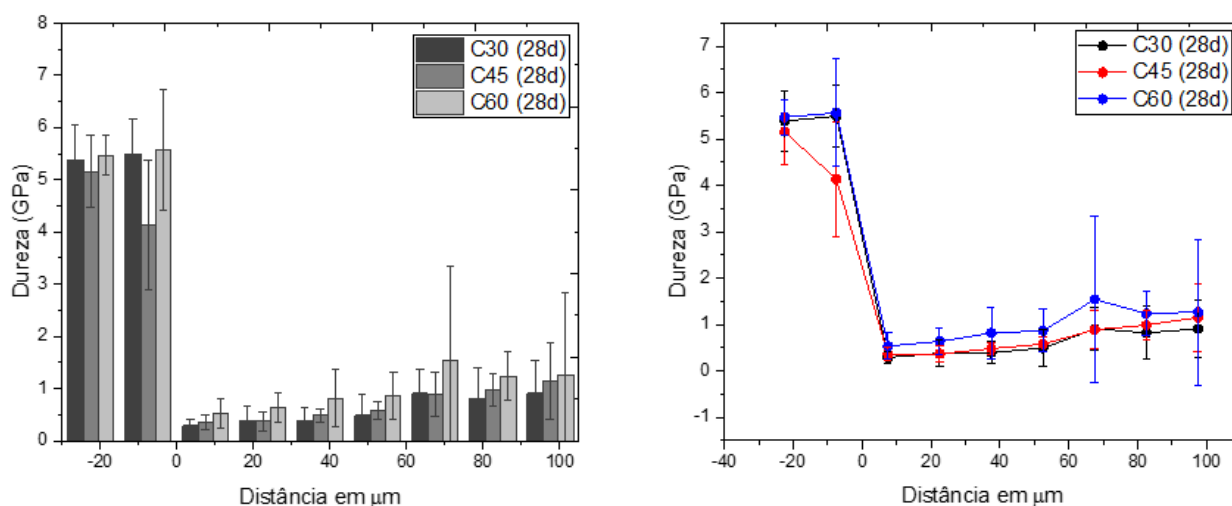
Figura 4.30 – Curvas carga (mN) x deslocamento (μm) do C60 8% MK aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

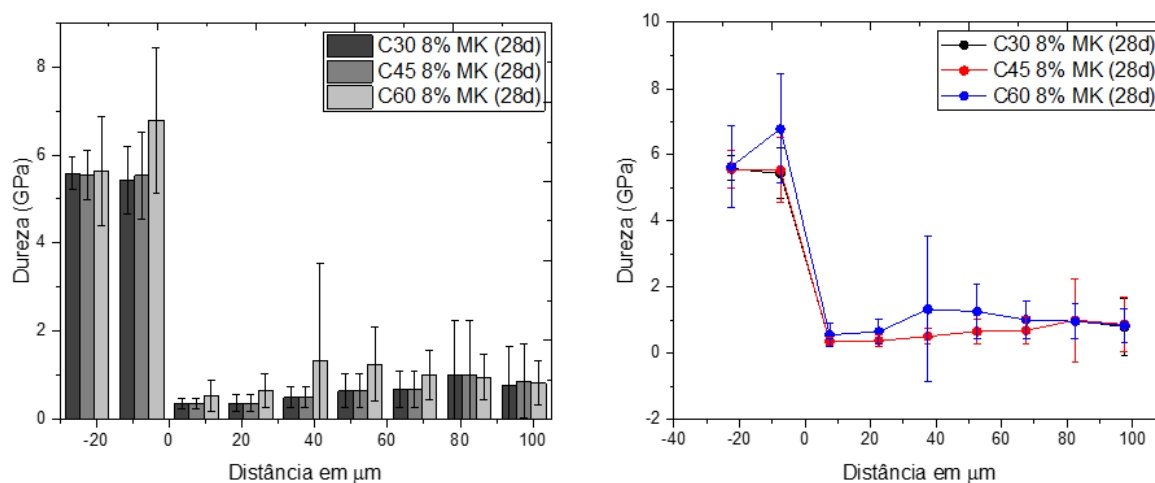
A partir dos dados obtidos nas **Tabelas 4.2 e 4.3**, podemos destacar o comportamento da Dureza (H) e sua interpretação no que tange o entendimento sobre ZT na região estudada, conforme gráficos elencados a seguir no formato de histograma, representados nas **Figuras 4.31 a 4.43**.

Figura 4.31 – Histograma da nanodureza do C30, C45 e C60 aos 28 dias de idade



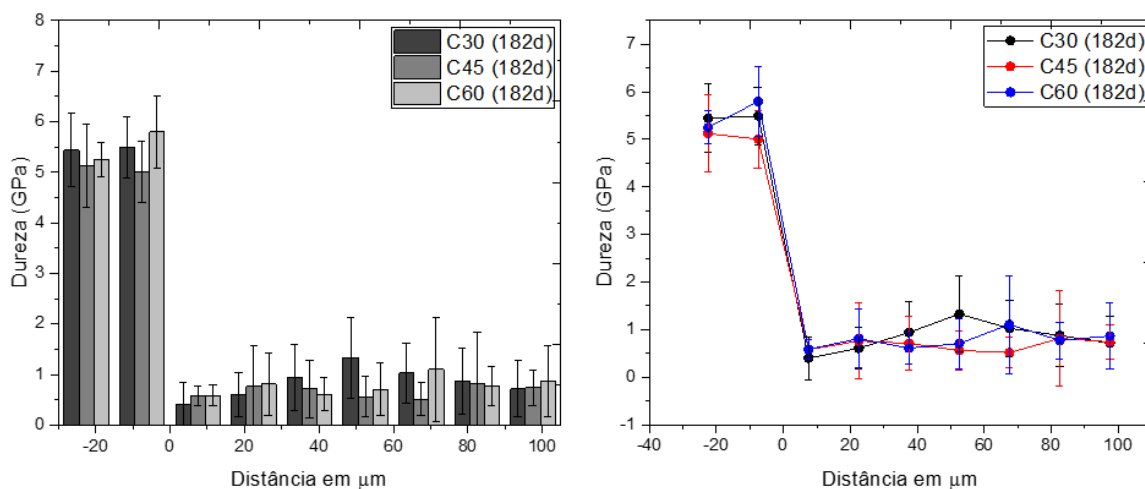
Fonte: Autor (2019)

Figura 4.32 – Histograma da nanodureza do C30 8%MK, C45 8%MK e C60 8%MK aos 28 dias de idade



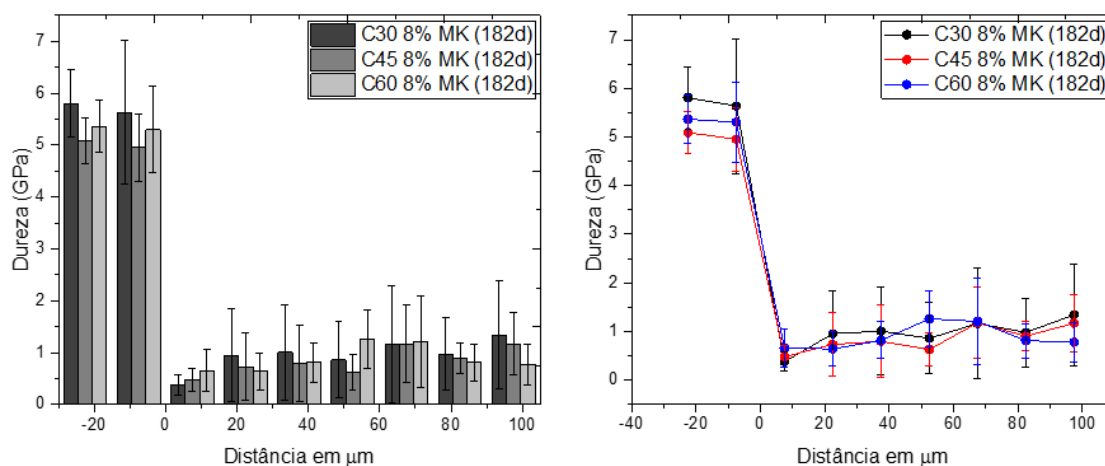
Fonte: Autor (2019)

Figura 4.33 – Histograma da nanodureza do C30, C45 e C60 aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.34 – Histograma da nanodureza do C30 8%MK, C45 8%MK e C60 8%MK aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Os resultados de dureza apresentados no formato de histogramas nos permitem melhor visualização do efeito das variáveis destacadas nos gráficos: consumo de cimento e idade do concreto. Observa-se que os concretos com incorporação de metacaulim possibilitam influência direta nos valores de dureza na ZT, assim como os concretos com idades mais avançadas tendem a uma uniformização dos dados de dureza, informando que a fase matriz cimentícia fica mais próxima do agregado gráudo, consequentemente diminuindo a fase ZT. Destaca-se ainda que os concretos com maior consumo de cimento têm influência positiva na estabilização dos valores de dureza na ZT, percebe-se que é a variável mais importante para melhoramento da ZT.

Ainda sobre análise do comportamento da ZT por técnicas de investigação da nanomecânica, a compilação dos dados de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) oferecem subsídios para interpretação do comportamento da ZT e sua influência considerando as variáveis independentes deste trabalho, assim como os percentuais de frequência dos principais componentes analisados, CSH, CH e porosidade. Os percentuais de frequência dos elementos na matriz cimentícia foram possíveis de serem identificados de acordo com os valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) de cada indentação realizada, consultando a Tabela com os valores de referência.

Tabela 4.4 – Valores médios de Dureza (H) e módulo de elasticidade (E) correspondentes aos componentes da matriz cimentícia

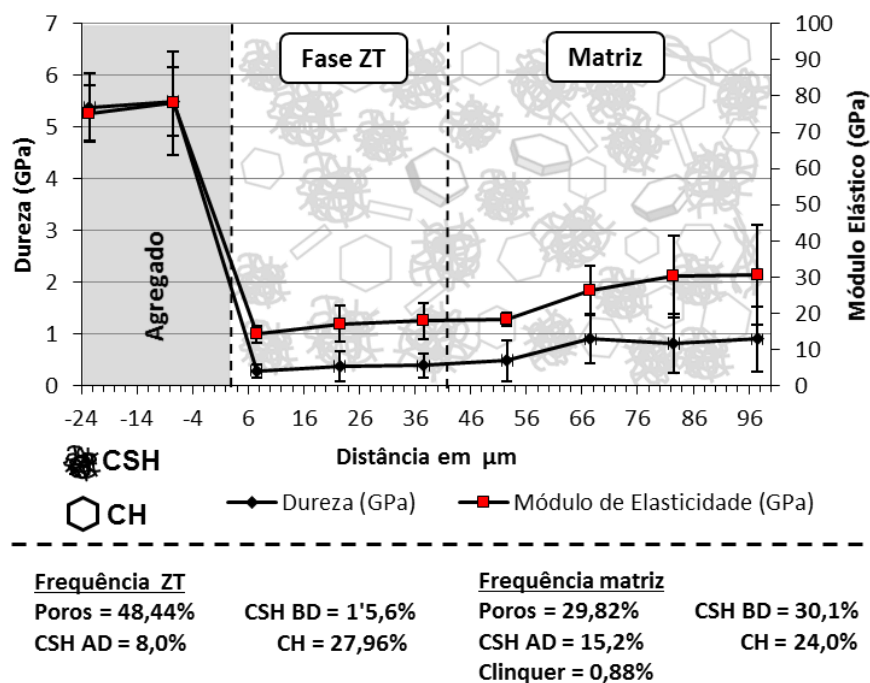
Elementos	H (GPa)			E (GPa)		
	C30	C45	C60	C30	C45	C60
Porosidade	0,290	0,325	0,503	13,05	13,20	13,55
CSH BD	0,580	0,682	0,790	20,78	22,11	20,05
CSH AD	0,855	1,040	1,350	26,67	28,66	30,62
CH	1,550	1,700	1,950	37,99	43,87	40,72
Clínquer	5,45	6,88	6,550	79,65	81,22	90,43

Fonte: Autor (2019)

Os resultados apresentados na **Tabela 4.4** estão muito próximos dos dados alcançados pelo trabalho de HE et al. (2013), em que investigou matriz cimentícia com adição de metacaulim através de nanoindentação.

A partir dos valores de H e E de cada indentação realizada e com sua localização exata na região da ZT, pode-se então calcular a frequência dos elementos constituintes da matriz cimentícia, sendo assim, seguem os gráficos de H e E, **Figuras 4.35 a 4.46**, dos concretos aos 28 dias de idade. As fases agregado, ZT e matriz estão diferenciadas no gráfico, assim como a instabilidade dos valores de H e E ao longo da ZT dos concretos.

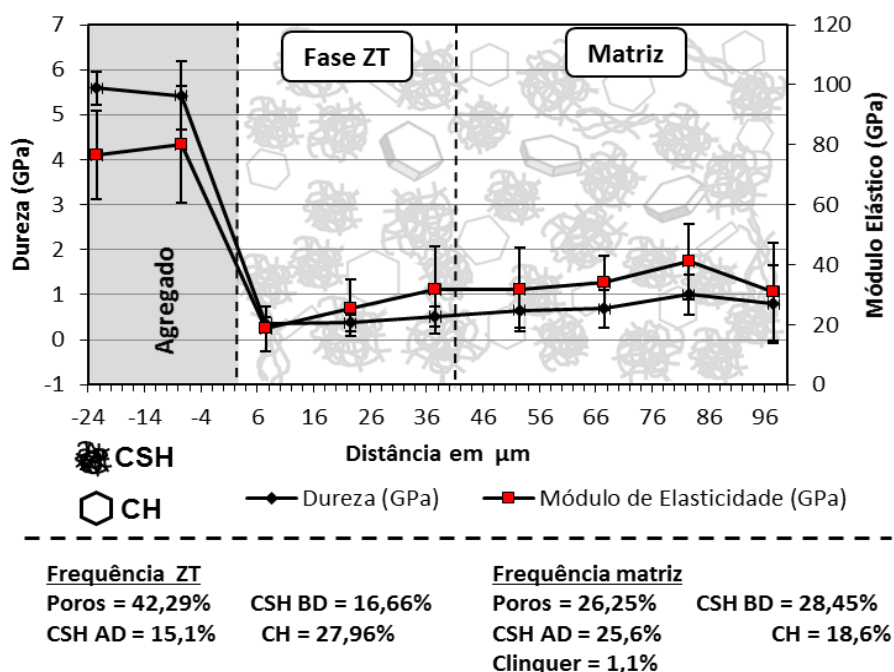
Figura 4.35 – Gráfico de H x E na ZT do C30 aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, o C30 apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 45,30% de CSH, 24% de CH e 29,82% de porosidade, já na fase ZT as proporções dos elementos mudam para 23,60% de CSH, 27,96% de CH e 48,44% de porosidade.

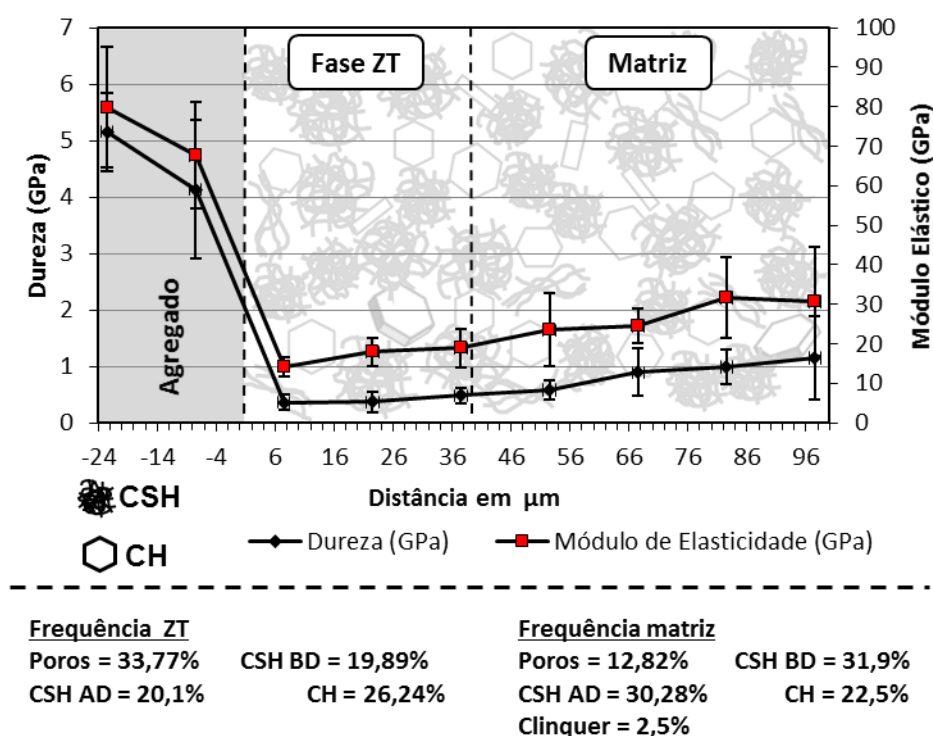
Figura 4.36 – Gráfico de H x E na ZT do C30 8%MK aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, o C30 8%MK apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 54,05% de CSH, 18,6% de CH e 26,25% de porosidade, já na fase ZT as proporções dos elementos mudam para 31,76% de CSH, 25,95% de CH e 42,29% de porosidade. A incorporação de 8% de metacaulim promoveram alterações sutis nas frequências dos componentes da matriz cimentícia, o aumento da concentração de CSH e diminuição da porosidade são fenômenos discutidos e elencados nos trabalhos de Mehta; Aïtcin, (1990); Wild; Khatib; Jones, (1996); Isaia; Gastaldini; Sousa (2003); Moraes, (2003); Rocha (2005); Justice; Kurtis, (2007) e Medina, (2011).

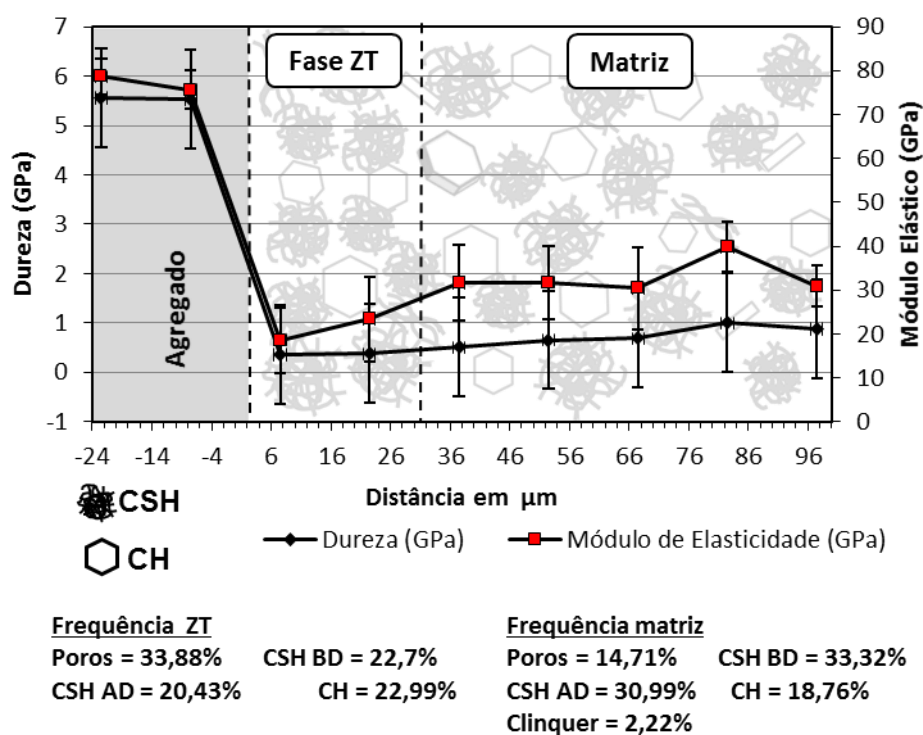
Figura 4.37 – Gráfico de H x E na ZT do C45 aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, o C45 apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 62,18% de CSH, 22,5% de CH e 12,82% de porosidade, já na fase ZT as proporções dos elementos mudam para 39,99% de CSH, 26,24% de CH e 33,77% de porosidade.

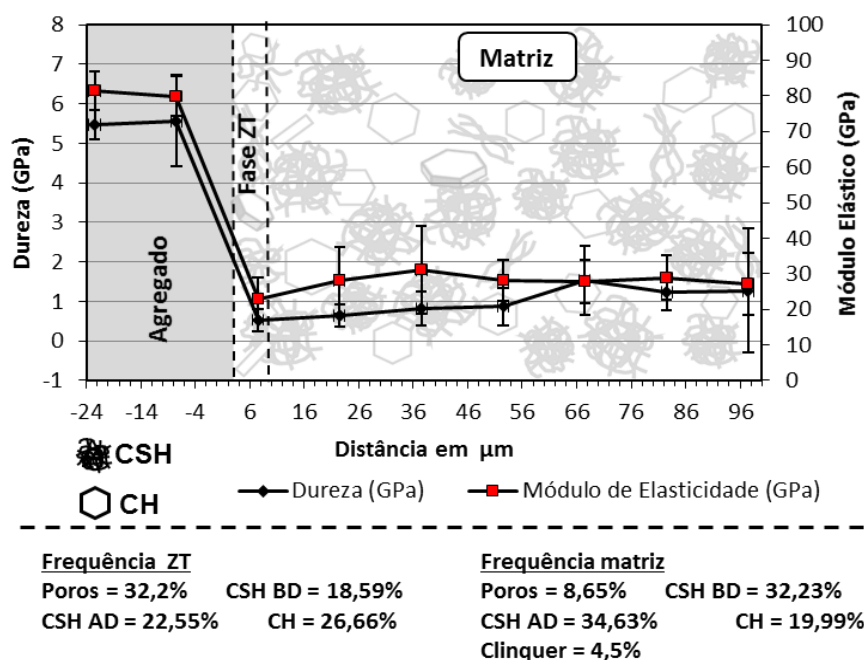
Figura 4.38 – Gráfico de H x E na ZT do C45 8%MK aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, o C45 8%MK apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 64,31% de CSH, 18,76% de CH e 14,71% de porosidade, já na fase ZT as proporções dos elementos mudam para 43,13% de CSH, 22,99% de CH e 33,88% de porosidade. Em relação ao C30, consumo de cimento de 280 kg/m³, o C45, consumo de cimento de 370kg/m³ apresentou melhorias na microestrutura com diminuição da porosidade principalmente, assim como a incorporação de 8% de metacaulim promoveram alterações sutis nas frequências dos componentes da matriz cimentícia, o aumento da concentração de CSH e diminuição da porosidade são fenômenos discutidos e elencados nos trabalhos de Mehta; Aïtcin, (1990); Wild; Khatib; Jones, (1996); Isaia; Gastaldini; Sousa (2003); Moraes, (2003); Rocha (2005); Justice; Kurtis, (2007) e Medina, (2011).

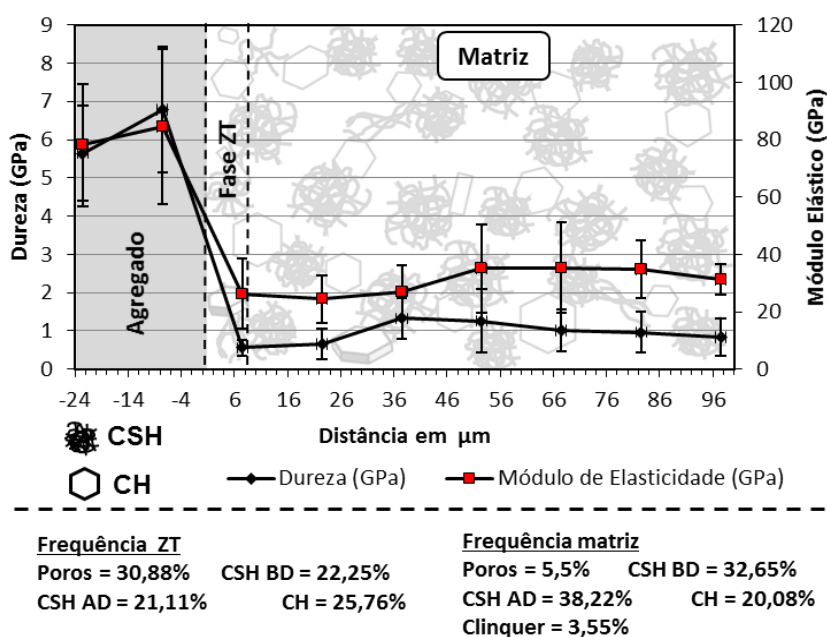
Figura 4.39 – Gráfico de H x E na ZT do C60 aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, o C60 apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 66,86% de CSH, 19,99% de CH e 8,65% de porosidade, já na fase ZT as proporções dos elementos mudam para 41,14% de CSH, 26,66% de CH e 32,20% de porosidade. Em relação ao C60, consumo de cimento de 512 kg/m³, as alterações na microestrutura são significativas e notória, a espessura da ZT é praticamente nula e a diminuição da porosidade é a principal influência positiva para este tipo de concreto.

Figura 4.40 – Gráfico de H x E na ZT do C60 8%MK aos 28 dias de idade

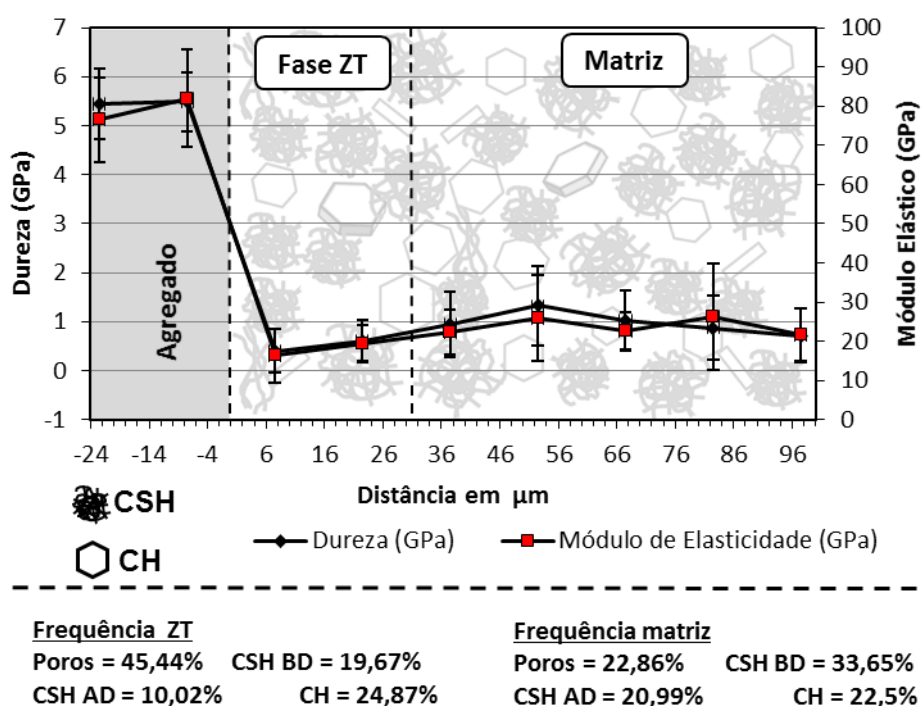


Fonte: Autor (2019)

Aos 28 dias de idade, o C60 8%MK apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 70,87% de CSH, 20,08% de CH e 5,50% de porosidade, já na fase ZT as proporções dos elementos mudam para 43,36% de CSH, 25,76% de CH e 30,88% de porosidade.

Seguem os gráficos de H e E dos concretos aos 182 dias de idade.

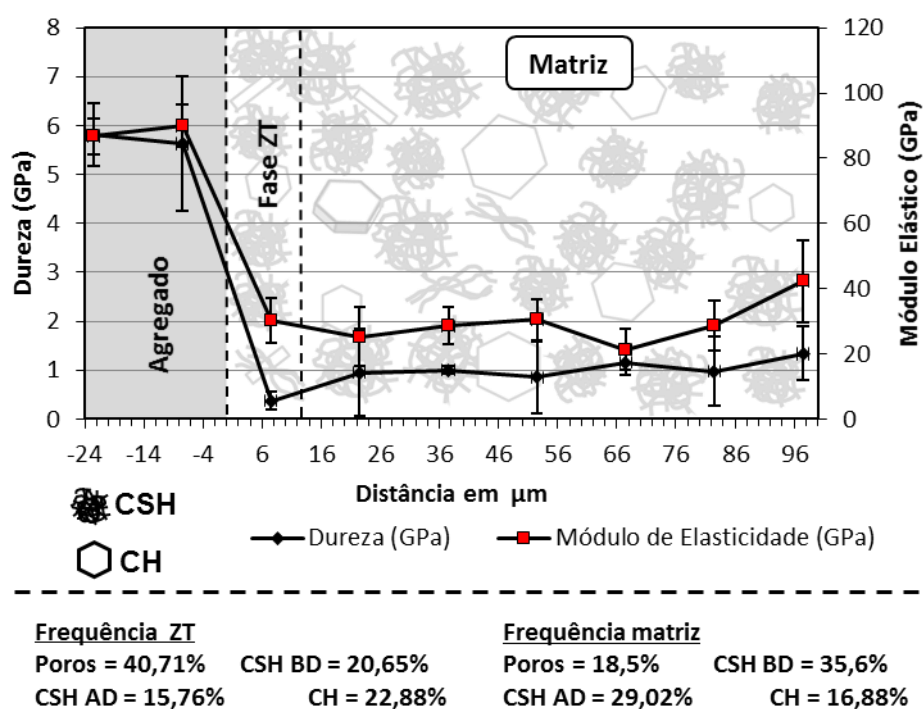
Figura 4.41 – Gráfico de H x E na ZT do C30 aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, o C30 apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 54,64% de CSH, 22,5% de CH e 22,88% de porosidade, já na fase ZT as proporções dos elementos mudam para 29,69% de CSH, 24,84% de CH e 45,44% de porosidade.

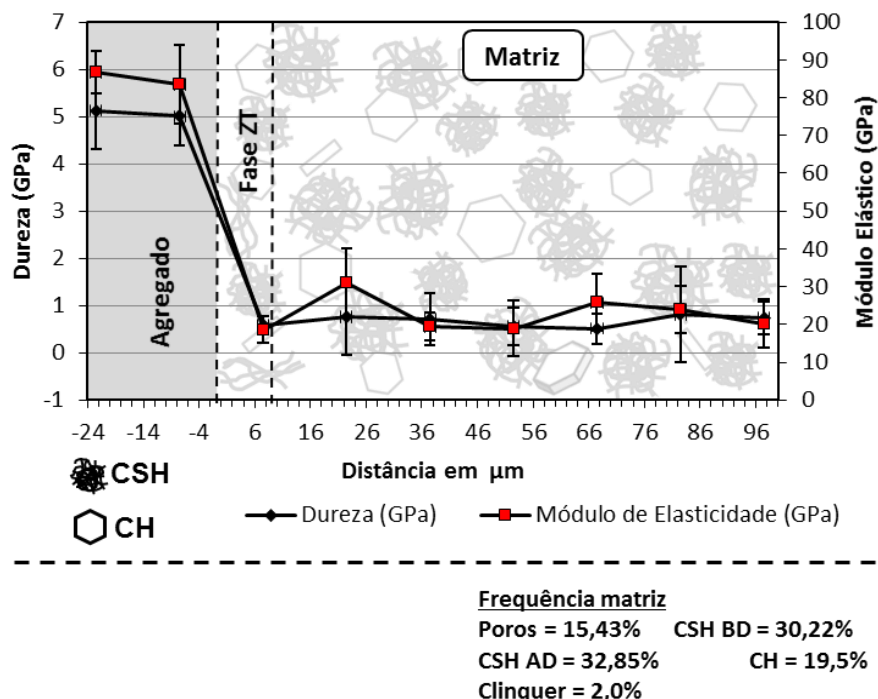
Figura 4.42 – Gráfico de H x E na ZT do C30 8%MK aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, o C30 8%MK apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 64,62% de CSH, 16,88% de CH e 18,50% de porosidade, já na fase ZT as proporções dos elementos mudam para 36,41% de CSH, 22,88% de CH e 40,71% de porosidade. Além da variável idade do concreto, que possibilitou na continuidade da hidratação dos compostos da matriz cimentícia, a incorporação do MK no concreto possibilitou melhorias na microestrutura, dando ênfase para o consumo do CH ao longo do tempo, devido às reações de hidratação secundária, e aumento da frequência de CSH no C30 8%MK aos 182 dias de idade.

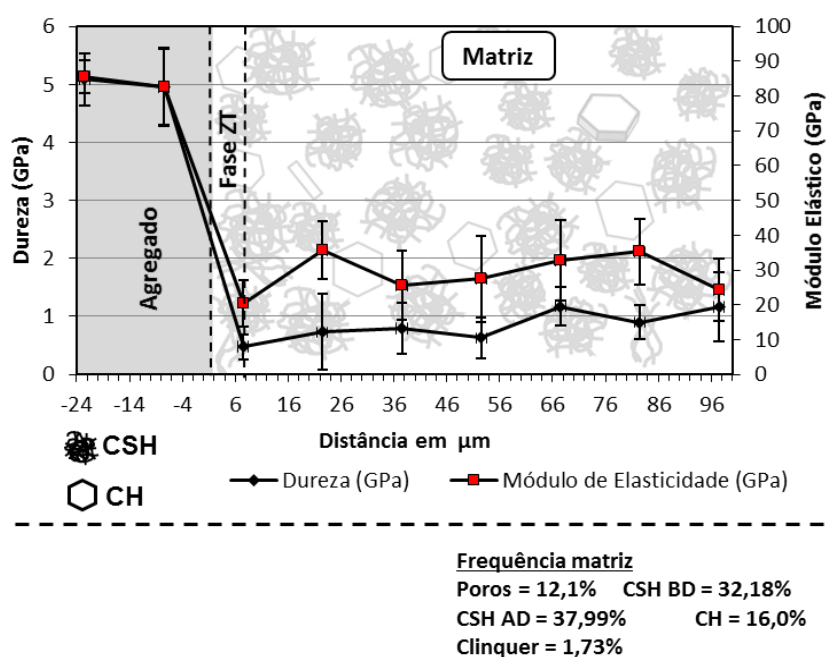
Figura 4.43 – Gráfico de H x E na ZT do C45 aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, o C45 apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 63,07% de CSH, 19,5% de CH e 15,43% de porosidade, não sendo detectável outra fase ou região com características distintas, reconhecendo a inexistência da ZT para este tipo de concreto, o qual deve-se pelo auto consumo de cimento e idade avançada de 182 dias.

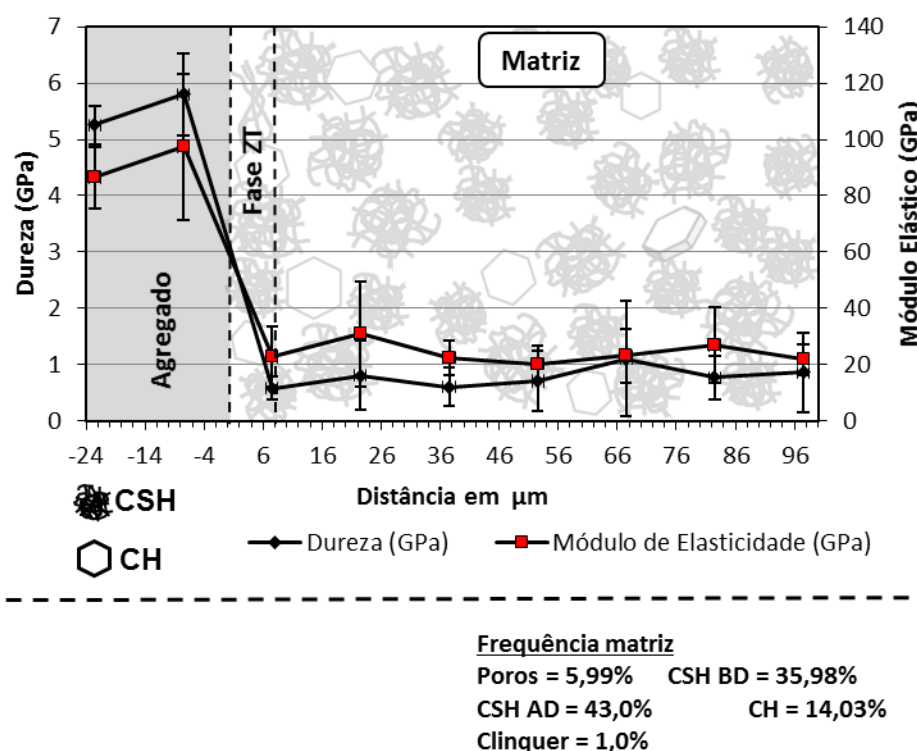
Figura 4.44 – Gráfico de H x E na ZT do C45 8%MK aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, o C45 8%MK apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 70,17% de CSH, 16,00% de CH e 12,10% de porosidade, não sendo detectável outra fase ou região com características distintas, reconhecendo a inexistência da ZT para este tipo de concreto, o qual deve-se pelo auto consumo de cimento e idade avançada de 182 dias, assim como ocorreu com o C45. A incorporação de MK neste tipo de concreto implicou no aumento da concentração de CSH e diminuição do CH.

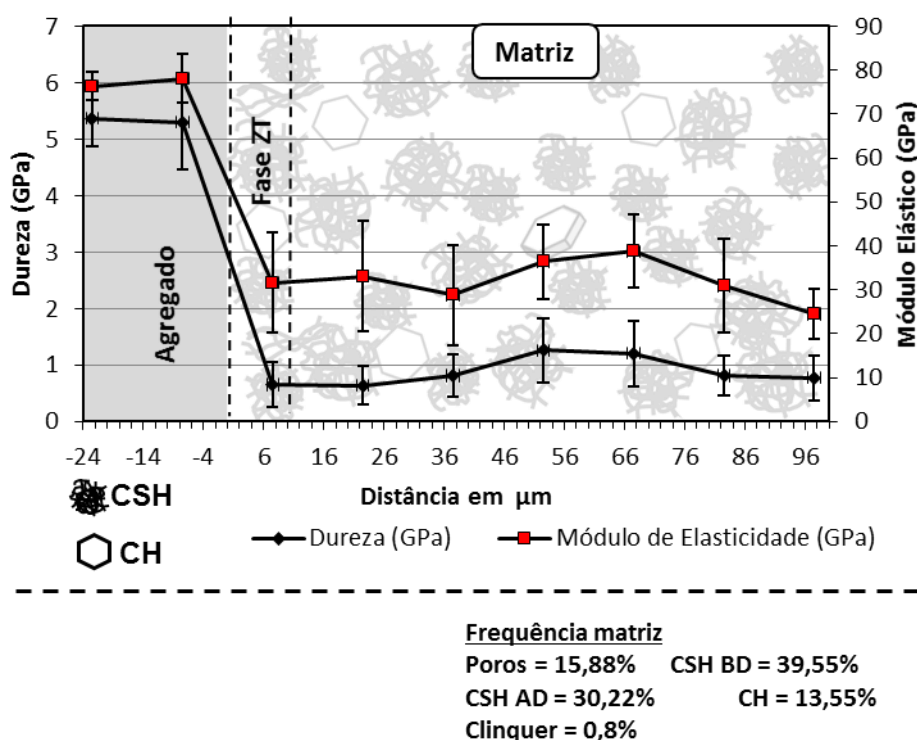
Figura 4.45 – Gráfico de H x E na ZT do C60 aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, o C60 apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 78,98% de CSH, 14,03% de CH e 5,99% de porosidade, não sendo detectável outra fase ou região com características distintas, reconhecendo a inexistência da ZT para este tipo de concreto, o qual deve-se pelo auto consumo de cimento e idade avançada de 182 dias.

Figura 4.46 – Gráfico de H x E na ZT do C60 8%MK aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Aos 182 dias de idade, o C60 8%MK apresenta em sua matriz cimentícia uma composição de 69,77% de CSH, 13,55% de CH e 15,88% de porosidade, não sendo detectável outra fase ou região com características distintas, reconhecendo a inexistência da ZT para este tipo de concreto, o qual deve-se pelo auto consumo de cimento e idade avançada de 182 dias, assim como ocorreu com o C60. A incorporação de MK neste tipo de concreto não resultou em interferências significativas na matriz cimentícia, que apresentou resultados bem satisfatórios no que consiste em pouca porosidade e grande concentração de CSH na matriz.

Os resultados de frações volumétricas estão próximos aos dados obtidos no trabalho de HE et al. (2013), em que investigou matriz cimentícia com adição de metacaulim através de nanoindentação.

Analisando o comportamento da microestrutura dos concretos estudados neste trabalho com uso de técnicas de investigação nanomecânica (nanoindentação) verifica-se que a incorporação de MK possibilita melhorias significativas na microestrutura, com aumento da concentração de CSH, consequentemente diminuição da concentração de CH e

de porosidade, conforme estudos de Mehta; Aïtcin, (1990); Wild; Khatib; Jones, (1996); Isaia; Gastaldini; Sousa (2003); Moraes, (2003); Rocha (2005); Justice; Kurtis, (2007) e Medina, (2011). Entretanto, a incorporação de MK tem menos potencial mais discreto em relação às melhorias em concretos com alto consumo de cimento, como exemplo do C60, consumo de cimento de 512 kg/m³, que teve comportamento semelhante ao C60 8%MK.

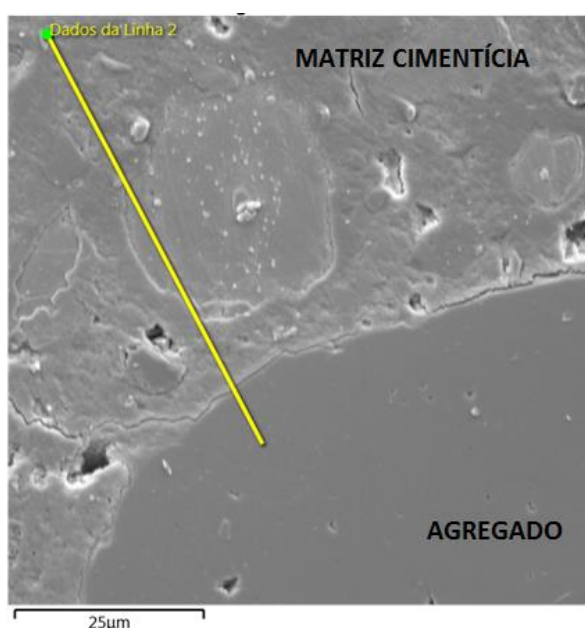
4.2.2 Comportamento na ZT por análise química – MEV/EDS

Através da técnica de MEV/EDS, descrita no Capítulo 3, que possibilita análise do comportamento da ZT nos concretos preparados, oferecendo ferramentas para investigação da influência das variáveis na formação da ZT de cada família específica.

Ressalta-se que a região de análise da ZT foi a mesma utilizada no ensaio de nanoindentação, possibilitando uma fiel comparação com os resultados da nanomecânica (nanoindentação) com os resultados na análise química (MEV/EDS).

A análise química da região estudada pode ser entendida como uma técnica complementar às técnicas de análises mecânica, em busca de comprovação do comportamento da microestrutura nos concretos preparados, segue **Figura 4.47** em que testemunha uma análise por MEV/EDS da superfície da ZT.

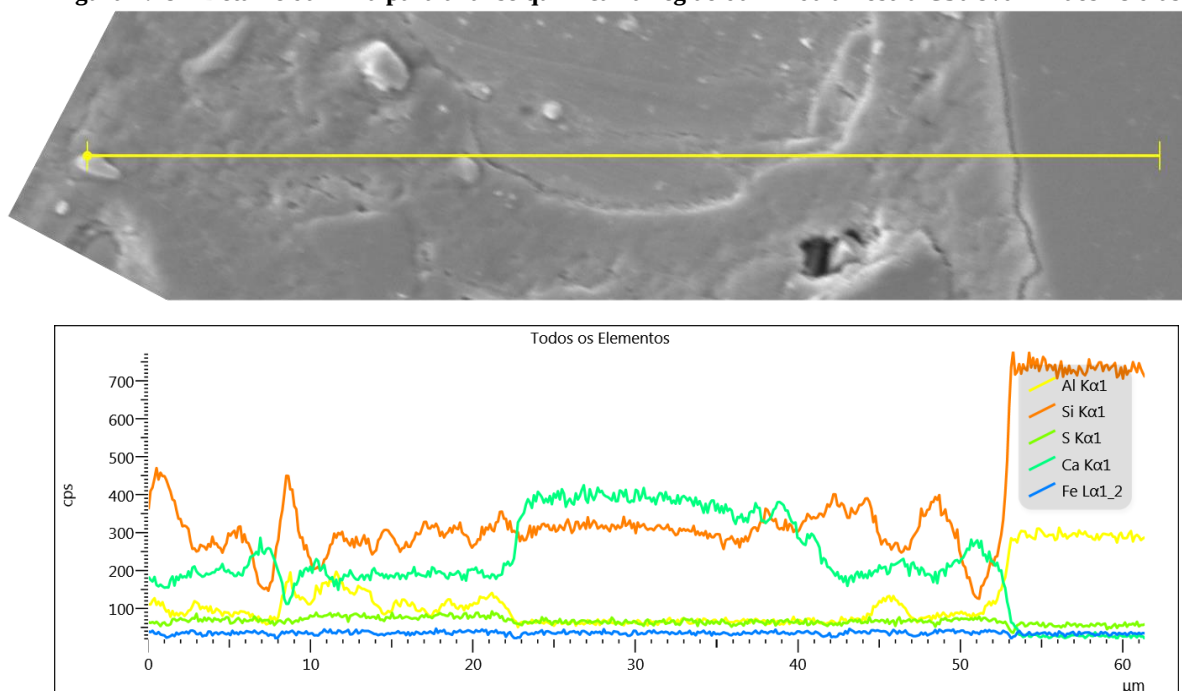
Figura 4.47 – Detalhe da linha para análise química na região da ZT da amostra C30 8%MK aos 28 dias



Fonte: Autor (2019)

A partir da determinação da linha de análise, o EDS analisa a composição química e seus percentuais de concentração, oferecendo dados para otimização das discussões e identificação dos elementos hidratados na pasta, assim como suas características de formação, conforme **Figura 4.48**.

Figura 4.48 – Detalhe da linha para análise química na região da ZT da amostra C30 8%MK aos 28 dias

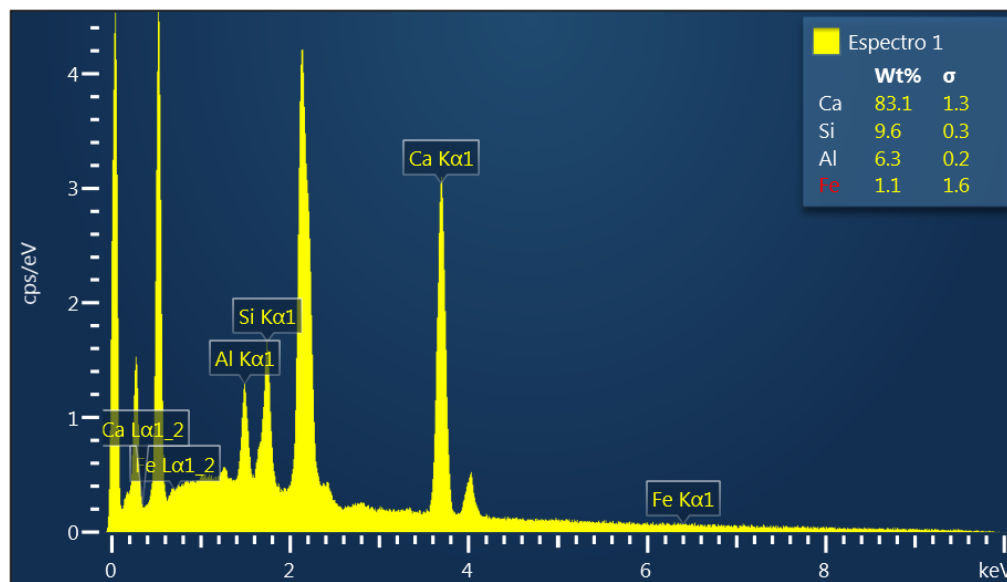


Fonte: Autor (2019)

Na fase agregado gráudo, os elementos em destaque são o Si e Al, característico da rocha granítica, bem diferente da matriz cimentícia, ao longo na linha de investigação, é possível identificar em elemento distinto da pasta, trata-se de um grão de clínquer mal hidratado, em que aumenta a concentração de Ca e estabiliza a concentração de Si, como um elemento bem definido.

Ainda sobre a análise química por MEV/EDS, cada ponto a ser investigado, que coincida com a indentação realizada na região, são gerados os dados dos elementos químicos, conforme **Figura 4.49**.

Figura 4.49 – Análise de composição química por MEV/EDS em um ponto específico no C30 8%MK aos 28 dias



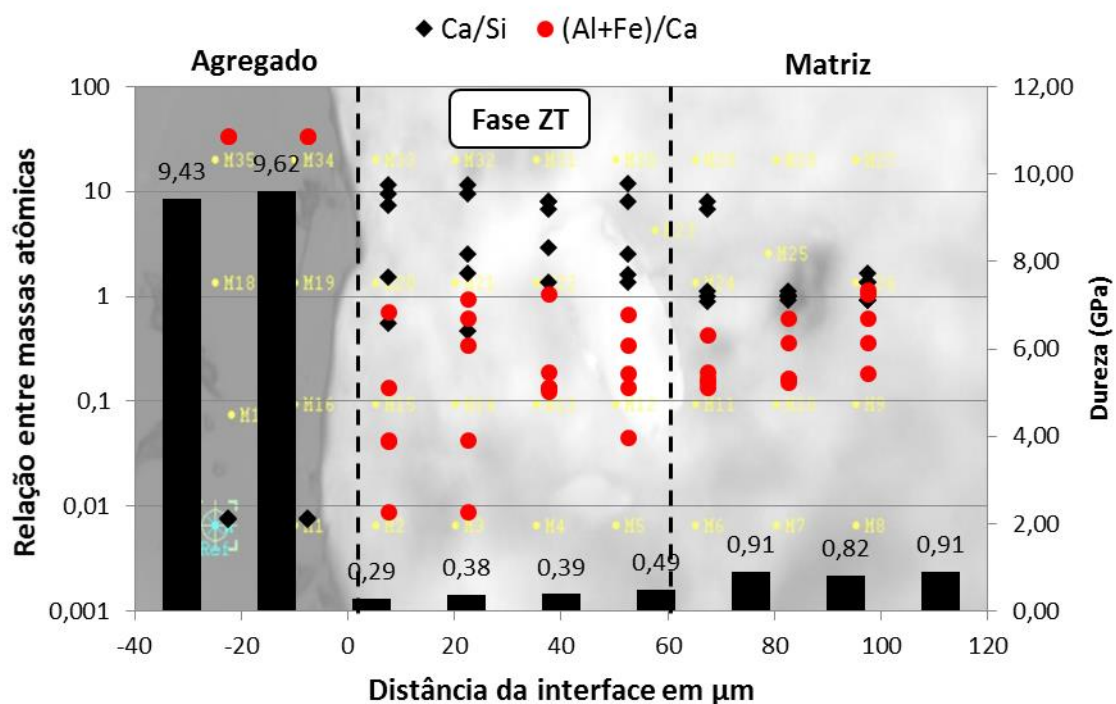
Fonte: Autor (2019)

Conforme apresentado nos procedimentos metodológicos do Capítulo 3, os elementos de interesse para esta análise são: Ca, Si, Al e Fe, para obtenção da massa molar e posterior cálculo das relações proporcionais, como ilustrado na **Figura 4.49**.

Seguem os gráficos de análise semiquantitativa do comportamento da ZT dos concretos preparados aos 28 dias de idade, considerando as razões de massa atômica do Ca/Si e da razão do (Al+Fe)/Ca, considerando a análise química realizada por EDS. **(Figuras 4.50 a 4.61)**

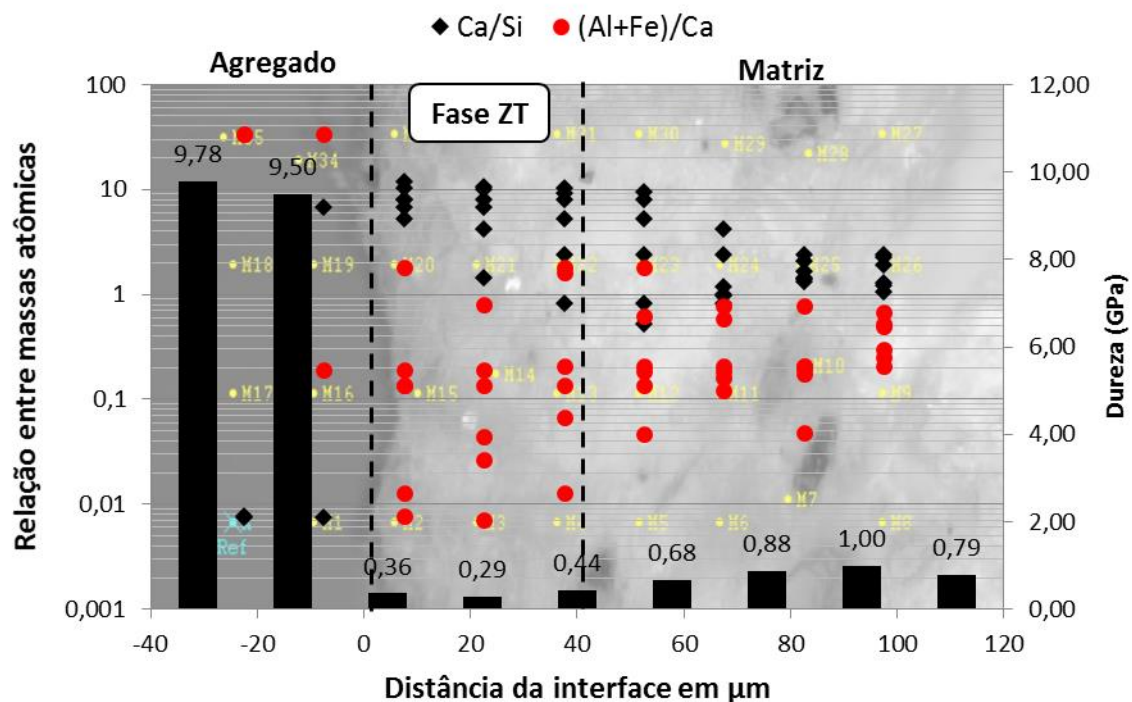
Os gráficos utilizando a técnica de MEV/EDS foram sobrepostos em conjunto com os gráficos de análise nanomecânica da mesma região estudada, ressaltando o ineditismo deste trabalho e apresentando as possíveis congruências dos resultados.

Figura 4.50 – Análise da ZT por MEV/EDS do C30 aos 28 dias de idade



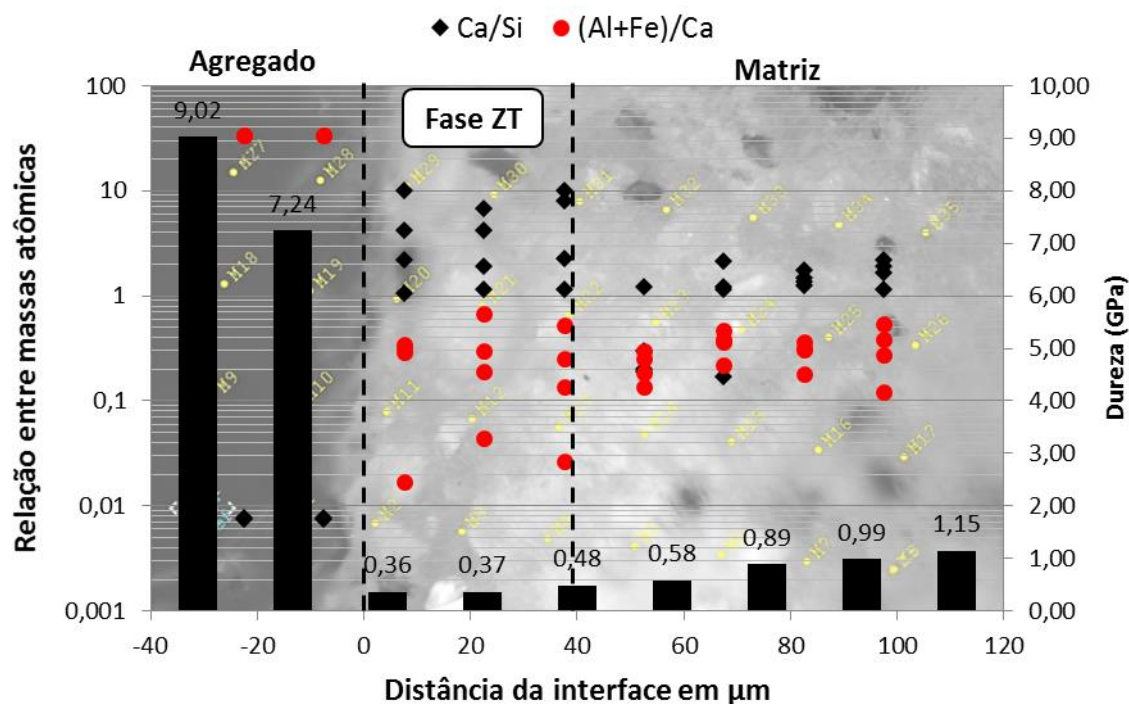
Fonte: Autor (2019)

Figura 4.51 – Análise da ZT por MEV/EDS do C30 8%MK aos 28 dias de idade



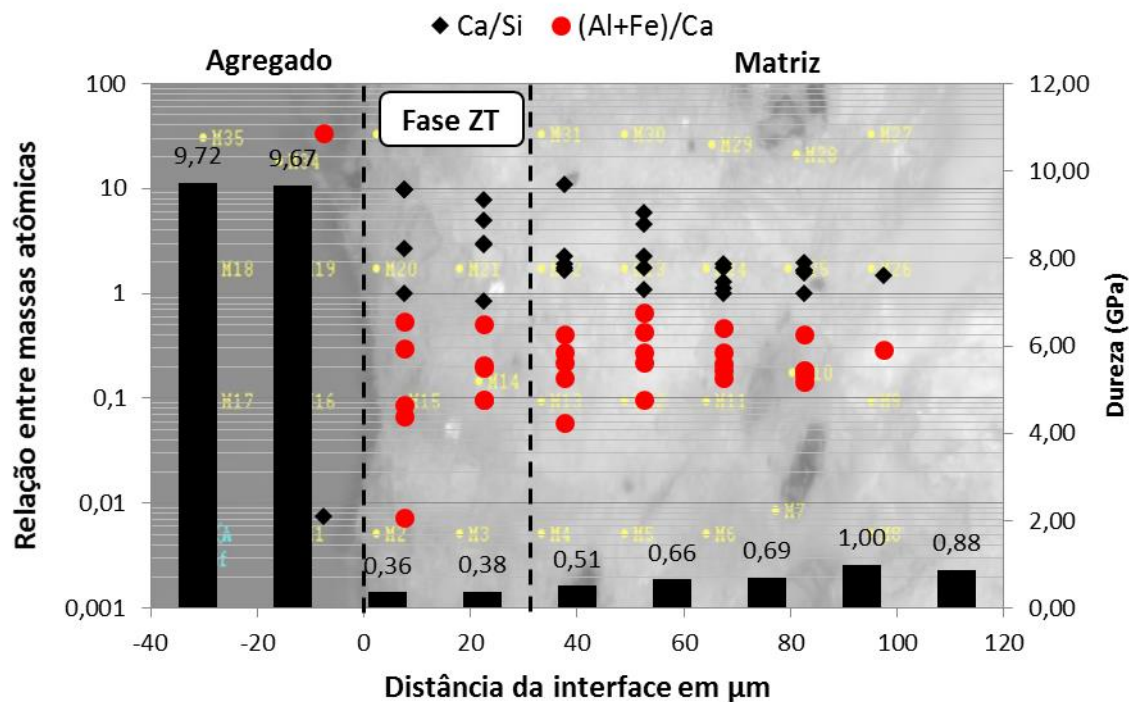
Fonte: Autor (2019)

Figura 4.52 – Análise da ZT por MEV/EDS do C45 aos 28 dias de idade



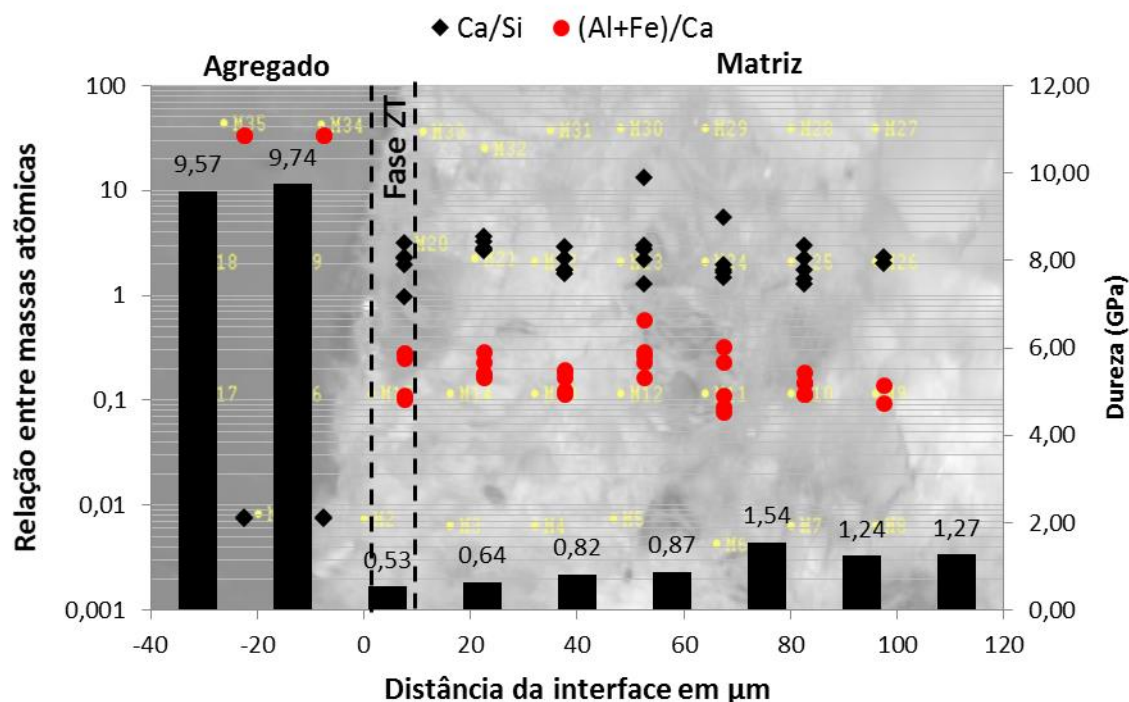
Fonte: Autor (2019)

Figura 4.53 – Análise da ZT por MEV/EDS do C45 8%MK aos 28 dias de idade



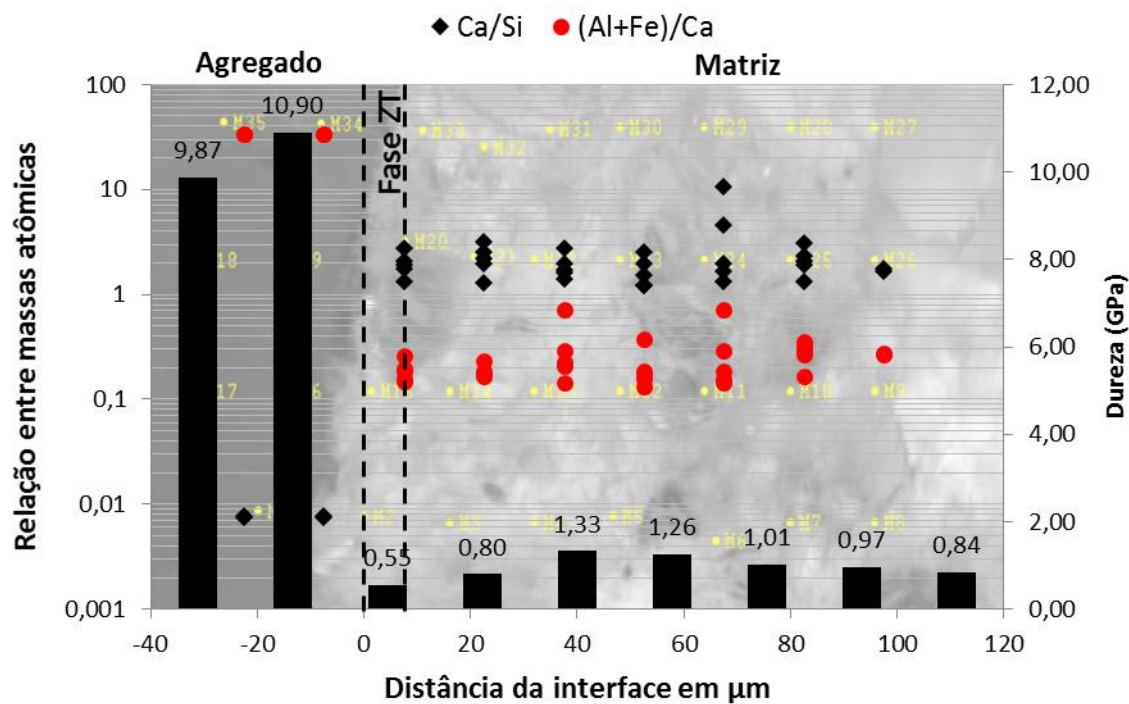
Fonte: Autor (2019)

Figura 4.54 – Análise da ZT por MEV/EDS do C60 aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

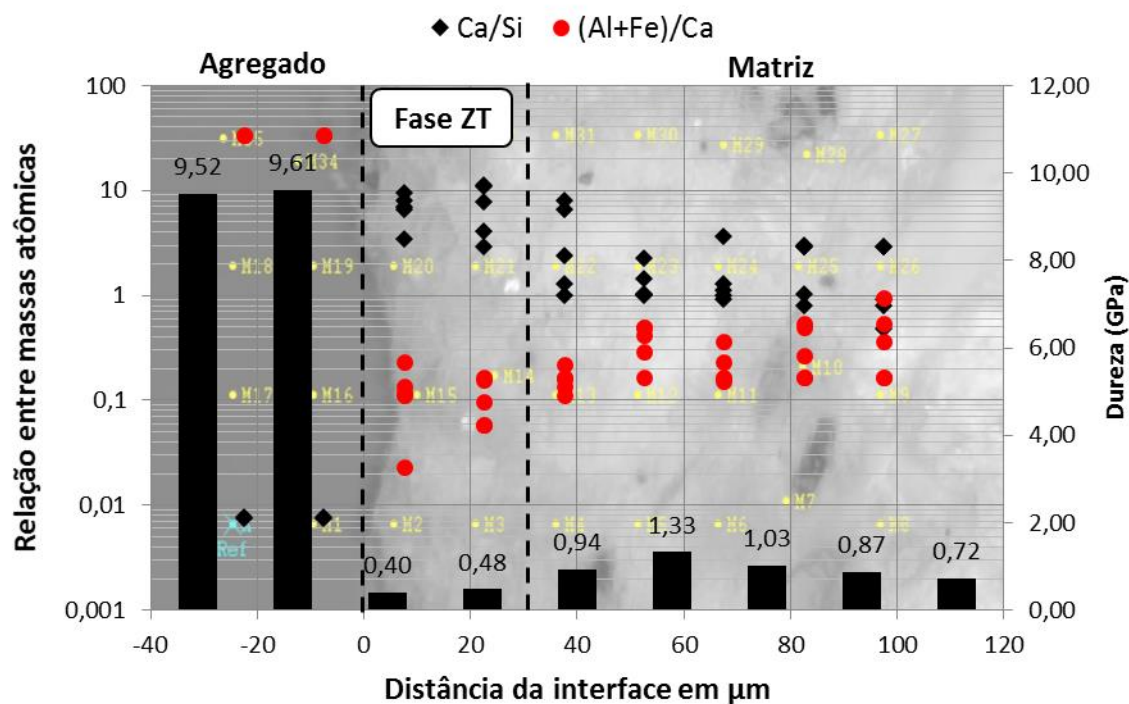
Figura 4.55 – Análise da ZT por MEV/EDS do C60 8%MK aos 28 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

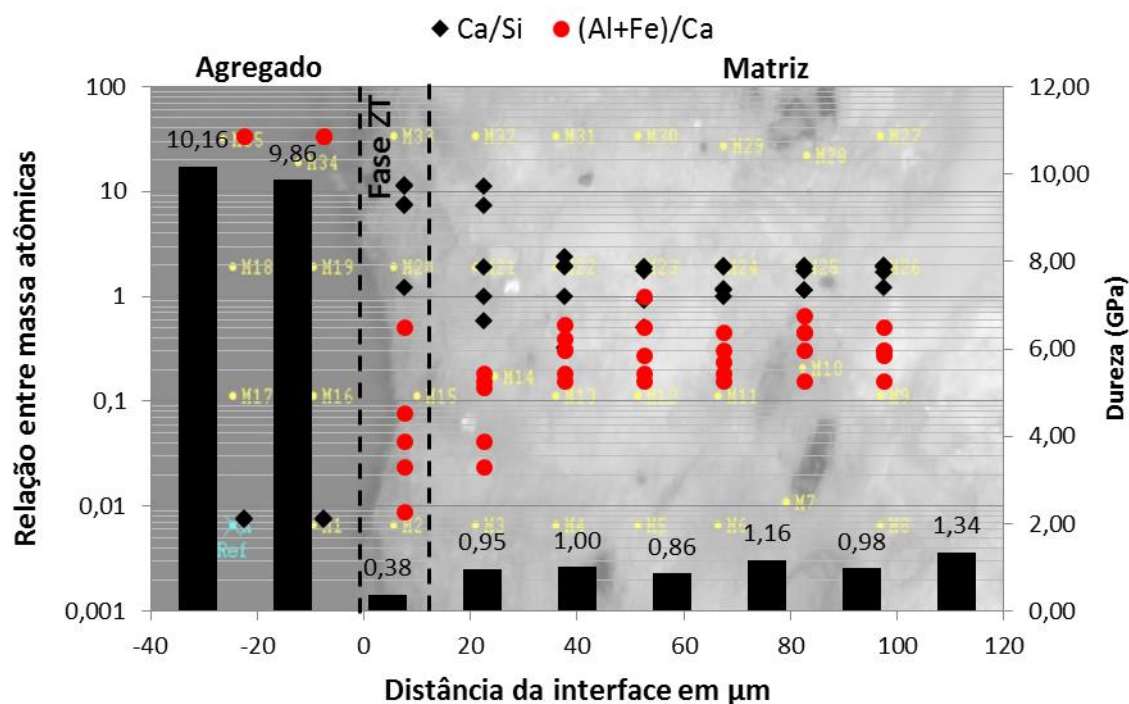
Seguem os gráficos de análise semiquantitativa do comportamento da ZT dos concretos preparados aos 182 dias de idade, considerando as razões de massa atômica do Ca/Si e da razão do (Al+Fe)/Ca, considerando a análise química realizada por EDS.

Figura 4.56 – Análise da ZT por MEV/EDS do C30 aos 182 dias de idade



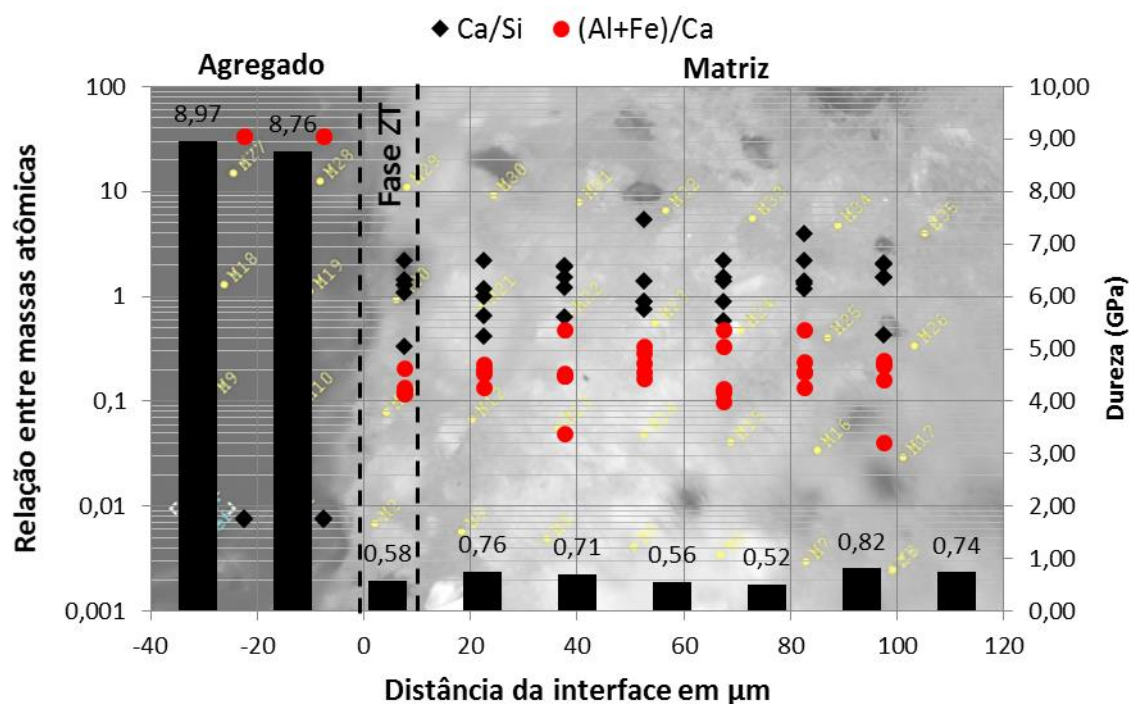
Fonte: Autor (2019)

Figura 4.57 – Análise da ZT por MEV/EDS do C30 8%MK aos 182 dias de idade



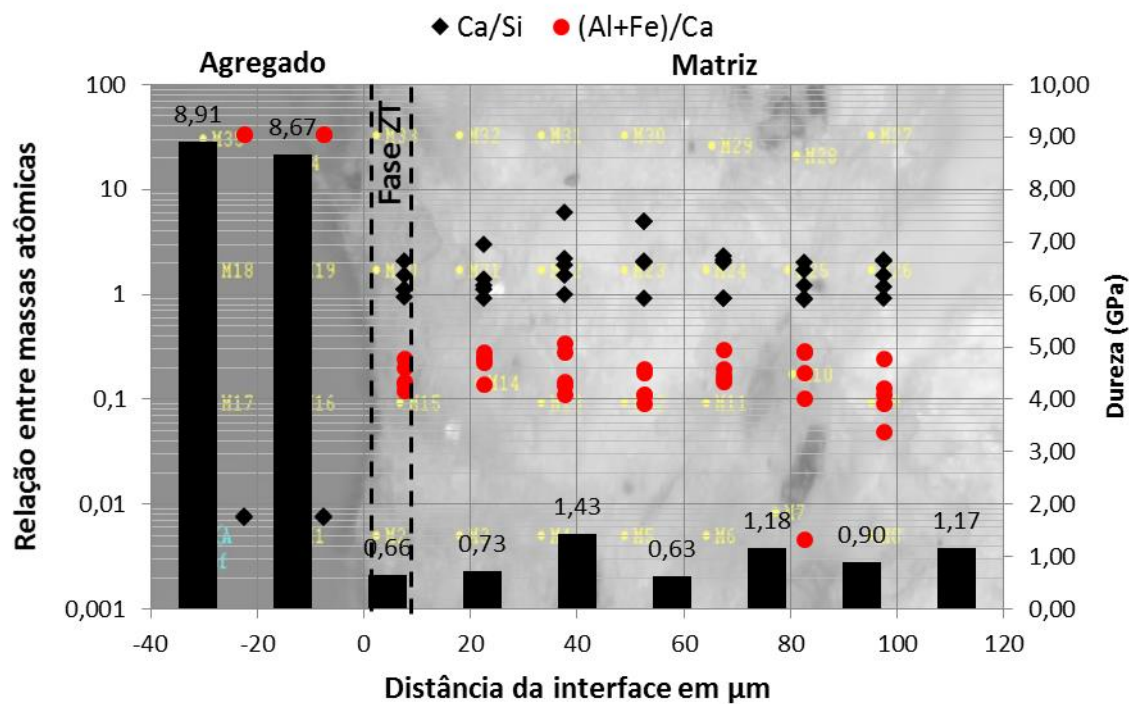
Fonte: Autor (2019)

Figura 4.58 – Análise da ZT por MEV/EDS do C45 aos 182 dias de idade



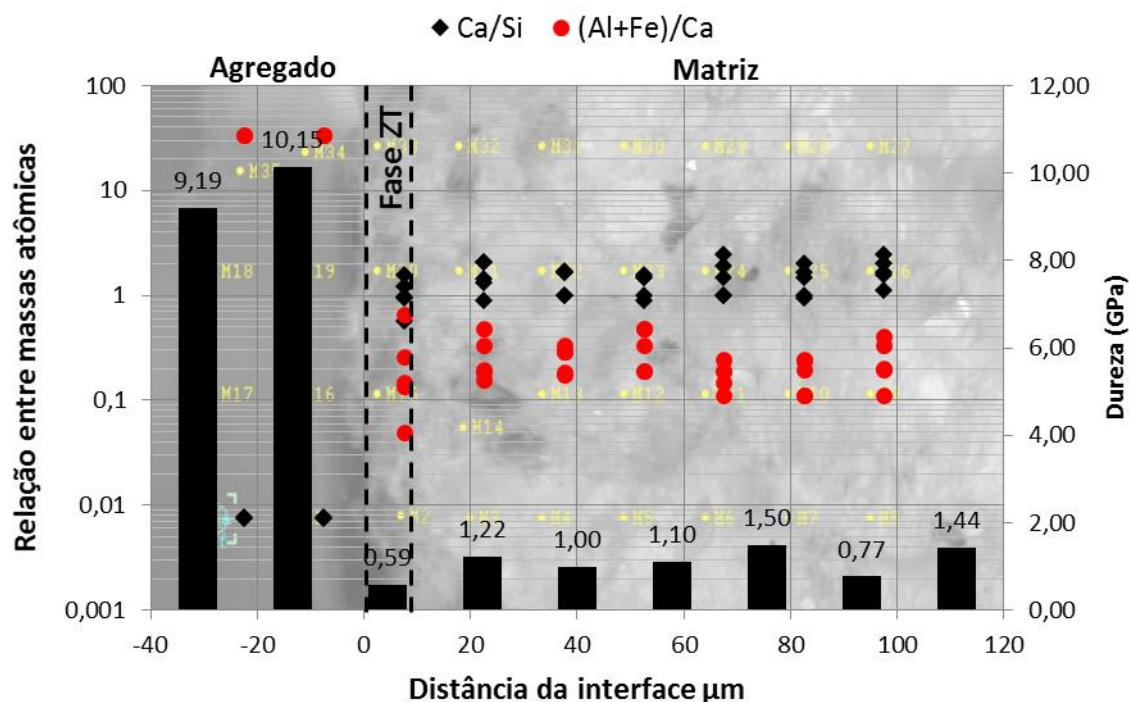
Fonte: Autor (2019)

Figura 4.59 – Análise da ZT por MEV/EDS do C45 8%MK aos 182 dias de idade



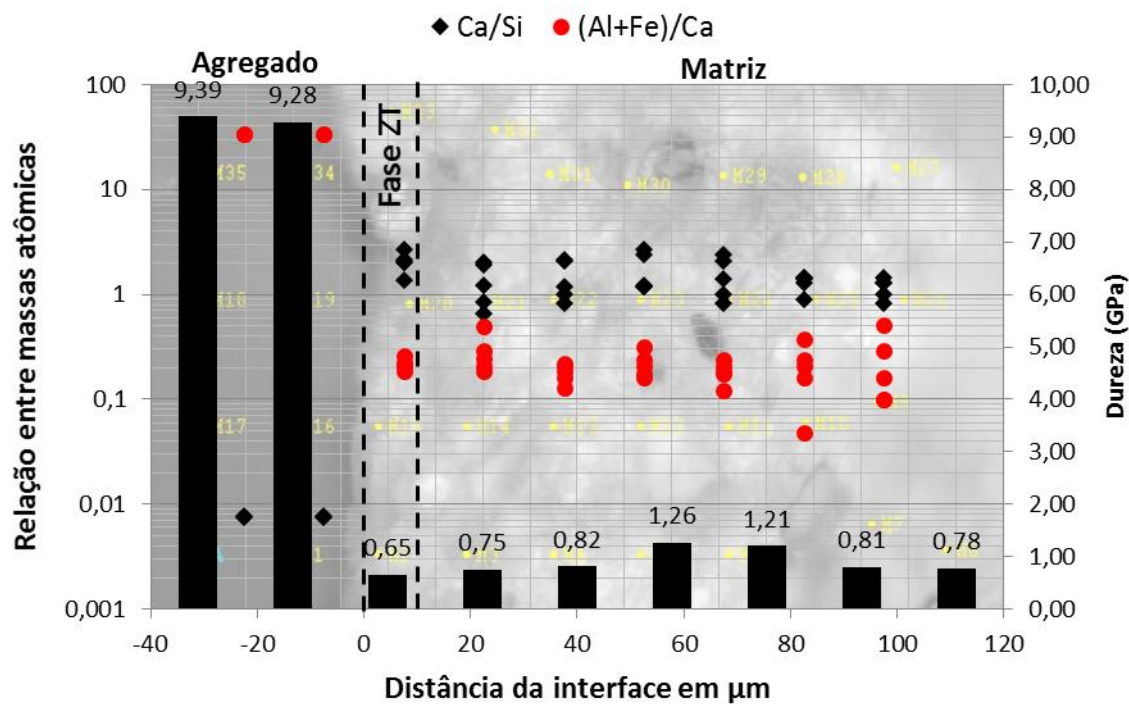
Fonte: Autor (2019)

Figura 4.60 – Análise da ZT por MEV/EDS do C60 aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Figura 4.61 – Análise da ZT por MEV/EDS do C60 8%MK aos 182 dias de idade



Fonte: Autor (2019)

Analisando os mapas de EDS dos concretos, ressalta-se que a técnica de análise semiquantitativa das proporções dos elementos químicos é válida para estudo da microestrutura, sobretudo da ZT, conforme trabalho de Rossignolo (2009). No caso das razões das massas atômicas de Ca/Si foi mais evidente a instabilidade dos valores na região próxima ao agregado, ZT, podendo ser medida sua espessura.

A análise da espessura da ZT por técnica de análises da nanomecânica, nanoindentação, apresentaram resultados muito semelhantes aos da análise química (EDS), pelo fato de o uso das técnicas terem sido executadas exatamente na mesma região dos concretos, foi o fator primordial para alcançar resultados satisfatórios.

A constância e estabilização do gráfico no mapa do EDS acontece justamente no encontro da fase matriz cimentícia, além disto, a concentração de CSH, de baixa e alta densidades, e a diminuição da porosidade na microestrutura foram variáveis de resposta determinantes para otimização da macro e microestrutura dos concretos, essa otimização foi possível com o aumento do consumo de cimento, com a incorporação de MK e com avanço das idades dos concretos.

5. CONCLUSÕES

Considerando os resultados e suas respectivas discussões apresentadas neste trabalho, pode-se chegar às seguintes conclusões:

a) a incorporação de MK possibilita otimização dos concretos com cimento Portland no âmbito macro, micro e nanoestrutural, sendo correlacionadas as melhorias de resistência mecânica à compressão axial com a espessura da ZT dos concretos produzidos;

b) o teor de 8% de MK foi suficiente para promover ganho em resistência mecânica, em relação ao concreto convencional, especialmente para os concretos mais pobres no consumo de cimento (kg/m^3);

c) a utilização conjunta das técnicas de investigação de nanoindentação e MEV/EDS fornecem resultados satisfatório para determinação da espessura de ZT dos concretos, quando associadas, fornecem subsídios de informações de natureza nanomecânica e química, enriquecendo o teor de informações e da caracterização da ZT;

d) o percentual de frequência do CSH na matriz cimentícia pode ser aumentado com incorporação de MK, assim como a diminuição da porosidade e do teor de CH nos concretos; a diminuição da ZT é consequência direta desses efeitos relatados, porém, esse efeito benéfico do MK na ZT é mais acentuado nos concretos mais pobres em consumo de cimento;

e) os valores de dureza (H), módulo de elasticidade (E) e profundidade máxima (h) obtidos com a técnica de nanoindentação instrumentada são capazes de oferecer subsídios para análises nanoestrutural dos concretos, caracterização de ZT e potencial para correlacionar com as propriedades macroestruturais;

f) por meio da técnica nanoindentação é possível distinguir 2 tipos de CSH por distinção dos seus valores de nanodureza, o de baixa e alta densidade, com valores médios de 0,58 - 0,79 e 0,85 - 1,35 GPa respectivamente;

g) a incorporação de MK e a idade dos concretos não alteraram significativamente os valores médios de dureza e módulo elástico dos elementos constituintes da pasta cimentícia, diferentemente do consumo de cimento;

h) o teor de CH é diminuído quando há incorporação de MK nas misturas, especialmente para concretos de idades avançadas. Constatou-se a diminuição da porosidade e aumento da concentração de CSH, fruto da hidratação secundária pelo MK, esse fenômeno

ocorreu na fase matriz cimentícia e na ZT de forma bem mais discreta;

i) quanto maior a relação água/aglomerante, menores os valores médios de dureza e módulo elástico obtidos na nanoindentação, assim como constatou-se maior concentração de porosidade, além de constatar maior espessura da ZT nestes casos; e

j) embora a heterogeneidade do material e a extrema dificuldade no manuseio e preparo das amostras, a técnica de nanoindentação instrumentada é uma ferramenta válida para análises das propriedades nanomecânicas de materiais cimentícios e das fases constituintes como matriz e ZT.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, B. e TOMADIR, H. **Simulation of a Multi Functions Methane Steam Reforming Reactor [MSRR]**. Vol. 2, NUJES Al Neelain University Journal of Engineering Sciences, 2014.
- ABPC – Associação Brasileira de Cimento Portland. **Fluxograma de Fabricação de Cimento**. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/fabricacao/fabricacao#.U2zbp4FdVMV>>. Acesso em: 05/11/2018.
- ABREU, A. G. **Efeito das adições minerais na resistividade elétrica de concretos convencionais**. – Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia, Curso de PósGraduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 1998.
- AHMED ,J., et al. **Microemulsion-mediated synthesis of cobalt (pure fcc and hexagonal phases) and cobalt–nickel alloy nanoparticles**. J. Colloid Interface Sci. 336, 814-819, 2009.
- AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M E.; **Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações**. Química Nova, 30(1), 2007.
- AMAYA, D. M.; ESTRADA, D.; HOTZA, D.; RODRIGUES, J. B. N.; ESCOBAR, J. A. **Porous Cu/YSZ anodes processed by aqueous tape casting for IT-SOFC**. Journal of the European Ceramic Society. V. 37, 5233-5237, 2017.
- AQUINO. F. M, **Preparação e caracterização de filmes cerâmicos para cátodos de células a combustível de óxido sólido**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. – Natal, RN. 2012.
- ARAUJO, A. J. M., et al., **Preparation of one-step NiO/Ni-CGO composites using factorial design**. Ceramics International, 2016.
- ARAUJO, H. E.; SOUZA, D. P. F. de. **Condutividade elétrica de CeO₂-10 mol% Gd₂O₃ - x mol% Sm₂O₃ (0 < x < 2)**. Cerâmica, São Paulo , v. 59, n. 350, 235-241, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653: Materiais pozolâncios** – Rio de Janeiro, 2012.
- _____. **NBR 9779 – Argamassa e concreto endurecido** – Determinação da absorção de água por capilaridade – Rio de Janeiro, 2012.
- _____. **NBR 8802 – Concreto endurecido** – Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica – Rio de Janeiro, 1994.
- _____. **NBR 15895: Materiais pozolânicos** – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 12653- Materiais pozolânicos** - Especificação., 3 p. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 13554- Solo-cimento** - Ensaio de durabilidade por molhagem e secagem., 4 p. Rio de Janeiro, 2013.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. **Caracterização dos resíduos cauliniticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade**. Cerâmica, São Paulo, v. 58, p. 36-42, 2012.

BARBAR, J. S. **Influência do teor de ar incorporado no desempenho de concretos com diferentes teores de agregados**. Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo) Instituto de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo, 2016.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. Vol 1. 5ª Edição revisada. LTC Editora S.A.,2000.

BOTASSI, S., et al. **Efeito das adições na fluência do concreto: uma revisão crítica**. Dissertação de Mestrado UFRN, 2008.

BUENO, J.C. **Desenvolvimento da técnica de identificação de fases por metalografia óptica com nanoindentação em liga inoxidável com efeito de memória de forma**. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas,SP, 2005.

BUFFONI, S.; **Propriedades Mecânicas dos Materiais**, UFF. HIBBELER, R.C. **Resistência dos Materiais**, 3.º Ed., Editora Livros Técnicos e Científicos, 2000.

BUTLER, A. M. **Concretos com agregados graúdos de concreto – Influência da idade de reciclagem nas propriedades dos agregados e concretos reciclados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia de São Carlos – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

CABRAL, A. E. B. **Modelagem de propriedades mecânicas e de durabilidade de concretos produzidos com agregados reciclados, considerando-se a variabilidade da composição do RCD**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia de São Carlos - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2007.

CABRERA, J.; ROJAS, M. F. **Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system** – Cement Concrete Research, v. 31, n. 2, p. 177-182, February, 2001.

CASCUDO, O; CARASEK, H. **Ação da carbonatação no concreto** – Concreto: Ciência e Tecnologia. – São Paulo: IBRACON, 2011.

CASSAGNABÈRE, F.; MOURET, M.; ESCAIDELAS, G.; BROILLIARD, P.; BERTRAND, A. **Metakaolin a solution for the precast industry to limit the clinker content in concrete: mechanical aspects**. Construction and Buildings Materials. v. 24, p.

1109-1118, 2010.

CASTRO, W. A. M. **Incorporação de resíduos de caulim em argamassas para uso na construção civil.** - Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Campina Grande, PB: Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

CHAVES, W.A.C.; MORAIS, V. da S.; OLIVEIRA, P.C.de; EVANGELISTA, W.L. **Análise de indústrias cimenteiras e seus impactos socioambientais.** VII Semana de Ciência e Tecnologia do IFMG-Campus Bambuí-MG, 2014.

CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J. **The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling.** CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, Oxford, v. 34, n. 1, p. 67-80, 2004.

CURTI, R., **Apostila Propriedades e dosagem do concreto.** Disponível em http://www.abcp.org.br/comunidades/recife/download/pm_minicursos/11_curso_intensi Acesso em 05 de novembro 2018.

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições Minerais.** In: ISAIA, G. C. Concreto: Ciência e Tecnologia. v. 1, cap. 08 pg. 233-260, São Paulo, 2011.

DUAN, Z. SHUI, W. CHEN, C. SHEN, **Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete,** Constr. Build. Mater 44. 2013.

DUART, M. A. **Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza de casca de arroz residual sem beneficiamento.** Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (UFSM, RS), 2008.

DURAN, A.P.; FRACARO, D. **Verificação das propriedades básicas do concreto industrializado fornecido em embalagens de 30 kg.** Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Concreto, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, 2011.

FERREIRA, A.; PEREIRA, E.; RAISDORFER, J. R.; MEDEIROS, M. H. F.; KLEIN, N. S. **Efeito da Carbonatação na Durabilidade do Concreto Armado** – Tópicos em Construção Civil – Capítulo 07, Toledo/PR, 2014.

FIGUEREDO, C. P.; SANTOS, F. B.; O. CASCUDO; CARASECK. H; CACHIM, P. VELOSA, A. **O papel do metacaulim na proteção dos concretos a ação deletéria de cloretos** – Revista Ibracon Estruturas e Materiais vol. 7 n. 4 , São Paulo, 2014.

HALLIDAY, D.. **Fundamentos da Física: Eletromagnetismo.** Editora LTC, 4o edição. Rio de Janeiro, 2010.

HARRISON, T. A.; JONES, M. R.; NEWLANDS, M. D.; KANDASAMI, S.; KHANNA, G. **Experience of using the pr TS 12390-12 accelerated carbonation test to assess the relative performance of concrete** – Concrete Research, v. 64, n. 8, p. 737-747, 2012.

HOPPE FILHO, J; MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; HELENE, P.; ASCE, M.; ISAIA, G. C. **High-volume Fly Ash Concrete with and without Hydrated Lime: Chloride Diffusion Coefficient from Accelerated Test**. Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 25, n. 3, p. 411-418, March, 2013.

HOPPE FILHO, J.; **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismos de hidratação, microestrutura e carbonatação do concreto** – (Tese de doutorado) – Escola politécnica da universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HU, Z.J. LI, Y. GAO, Y.G. HAN, Y.M. ZHANG, **Investigation on microstructures of cementitious composites incorporating slag**, Adv. Cem. Res.vol. 26 p. 222 a 232. 2014.

ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. v. 1, 2º ed., São Paulo, 2010.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. **Perspectivas ambientais e econômicas do concreto com altos teores de adições minerais: estudo de caso** – Ambiente Construído, v. 4, n. 2, p. 19-30, Porto Alegre, 2004.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L.; MEIRA, L.; DUART, M. ZERBINO, R. **Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural. Parte 1: propriedades mecânicas e microestrutura** – Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 10, p. 121-137, 2010.

JENNINGS, H.M. et al. **A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste**. Cement and Concrete Research, v. 37, p. 329-336, 2007.

KAEFER, L. F. **A Evolução do Concreto Armado**. São Paulo, 1998.

KIRCHHIM, A. P. **Aluminatos tricálcio cúbico e ortorrômbico: análise de hidratação in situ e produtos formados** – Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, 2008.

KIRCHHEIM, A. P.; PASSUELLO, A.; DAL MOLIN, D. C. C.; SILVA FILHO, L. C. P. - **Concreto branco** – Concreto: Ciência e Tecnologia. – São Paulo: IBRACON, 2011.

LAMB, R. G.; SILVA, S. A.S. , SANOMIA, L. H. ; DI DIO, R. **Nanotecnologia aplicada ao concreto**. Revista de Ciências Exatas e da Terra UNIGRAN, v1, n.1, 2012.

LIHUA, X; FANGQIAN, D; YIN, C. **Nano-mechanical behavior of the interfacial transition zone between steel-polypropylene fiber and cement paste**. School of Civil Engineering, Wuhan University, 8 Dong Hu South Road, Wuhan 430072, Elsevier Ltd. All rights reserved.China, 2017.

LÜBECK A.; **Resistividade Elétrica de Concretos de Cimento Portland Branco e Elevados Teores de Escória de Alto Forno**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, p.142, 2008.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C. **Argila - Caulim. In: Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Parte 2. p. 255-294. Rio de Janeiro: CETEM, 2008.

MADHAVI, T. Ch., ANNAMALAI, S.. **Electrical conductivity of concrete**. India, ARPN Journals, vol.11. Ninety edition. 2016.

MALHOTRA, V.M; CARINO, N.J. **Handbook of Nondestructive Testing of Concrete**. 2. ed. V.M.. Boca Ranton, CRC Press, 2004.

MEDEIROS, M. H. F. **Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção superficial frente à ação de íons cloreto** – (Tese de Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MEDEIROS JR, R. A.; LIMA, M. G.; MEDEIROS, M. H. F.; REAL, L. V. **Investigação da resistência à compressão e da resistividade elétrica de concretos com diferentes tipos de cimento**. Revista Alconpat, “em prelo”, 2014.

MEDINA, E. A. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio** – Dissertação de mestrado – Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2011.

MELO, V. S.; **Nanotecnologia Aplicada: Efeito de Mistura de Nanotubos de Carbono em Matrizes de Cimento Portland**. Dissertação (Mestre em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

MEHTA, P. K. MONTEIRO J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo, Pini, 1994.

MEHTA, P. K.. **Concreto sustentável**. Revista Techné Pini, São Paulo/SP, n. 139, p. 20-25, out. 2008.

MEHTA, P.K; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo, Ibracon, 2008.

MONDAL P, SHAH SP, MARKS LD. **Nanoscale characterization of cementitious materials**. ACI Mater vol. 105(2), p. 174–9. 2008.

MORAES, R. C. **Efeitos físicos e pozolânico das adições minerais sobre a resistência mecânica do concreto** – Dissertação de mestrado – Universidade de Santa Maria – Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2001.

MUCIÑO, A.; **Concreto Nanotecnológico**, Razón y Palabra, n. 68, 2012.

NASCIMENTO, F.C. **Nanoindentação em superfícies de ferro e aço endurecidas por implantação de nitrogênio e pôs bombardeadas com argônio**. Dissertação de Mestrado - Curitiba: UFPR/Pós-Graduação em Física, 1998.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. São Paulo. PINI. 1997.

NEVILLE, A. M.; BROKS, J. J. **Tecnologia do concreto**, 2ª edição, editora Bookman, Porto Alegre, 2013.

NEZERKA, V. et al. **Investigation of crushed brick-matrix interface in lime-based ancient mortar by microscopy and nanoindentation**. Cement & Concrete Composites, v. 55, p. 122-128, 2015.

NOBRE, L. L. S.; ACCHAR, W. **Aproveitamento de rejeitos da mineração de caulim em cerâmica branca**. Holos. v. 3, p. 13-27, 2010.

NOKKEN, M. R., HOOTON, R. D. **Electrical Conductivity Testing**. Ed. PCA R&D, No. 3002. 2006.

OCAMPO, R. E. **Nanotecnología y Arquitectura**, Revista del Instituto Mexicano Del Cemento y del Concreto, 1998.

OLIVER, W. C. ; PHARR, G. M. **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments**. Research Society, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.

PACHECO, T. A. **A história do controle da poluição atmosférica**. CONSELHO em revista | n° 39. 2006. Disponível em <URL: http://saturno.crears.org.br/crea/pags/revista/39/CR39_area-tecnica-artigo6.pdf >. Acesso em: 03/11/2018.

PARANHOS, A., VECCHIA, D., BELTRAME, M. **Capilaridade: um fenômeno de superfície com aplicações cotidianas**. Projeto (Iniciação científica). Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos, 2007.

PHARR, G. M.; OLIVER, W. C.; BROTZEN, F. R. **On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation**. Journal of Materials Research Vol. 7, nº 3, pp. 613 – 617, 1992.

PINTO, F. C. **Influência da pressão exterior na embebição de materiais de construção**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade do Porto. Porto, 1998.

POSSAN, E. **Modelagem da Carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano** – (Tese de Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

RAISDORFER, J. W.; MEDEIROS, M. H. F. **Monitoramento contínuo das estruturas a partir da resistividade elétrica** – Anais do 56º Congresso Brasileiro de Concreto, Natal, Rio Grande do Norte, 2014.

RAISDORFER, J.W. **Influência da adição ou substituição de adições minerais ao cimento Portland: efeitos na carbonatação, absorção capilar e resistividade de concretos**. Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil – Curitiba, 2015.

REZENDE, M. L. S. **Resíduo de caulim primário como material pozolânico em concreto seco: propriedades físico-mecânicas e durabilidade**. UFCG - Doutorado, Campina Grande-PB, 2013.

ROCHA, G. G. N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade.** Belo Horizonte. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. 2005

ROSSIGNOLO, J. A. **Interfacial interactions in concretes with silica fume and SBR latex,** Constr. Build. Mater vol. 23. P. 817 a 821. 2009.

ROSSIGNOLO, J. A.; RODRIGUES, M. S.; FRIAS, M.; SANTOS, S.; SAVASTIANO JR, H. **Improved interfacial transition zone between aggregate-cementitious matrix by addition sugarcane industrial ash.** Cement and Concrete Composites vol. 80. Pag. 157 a 167. 2017

ROQUE, J. A. **O desempenho quanto à durabilidade de alvenarias de blocos cerâmicos de vedação com função auto-portante: o caso da Habitação de Interesse Social.** Dissertação (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de Campinas. Campinas, 2009.

SANTANA, B. V.; ALEIXO, I. V. **Avaliação da absorção por capilaridade de argamassas para revestimento com diferentes aditivos impermeabilizantes.** Relatório final de pesquisa de Iniciação Científica apresentado à Assessoria de Pós-Graduação e Pesquisa pela Faculdade de Tecnologia e Ciências Sociais Aplicadas – FATECS – Brasília/DF, 2017.

SANTI, A. M. M.; SEVÁ FILHO, A. O. **Combustíveis e riscos ambientais na fabricação de cimento: casos na Região do Calcário ao Norte de Belo Horizonte e possíveis generalizações.** In: Encontro da ANPPAS - Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade, 2, Piracicaba. Anais... Encontro da ANPPAS, 2004.

SEBASTIÃO, M. **Estudo da emissão de poluentes atmosféricos na indústria cimenteira.** Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, L. M. A. **Resistividade elétrica superficial do concreto: influência da cura.** Trabalho final de curso de graduação. Goiânia - GO, 2016.

SILVA, T. J. **Mecanismos de transporte de massa no concreto** – Concreto: Ciência e Tecnologia. – São Paulo: IBRACON, v.1. p. 809-848, 2011.

SILVA, V. S; LIBORIO, J. B. L. **Avaliação do efeito da sílica extraída da casca do arroz na aderência de argamassas e chapiscos.** In: V Simpósio Brasileiro de Tecnologia de argamassas. São Paulo, 2003.

SILVA, W.R.L.; NEMECEK, J.; STEMBERK, P. **Methodology for nanoindentation-assisted prediction of marcescale elastic properties of high performance cementitious composites.** Cement & Concrete Composites, v. 45, p. 57-68, 2014.

SOUZA, L. M. S. **Estudo de Hidratação e Nanoindentação de Pastas de Cinza da Casca de Arroz e cinza do bagaço de Cana-de-açúcar com Hidróxido de Cálcio.** Dissertação (mestrado)- Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2011.

SOUZA, P. S. L. **Verificação da Influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência** – (Tese de doutorado) –

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

ULM, F.J., et al. **Does microstructure matter for statistical nanoindentation techniques?** Cement & Concrete Composites, v. 32, p. 92-99, 2010.

VANDAMME, M; ULM, F-J.; FONOLLOSA, P. **Nanogranular Packing of C-S-H at sub stoichiometric conditions.** CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, Oxford, Article In Press, 2009.

XIAO, J., WENGUI L., SUN, Z; LANGE, D. A.; SHAH, S. P; **Properties of interfacial transition zones in recycled aggregate concrete tested by nanoindentation.** Cement & Concrete Composites, v. 37, p. 276–292. 2013.

WESOŁOWSKA, M., & KACZMAREK, A. **The effect of modifications on humidity parameters of cement mortar.** Materials Science Forum. University of Science and Technology in Bydgoszcz. Switzerland, 2015. Disponível em: <<https://www.scientific.net/MSF.865.178>>. Acesso em: 08 de nov. 2018

WILBERT, D.G.B. **Análise da interface entre argamassas de concreto com adição de fino basáltico e cinza da casca de arroz por meio de nanoindentação.** Dissertação (mestrado) -Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2015.

WILBERT, D. G. B.; KAZMIERCZAK, C. de S.; KULAKOWSKI, M. P. **Análise da interface entre agregados reciclados de concreto e argamassas de concretos com cinza de casca de arroz e fíler basáltico por nanoindentação.** Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 17, n. 2, p. 253-268, abr./jun. 2017.