



*Universidade Federal da Paraíba*  
*Centro de tecnologia*  
*programa de pós-graduação em engenharia mecânica*  
*-doutorado-*

**MICRODUREZA APLICADA AO ESTUDO DO DANO EM REVESTIMENTOS  
COMPÓSITOS PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS**

*por*

*Andressa de Araújo Porto Vieira*

*Tese de doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba*

*Para a obtenção do grau de Doutor*

*João Pessoa - Paraíba*

*março –2010*



*Universidade Federal da Paraíba*  
*Centro de tecnologia*  
**programa de pós-graduação em engenharia mecânica**  
**-doutorado-**

**MICRODUREZA APLICADA AO ESTUDO DO DANO EM REVESTIMENTOS**  
**COMPÓSITOS PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor.

Andressa de Araújo Porto Vieira

ORIENTADOR: Ph.D. Sandro Marden Torres

*DEUS... a TI agradeço neste momento:*

*O benefício da VIDA, princípio de todas as coisas. A FAMÍLIA Especial na qual me inseriste e com a qual me agraciaste, sempre pronta a ajudar nas horas em que mais preciso. Os AMIGOS Fiéis que, mesmo com todos os meus defeitos, me escolheram para dividir as suas vidas. E a OPORTUNIDADE de com ELES viver este Momento tão Especial.*

*Ao meu esposo, Fabiano, e  
aos meus filhos, Ana Maria e Davi,  
luzes da minha vida, pelo amor  
incondicional a mim dedicado.  
Saibam que cada minuto de minha  
ausência foi utilizado na busca de  
um futuro melhor para todos nós.*

*A minha mãe, Sônia, por seu amor e apoio, por me ensinar o valor do conhecimento adquirido através da leitura e, principalmente por me incentivar a fazer tudo em minha vida sempre da melhor maneira possível*

*À Anete e Pedro, mais do que sogros, pais de coração, pelo carinho, confiança, apoio e incentivo, fazendo tudo o que estava ao seu alcance para que eu conseguisse completar esta jornada com êxito.*

## AGRADECIMENTOS

*Chegado o final desta jornada, de tamanha importância em minha vida, agradecer aos muitos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização e conclusão deste trabalho é tudo o que me resta. Sou grata sinceramente a todos, em especial àqueles que estiveram sempre próximos durante todo o decorrer deste difícil trajeto.*

*Ao **Ph.D. Sandro Marden Torres** pela confiança, incentivo, dedicação e, principalmente pelas contribuições e ensinamentos valiosos como orientador deste trabalho. Diz um ditado que somente aqueles que acreditam realizam feitos grandiosos. Acredito, sem dúvida alguma, que você é uma destas pessoas.*

*Ao **Prof. Dr. Normando Perazzo Barbosa**, pelo carinho, apoio e confiança a mim dedicados durante a realização deste trabalho. O mundo certamente seria um lugar melhor se existissem mais pessoas de coração tão generoso quanto o seu.*

*Ao **Prof. Dr. Silvio Romero de Barros** por suas contribuições prestadas a este trabalho, mas, principalmente, pelo incentivo para que eu sempre seguisse em frente com objetividade.*

*Ao **Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima** pela disponibilização do Laboratório de Solidificação Rápida e todos os seus equipamentos para a realização deste trabalho.*

*Ao **Prof. Dr. Romualdo Menezes** pela sua importante contribuição para as análises de microscopia eletrônica de varredura apresentadas neste trabalho.*

*Aos **amigos de jornada**, presentes do início ao fim, pela amizade, companhia, apoio e incentivo em todos os momentos.*

*A todos que fazem o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, em especial ao **Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes**.*

*Ao **LABEME** (Laboratório de Materiais e Estruturas), nas pessoas de **Delby Fernandes, Luiz Ricardo, Cláudio Mathias, Zito e Elizabeth** pelo apoio na realização da parte prática deste trabalho.*

*A **CAPES-PROCAD, FINEP-CTPETRO, e CNPq** pelo apoio financeiro.*

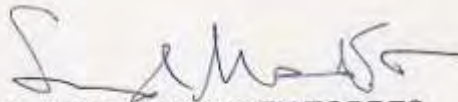
*A todos aqueles que confiaram na minha capacidade de vencer mais este desafio e que aqui não se encontram elencados, mas que estarão para sempre guardados nas minhas lembranças e no meu coração, o meu mais sincero agradecimento.*

# MICRODUREZA APLICADA AO ESTUDO DO DANO EM REVESTIMENTOS COMPÓSITOS PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS

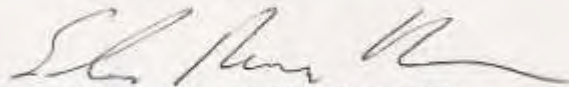
por

**Andressa de Araujo Porto Vieira**

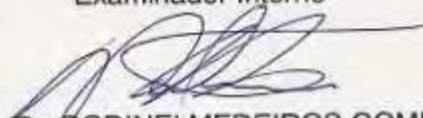
*Tese aprovada em 29 de março de 2010*



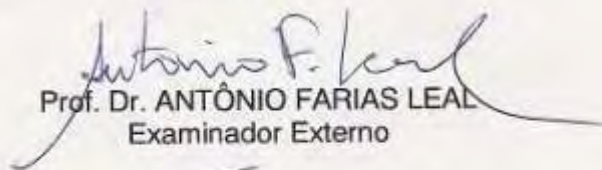
Prof. Dr. SANDRO MARDEN TORRES  
Orientador



Prof. Dr. SÍLVIO ROMERO DE BARROS  
Examinador Interno



Prof. Dr. RODINEI MEDEIROS GOMES  
Examinador Interno



Prof. Dr. ANTÔNIO FARIAS LEAL  
Examinador Externo



Prof. Dr. NORMANDO PERAZZO BARBOSA  
Examinador Externo

## RESUMO

As estruturas de poços de petróleo são constituídas por tubulações metálicas revestidas com material cimentício as quais atravessam diversas formações geológicas. A integridade estrutural destes sistemas depende principalmente da integridade do material revestimento, que tem como funções oferecer suporte estrutural à tubulação metálica, além de protegê-la contra corrosão. Tal revestimento é ainda responsável por isolar as diferentes formações geológicas existentes ao longo do poço, objetivando não apenas evitar perdas na produção, mas também reduzir potenciais danos ambientais devidos a vazamentos de fluidos contaminantes. De modo a atingir estes objetivos, um perfeito isolamento hidráulico deve ser garantido tanto entre a tubulação metálica e o revestimento cimentício quanto entre este revestimento e as formações rochosas, de maneira que a migração de fluidos possa ser evitada. Embora as companhias de gás e petróleo venham buscando a obtenção de um perfeito isolamento hidráulico, a frequência de ocorrência destes problemas é enorme em todo o mundo. Deste modo, grande número de pesquisas tem se voltado ao estudo e entendimento das causas associadas à quebra deste isolamento hidráulico, ajudando a reduzir a magnitude de tão complexo problema. A maioria destas pesquisas objetiva o aprimoramento das propriedades do revestimento propriamente dito, enquanto que um número bastante reduzido está associado a aspectos relacionados às interfaces destes sistemas. Tal particularidade deve-se em grande parte ao fato de que tão importante região possui grandes dificuldades de avaliação. Tais dificuldades estão associadas principalmente às anisotropias inerentes aos materiais à base de cimento Portland. Aspectos da interface relacionados à hidratação do cimento são fortemente afetados pela química local dos componentes da matriz cimentícia. O efeito desta complexa microestrutura nas propriedades de engenharia das estruturas deve ser cuidadosamente examinado, podendo a avaliação da de sua integridade ser apropriadamente efetuada mediante Testes Não Destrutivos. O objetivo deste trabalho é correlacionar propriedades mecânicas (obtidas mediante técnicas destrutivas e não-destrutivas) com a microdureza de pastas de cimento em pequenas idades. As amostras ensaiadas foram confeccionadas utilizando cimento Portland de Alta Resistência Inicial e três relações água/aglomerante (0.33, 0.44 e 0.55 em massa). Dois conjuntos de amostras foram preparados: com e sem substituição parcial do cimento (20% em massa) por pozolana constituída de resíduos de cerâmica vermelha moídos. As idades avaliadas foram 1, 3 e 7 dias. As características microestruturais e micromecânicas das pastas de cimento hidratadas foram acessadas mediante técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (no modo retroespalhado) e Microdureza Vickers. Os resultados mostram que a presença da pozolana afeta a distribuição dos grãos de cimento hidratados e a homogeneidade da matriz cimentícia, modificando suas características microestruturais, refletindo nas propriedades mecânicas. A química local prevaleceu sobre as propriedades médias da pasta de cimento, especialmente no contato entre o cimento e a superfície metálica.

**Palavras-Chave:** Microdureza, Hidratação, Pequenas Idades, Resíduo de Cerâmica Vermelha Moído

## ABSTRACT

Oil well structures are built by placing a steel casing and by cementing the space (annulus) between the casing and rock formations throughout the geological layers of wellbores. The structural integrity of these systems resides on the cementing operation, which is designed to offer structural support as well as corrosion protection of the casing. It also promotes zonal isolation among rock formations throughout the wellbore, which not only helps to avoid losses in production, but also reduces potential environmental damage due to leakage of contaminated fluids. In order to achieve these objectives, a hydraulic seal between the casing and the cement and between the cement and the rock formations must be ensured, so that fluid channels in the cement sheath can be prevented. Although oil and gas companies have always been aspiring for perfect zonal isolation, the scope of existing zonal-isolation problems is enormous. Hence, a great number of researchers have been motivated to study and predict loss of zonal isolation, helping to reduce the magnitude of such complex problem. Most research focus on the improvement of the cement properties whereas least effort is given to interface related aspects. This is mostly given to the fact that such important zone is difficult to assess. Such difficulties are mainly associated to inherent anisotropies of Portland cement based materials. Interface related aspects of the cement hydration are strongly affected by the local chemistry of the components of the matrix. The effect of such complex microstructure on the engineering parameters must be carefully examined, so that evaluation of the structure integrity can be properly made via Non Destructive Testings. The aim of this work is to correlate the mechanical properties (destructive and non-destructive) with the microhardness of cement paste at early ages. The samples were cast using Early Strength Development Portland cement and three water to binder ratio (0.33, 0.44 and 0.55 by mass). Also, two sets of cement pastes were mixed with and without a ground redbrick waste pozzolan replacing cement (20% by mass). The test ages were 1, 3 and 7 days. The micro features of the early hydrated cement pastes were assessed by means of Scanning Electron Microscopy (Backscattered Electron Imaging Mode) and Vickers Microhardness. The data shows that the presence of the pozzolan affects the distribution of hydrated cement grains and the homogeneity of the cement matrix, yielding to different microfeatures, reflecting on the mechanical properties. The local chemistry prevails over the average properties of the cement paste, especially at the contact between steel and cement.

**Keywords:** Microhardness, Hydration, Early Age, Pozzolan, Redbrick Waste.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 2.1:</b> Esquema da reação pozolânica e seus principais efeitos nos compósitos à base de cimento Portland.                                                                                                                                                                  | 27 |
| <b>Figura 2.2:</b> Representação esquemática de um oscilador harmônico forçado.                                                                                                                                                                                                       | 37 |
| <b>Figura 2.3:</b> Esquemas representando os modelos reológicos de Maxwell e Kelvin utilizados para materiais viscoelásticos adaptado de Metha & Monteiro (2008)( $E$ = módulo de elasticidade do material; $\eta$ = coeficiente de viscosidade do material; $T$ = idade do material) | 41 |
| <b>Figura 2.4:</b> Esquemas representando um modelo de Kelvin generalizado em paralelo (esquerda) e um modelo de Maxwell generalizado em série (direita) (adaptado de Metha & Monteiro (2008)).                                                                                       | 42 |
| <b>Figura 2.5:</b> Micrografia por elétrons retroespalhados de uma argamassa de cimento Portland com discriminação de suas principais fases constituintes (adaptada de SCRIVENER, 2004).                                                                                              | 44 |
| <b>Figura 2.6:</b> Representação esquemática da atuação de uma pozolana em argamassas de cimento Portland.                                                                                                                                                                            | 45 |
| <b>Figura 2.7:</b> Micrografia por elétrons retroespalhados da região próxima ao contato aço-concreto em uma amostra de concreto armado ( adaptada de GLASS et al., 2001).                                                                                                            | 45 |
| <b>Figura 2.8:</b> Desenho esquemático de um indentador Vickers e de sua indentação.                                                                                                                                                                                                  | 48 |
| <b>Figura 2.9:</b> Descrição simplificada do campo de tensões sob o indentador assumindo comportamento elasto-plástico.                                                                                                                                                               | 49 |
| <b>Figura 2.10:</b> Heterogeneidades no padrão de dureza e seu efeito nos valores obtidos mediante a equação convencional para a determinação da dureza Vickers (adaptada de REVANKAR, 2000).                                                                                         | 50 |
| <b>Figura 2.11:</b> Exemplos esquemáticos de heterogeneidades dos padrões de dureza apresentadas em decorrência de fatores externos                                                                                                                                                   | 51 |

e fatores internos às amostras ensaiadas.

**Figura 2.12:** Representação esquemática de uma região indentada em um volume da pasta de cimento Portland hidratada. 52

**Figura 2.13:** Detalhe esquemático representando: (a) uma indentação “imperfeita” ocasionada por diferença significativa de dureza das fases presentes na região indentada e (b) uma indentação fictícia equivalente a esta dotada de forma “perfeita”. 53

**Figura 3.1:** Espectro de difração de Raios-X da pozolana: (Q) Quartzo; (C) Calcita; (E) Hematita; (K) Caulinita; (F) Feldspato; (A) Albita; (M) Microline. 62

**Figura 3.2:** Espectro de frequência obtido em ensaio para a avaliação do comportamento dinâmico de pastas de cimento sujeito a excitação longitudinal ( $f_r$  é a frequência de ressonância e  $\zeta$  é taxa de amortecimento do sistema). 65

**Figura 3.3:** Detalhe da fixação da amostra no ensaio para avaliação do comportamento dinâmico das pastas. 66

**Figura 3.4:** Esquema da malha de indentação utilizada no ensaio de microdureza 68

**Figura 3.5:** Dispositivo desenvolvido para a avaliação da região de contato em sistemas cimento-tubo metálico sob diversas condições de contato. 70

**Figura 3.6:** Detalhes do aparato utilizado para a introdução de dano no sistema. 71

**Figura 3.7:** Detalhe da lâmina d'água utilizada para visualização do vazamento. 71

**Figura 3.8:** Detalhes do sistema: (a) após a extração do tubo interno e (b) após a extração do anular de pasta de cimento. 73

**Figura 3.9:** Amostra para avaliação micromecânica e microestrutural da interface do sistema pasta de cimento- tubo metálico 74

**Figura 3.10:** Esquema da malha de indentação para avaliação da região do contato pasta de cimento- tubo metálico (interface). 74

**Figura 4.1:** Influência da variação da relação a/a e da idade na 74

resistência à compressão de pastas de cimento Portland hidratadas com pozolana (símbolos fechados) e sem pozolana (símbolos abertos).

**Figura 4.2:** Influência da variação da relação a/c e da idade na resistência à compressão de pastas de cimento Portland hidratadas com pozolana (símbolos fechados) e sem pozolana (símbolos abertos).

75

**Figura 4.3:** Influência da relação a/a e da presença de pozolana na porosidade total de pastas de cimento Portland hidratadas.

78

**Figura 4.4:** Influência da variação da relação a/a no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland com 1(um) dia de idade.

80

**Figura 4.5:** Influência da variação da relação a/a no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland com 3(três) dias de idade.

81

**Figura 4.6:** Influência da variação da relação a/a no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland com 7(sete) dias de idade.

81

**Figura 4.7:** Influência da variação da relação a/a no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland contendo pozolana com 1(um) dia de idade.

82

**Figura 4.8:** Influência da variação da relação a/a no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland contendo pozolana com 3(três) dias de idade.

82

**Figura 4.9:** Influência da variação da relação a/a no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland contendo pozolana com 7(sete) dias de idade.

83

**Figura 4.10:** Influência da variação da relação água/aglomerante e da presença da pozolana (símbolos fechados) na absorvidade no estágio A de pastas de cimento Portland com 1(um) dia de idade.

84

|                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 4.11:</b> Influência da variação da relação água/aglomerante e da presença da pozolana (símbolos fechados) na absorvidade no estágio A de pastas de cimento Portland com 3(três) dias de idade. | 85  |
| <b>Figura 4.12:</b> Influência da variação da relação água/aglomerante e da presença da pozolana (símbolos fechados) na absorvidade no estágio A de pastas de cimento Portland com 7(sete) dias de idade. | 85  |
| <b>Figura 4.13:</b> Influência da variação da relação a/a e da idade na frequência de ressonância de pastas de cimento Portland com e sem pozolana.                                                       | 87  |
| <b>Figura 4.14:</b> Influência da variação da relação a/a e da idade no módulo de elasticidade dinâmico de pastas de cimento Portland com e sem pozolana.                                                 | 88  |
| <b>Figura 4.15:</b> Influência da variação da relação a/a e da idade na taxa de amortecimento de pastas de cimento Portland hidratadas com e sem pozolana.                                                | 88  |
| <b>Figura 5.1:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33 com 1 (um) dia de idade.                                                                                                      | 120 |
| <b>Figura 5.2:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33 com 3 (três) dias de idade.                                                                                                   | 120 |
| <b>Figura 5.3:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33 com 7 (sete) dias de idade.                                                                                                   | 121 |
| <b>Figura 5.4:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33PZ com 1 (um) dia de idade.                                                                                                    | 122 |
| <b>Figura 5.5:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33PZ com 3 (três) dias de idade.                                                                                                 | 122 |
| <b>Figura 5.6:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33PZ com 7 (sete) dias de idade.                                                                                                 | 123 |
| <b>Figura 5.7:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44 com 1 (um) dia de idade.                                                                                                      | 124 |
| <b>Figura 5.8:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44 com 3 (três) dias de idade.                                                                                                   | 124 |
| <b>Figura 5.9:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44 com 7 (sete) dias de idade.                                                                                                   | 125 |

|                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 5.10:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44PZ com 1 (um) dia de idade.                                                                                                   | 126 |
| <b>Figura 5.11:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44PZ com 3 (três) dias de idade.                                                                                                | 126 |
| <b>Figura 5.12:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44PZ com 7 (sete) dias de idade.                                                                                                | 127 |
| <b>Figura 5.13:</b> Malha esquemática para a identificação das regiões de interesse: ( ) Região A; ( ) Região B; ( ) Região C; (sem marcação) Grão;; ( ) Defeitos. Mistura M33 com 1 (um) dia de idade.   | 129 |
| <b>Figura 5.14:</b> Malha esquemática para a identificação das regiões de interesse: ( ) Região A; ( ) Região B; ( ) Região C; (sem marcação) Grão;; ( ) Defeitos. Mistura M44 com 1 (um) dia de idade.   | 129 |
| <b>Figura 5.15:</b> Malha esquemática para a identificação das regiões de interesse: ( ) Região A; ( ) Região B; ( ) Região C; (sem marcação) Grão;; ( ) Defeitos. Mistura M33PZ com 1 (um) dia de idade. | 130 |
| <b>Figura 5.16:</b> Malha esquemática para a identificação das regiões de interesse: ( ) Região A; ( ) Região B; ( ) Região C; (sem marcação) Grão;; ( ) Defeitos. Mistura M44PZ com 1 (um) dia de idade. | 130 |
| <b>Figura 5.17:</b> Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação a/a 0,33 com um dia de idade.                | 132 |
| <b>Figura 5.18:</b> Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação a/a 0,33 com um três dias de idade.          | 132 |
| <b>Figura 5.19:</b> Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação a/a 0,33 com sete dias de idade.             | 132 |
| <b>Figura 5.20:</b> Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação a/a 0,44 com um dia de idade.                | 133 |
| <b>Figura 5.21:</b> Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação a/a 0,44 com três dias de idade.             | 133 |

|                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 5.22:</b> Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação a/a 0,44 com um sete dias de idade | 134 |
| <b>Figura 6.1:</b> Micrografia por elétrons retro espalhados da região indentada da amostra referente a mistura M33 com 1(um) dia de idade .                                                    | 119 |
| <b>Figura 6.2:</b> Micrografia por elétrons secundários da região indentada da amostra referente a mistura M33 com 1(um) dia de idade .                                                         | 120 |
| <b>Figura 6.3:</b> Micrografia por elétrons secundários da região indentada da amostra referente a mistura M33PZ com 1(um) dia de idade.                                                        | 120 |
| <b>Figura 6.4:</b> Micrografia por elétrons secundários da região indentada da mistura M44 com 1(um) dia de idade                                                                               | 121 |
| <b>Figura 6.5:</b> Micrografia por elétrons secundários da região indentada referente a mistura M44 com 1(um) dia de idade                                                                      | 121 |
| <b>Figura 6.6:</b> Micrografia por elétrons secundários da região indentada da amostra referente a mistura M33PZ com 1(um) dia de idade.                                                        | 122 |
| <b>Figura 6.7:</b> Micrografia por elétrons secundários da região indentada da amostra referente a mistura M33PZ com 1(um) dia de idade.                                                        | 122 |
| <b>Figura 6.8:</b> Micrografia por elétrons secundários da região indentada da amostra referente a mistura M44 com 3(três) dias de idade.                                                       | 123 |
| <b>Figura 6.9:</b> Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33 com 1 (um) dia de idade.                                            | 124 |
| <b>Figura 6.10:</b> Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33 com 3 (três) dias de idade.                                        | 125 |
| <b>Figura 6.11:</b> Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33 com 7                                                              | 126 |

(sete) dias de idade.

**Figura 6.12:** *Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33PZ com 1 (um) dia de idade.* 126

**Figura 6.13:** *Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33PZ com 3 (três) dias de idade.* 127

**Figura 6.14:** *Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33PZ com 7 (sete) dias de idade.* 127

**Figura 6.15:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33 com 1(um) dia de idade.* 130

**Figura 6.16:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33 com 3(três) dias de idade.* 130

**Figura 6.17:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33 com 7(sete) dias de idade.* 131

**Figura 6.18:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33PZ com 1(um) dia de idade.* 131

**Figura 6.19:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33PZ com 3(três) dias de idade.* 132

**Figura 6.20:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33PZ com 7(sete) dias de idade.* 132

**Figura 6.21:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M44 com 1(um) dia de idade.* 133

**Figura 6.22:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M44 com 3(três) dias de idade.* 133

**Figura 6.23:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M44 com 7(sete) dias de idade.* 134

**Figura 6.24:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M44PZ com 1(um) dia de idade.* 134

**Figura 6.25:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M44PZ com 3(três) dias de idade.* 135

**Figura 6.26:** *Histograma de Frequência da Dureza Vickers para* 135

mistura M44PZ com 7(sete) dias de idade.

**Figura 7.1:** Imagem de microscopia ótica ressaltando o aspecto das indentações ocasionadas pelo ensaio de microdureza Vickers na região do contato pasta de cimento-tubo metálico. 120

**Figura 7.2:** Efeito da presença da pozolana e da condição de contato do tubo na microdureza Vickers da região do contato pasta de cimento-tubo metálico de sistemas compósitos cimentícios com e sem pozolana. 121

**Figura 7.3:** Micrografia da seção transversal da pasta hidratada sem pozolana (M44), incluindo a superfície com condição de contato entre o cimento e o aço LS. 122

**Figura 7.4:** Micrografia da seção transversal de outra amostra de pasta hidratada sem pozolana (M44) com 3 dias, incluindo a superfície com condição de contato entre o cimento e o aço LS. 123

**Figura 7.5:** Micrografia da seção transversal de pasta hidratada com pozolana (M44PZ) com 3 dias, incluindo a superfície com condição de contato entre o cimento e o aço LS. 124

**Figura 7.6:** Micrografia da seção transversal de pasta hidratada com pozolana (M44PZ) com 3 dias, incluindo a superfície com condição de contato entre o cimento e o aço com NaCl. 125

**Figura 7.7:** Micrografia da seção transversal de pasta hidratada com pozolana (M44PZ) com 3 dias, incluindo a superfície com condição de contato entre o cimento e o aço com NaCl. 125

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b><i>Tabela 2.1: Principais compostos do cimento Portland.</i></b>                                                                                                                                                                                                                                     | <b>31</b>  |
| <b><i>Tabela 3.1: Caracterização Física do Cimento CPV-ARI.</i></b>                                                                                                                                                                                                                                     | <b>66</b>  |
| <b><i>Tabela 3.2: Caracterização Química do Cimento CPV -ARI.</i></b>                                                                                                                                                                                                                                   | <b>67</b>  |
| <b><i>Tabela 3.3: Composição química da pozolana (% em massa)</i></b>                                                                                                                                                                                                                                   | <b>68</b>  |
| <b><i>Tabela 3.4: Propriedades físicas da pozolana.</i></b>                                                                                                                                                                                                                                             | <b>69</b>  |
| <b><i>Tabela 3.5: Composições das misturas utilizadas no programa experimental.</i></b>                                                                                                                                                                                                                 | <b>70</b>  |
| <b><i>Tabela 3.6: Resumo do Programa Experimental.</i></b>                                                                                                                                                                                                                                              | <b>82</b>  |
| <b><i>Tabela 4.1: Variação da Resistência à Compressão com a idade e a relação água/aglomerante de pastas de cimento Portland com e sem pozolana.</i></b>                                                                                                                                               | <b>85</b>  |
| <b><i>Tabela 4.2: Variação da porosidade total, índice de vazios e massa específica com a idade e a relação água/aglomerante de pastas de cimento Portland.</i></b>                                                                                                                                     | <b>88</b>  |
| <b><i>Tabela 4.3: Variação da porosidade total, índice de vazios e massa específica com a idade e a relação água/aglomerante de pastas de cimento Portland contendo pozolana.</i></b>                                                                                                                   | <b>89</b>  |
| <b><i>Tabela 4.4: Variação da absorvidade com a idade e a relação a/a de pastas de cimento com e sem pozolana.</i></b>                                                                                                                                                                                  | <b>95</b>  |
| <b><i>Tabela 4.5: Variação da frequência de ressonância (FR), módulo de elasticidade dinâmico (MED) e taxa de amortecimento (TA) com a variação da relação a/a e da idade de pastas de cimento Portland com e sem pozolana.</i></b>                                                                     | <b>99</b>  |
| <b><i>Tabela 5.1: Variação da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada.</i></b>                                                                                                                                                                   | <b>114</b> |
| <b><i>Tabela 6.1: Variação dos valores de dureza Vickers determinados segundo diversas abordagens : média global (HVM); centro de uma função Gaussiana simples (HVC) e centro dos diferentes picos relativos a uma função Gaussiana de três picos (HVPn, onde n é o número do pico considerado)</i></b> | <b>135</b> |

|                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b><i>Tabela 6.2:</i></b> <i>Análise estatística multivariada do efeito dos parâmetros de dosagem das misturas e da idade nos valores de dureza determinados segundo a média global.</i>                                                                      | 136 |
| <b><i>Tabela 6.3:</i></b> <i>Análise estatística multivariada do efeito dos parâmetros de dosagem das misturas e da idade nos valores de dureza determinados segundo a o centro de uma distribuição Gaussiana Simples.</i>                                    | 137 |
| <b><i>Tabela 6.4:</i></b> <i>Análise estatística multivariada do efeito dos parâmetros de dosagem das misturas e da idade nos valores de dureza determinados segundo as abordagens: (i) da média global e (ii) do centro do picos das diferentes regiões.</i> | 138 |
| <b><i>Tabela 7.1:</i></b> <i>Variação dos valores de dureza Vickers de pastas de cimento com e sem pozolana em função da distância da superfície de contato pasta-tubo metálico para sistemas submetidos a diferentes condições de contato.</i>               | 141 |
| <b><i>Tabela 8.1:</i></b> <i>Significância estatística entre as abordagens de microdureza com relação à Resistência à Compressão</i>                                                                                                                          | 148 |
| <b><i>Tabela 8.2:</i></b> <i>Significância estatística entre as abordagens de microdureza com relação à Frequência de Ressonância</i>                                                                                                                         | 148 |
| <b><i>Tabela 8.3</i></b> <i>Significância estatística entre as abordagens de microdureza com relação ao Módulo de Elasticidade Dinâmico</i>                                                                                                                   | 149 |
| <b><i>Tabela 8.4</i></b> <i>Significância estatística entre as abordagens de microdureza com relação à Taxa de Amortecimento</i>                                                                                                                              | 149 |

# SUMÁRIO

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Capítulo 1- Introdução</b>                                                       | 23 |
| <b>Capítulo 2 – Fundamentação Teórica</b>                                           | 29 |
| 2.1 Introdução                                                                      | 29 |
| 2.2 Hidratação de Pastas de Cimento Portland                                        | 31 |
| 2.3 O Uso da Pozolana em Matrizes de Cimento Portland                               | 33 |
| 2.3.1 Interações entre a Pozolana e o Cimento Portland                              | 33 |
| 2.3.2 Efeitos da Pozolana nas Propriedades de Engenharia de Compósitos Cimentícios. | 36 |
| 2.4 Técnicas de Avaliação da Micromecânica de Materiais à Base de Cimento Portland. | 40 |
| 2.4.1 Propagação de Ondas em Meios Sólidos                                          | 40 |
| 2.4.2 Frequência Natural de Ressonância e Módulo de Elasticidade Dinâmico           | 43 |
| 2.4.3 Modelos Reológicos Básicos para Materiais Viscoelásticos                      | 48 |
| 2.4.4 Microestrutura de Compósitos de Cimento Portland                              | 49 |
| 2.4.5 Microdureza Vickers                                                           | 53 |
| 2.4.6 Considerações Acerca da Revisão da Literatura                                 | 65 |
| <b>Capítulo 3 –Materiais e Métodos</b>                                              | 66 |
| 3.1 Materiais                                                                       | 66 |
| 3.1.1 Cimento                                                                       | 66 |
| 3.1.2 Pozolana                                                                      | 67 |
| 3.1.3 Água                                                                          | 70 |
| 3.2 Métodos                                                                         | 70 |
| 3.2.1 Ensaios de Resistência à Compressão                                           | 70 |
| 3.2.2 Avaliação do Comportamento Dinâmico                                           | 71 |
| 3.2.3 Ensaios de Absorção                                                           | 74 |

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.4 Caracterização Micromecânica e Microestrutural                                                                               | 75 |
| 3.2.5 Avaliação da Região de Contato Pasta de Cimento-Tubo Metálico sob Diferentes Condições de Contato Após a Ocorrência de Dano. | 76 |
| <b>3.3 Resumo do Programa Experimental</b>                                                                                         | 82 |
| <b>3.4 Justificativa das Variáveis Consideradas no Programa Experimental</b>                                                       | 83 |
| 3.4.1 Pequenas Idades: 1 (um), 3 (três) e 7 (sete) dias                                                                            | 83 |
| 3.4.2 Utilização da Pozolana de Resíduos de Cerâmica Vermelha Moídos (20% de substituição ao cimento Portland )                    | 83 |
| 3.4.3 Relação Água/Aglomerante (a/a): 0,33, 0,44 e 0,55                                                                            | 84 |

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Capítulo 4 – Caracterização Mecânica e Física de Pastas de Cimento Contendo Pozolana em Pequenas Idades</b> | 85 |
| <b>4.1 Apresentação dos Resultados</b>                                                                         | 85 |
| 4.1.1 Resistência à Compressão                                                                                 | 85 |
| 4.1.2 Porosidade Total, Índice de Vazios e Massa Específica.                                                   | 88 |
| 4.1.3 Absorção Capilar                                                                                         | 91 |
| 4.1.4 Frequência de Ressonância, Módulo de Elasticidade Dinâmico e Taxa de Amortecimento.                      | 98 |

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Capítulo 5 – Caracterização Microestrutural de Pastas de Cimento Contendo Pozolana em Pequenas Idades</b> | 102 |
| <b>5.1 Apresentação dos Resultados</b>                                                                       | 102 |
| 5.1.1 Microestrutura das Pastas de Cimento Portland                                                          | 102 |
| 5.1.2 Análise da Distribuição de Regiões em Matrizes de Cimento Portland Hidratadas.                         | 111 |

|                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Capítulo 6 – Caracterização Micromecânica de Pastas de Cimento Contendo Pozolana em Pequenas Idades</b>                   | 118 |
| <b>6.1 Aspecto das Indentações em Função da Heterogeneidade de Pastas Hidratadas de Cimento Portland em Pequenas Idades.</b> | 118 |

|                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1.1 <i>Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura</i>                                                                                                  | 118 |
| 6.1.2 <i>Efeito da Idade e da Presença da Pozolana na Variação nas Dimensões das Diagonais Obtidas no Ensaio de Microdureza Vickers</i>                       | 123 |
| <b>6.2 <i>Efeito da Relação Água/Aglomerante (a/a), Idade e Presença da Pozolana na Microdureza de Pastas de Cimento Portland.</i></b>                        | 128 |
| 6.2.1 <i>Distribuições de Frequências da Microdureza Segundo as Regiões</i>                                                                                   | 128 |
| 6.2.2 <i>Modelos Estatísticos de Correlação dos Valores de Dureza Determinados a Partir de Diversas Abordagens com os Parâmetros de Dosagem das Misturas.</i> | 136 |
| <br><b>Capítulo 7 – Avaliação do Dano na Região do Contato Pasta de Cimento-Tubo Metálico sob Diferentes Condições de Contato</b>                             | 140 |
| 7.1 <i>Apresentação dos Resultados</i>                                                                                                                        | 140 |
| <br><b>Capítulo 8 – Discussão dos Resultados</b>                                                                                                              | 148 |
| 8.1 <i>Relação Estatística Entre os Valores de Microdureza e as Propriedades de Engenharia.</i>                                                               | 148 |
| <br><b>Capítulo 9 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros</b>                                                                                         | 151 |
| 9.1 <i>Conclusões</i>                                                                                                                                         | 151 |
| 9.2 <i>Sugestões para Trabalhos Futuros</i>                                                                                                                   | 153 |
| <br><b>Capítulo 10 - Referências Bibliográficas</b>                                                                                                           | 154 |

## ***Capítulo 1 – Introdução***

---

Durante os quase dois séculos de efetiva exploração e produção de petróleo e gás esta atividade desempenhou papel fundamental no desenvolvimento da história, tornando-se uma das mais importantes atividades da economia mundial. Tamanha importância econômica implicou na necessidade de grandes investimentos em desenvolvimento tecnológico, de modo a possibilitar uma máxima utilização da capacidade produtiva deste setor. No entanto, embora muitos avanços tecnológicos tenham ocorrido em todas as etapas constituintes desta atividade, a migração de fluidos ainda é reconhecidamente um dos maiores problemas da indústria de petróleo (CARTER & SLAGLE, 1972; NELSON, 1990; ECONOMIDES *et al.*, 1998; THOMAS *et al.*, 2001; BRUFATO *et al.*, 2003).

Tal fenômeno, caracterizado pela invasão de fluidos no anular de um poço de petróleo, ocorre devido a um desequilíbrio de pressão entre as diversas formações atravessadas pelo mesmo. Os fluidos podem então migrar para uma zona de menor pressão ou, em casos extremos, para a superfície, tanto através do revestimento da tubulação do poço, quanto através das interfaces revestimento/tubulação metálica e/ou revestimento/formação (NELSON, 1990; ECONOMIDES *et al.*, 1998; BRUFATO *et al.*, 2003).

As consequências potenciais da migração de fluidos são numerosas, envolvendo desde a perda da produção de hidrocarbonetos ou produção excessiva de água (que podem levar ao abandono do poço em casos extremos), até a ocorrência de desastres ambientais de grandes proporções, em razão da

contaminação de solos e aquíferos adjacentes ao poço. Conseqüentemente, a habilidade de um poço de petróleo ou gás para atingir o seu pleno potencial de produção e operar de maneira segura do ponto de vista ambiental depende, em grande parte, do seu grau de isolamento hidráulico, provido pela sua camada de revestimento (NELSON, 1990; ECONOMIDES, *et al.*, 1998).

Historicamente, o cimento Portland tem sido o mais versátil e barato material utilizado para o provimento do referido isolamento, uma vez que seus sistemas exibem, normalmente, baixa permeabilidade e alta resistência à compressão. Sua utilização como principal material de revestimento de poços remonta ao ano de 1883, quando o mesmo passou a desempenhar as funções de suporte da tubulação metálica e proteção da mesma contra a corrosão, além de sua principal função como provedor do isolamento hidráulico, necessário à prevenção do problema da migração de fluidos em poços, principalmente nos de gás natural (THOMAS *et al.*, 2001, BEZERRA, 2005).

Desde quando inicialmente identificada, a migração de gases no anular de um poço foi entendida como sendo, principalmente, um grave problema relacionado a falhas na remoção dos fluidos de perfuração e/ou a pouca aderência do revestimento cimentício nas suas zonas de contato com a tubulação metálica ou formação rochosa. No entanto, outras causas como, por exemplo, falhas na execução da cimentação, problemas relacionados a propriedades da pasta e características da hidratação do cimento, podem estar associadas a sua ocorrência (NELSON, 1990, BRUFATO, 2003).

Estudos bastante abrangentes há muito vêm sendo executados com o intuito de determinar e entender as componentes fundamentais deste complexo processo físico. De uma maneira geral, existem duas abordagens principais acerca da análise dos problemas relacionados à migração de fluidos em poços de petróleo. Na primeira delas, na qual se insere a grande maioria das pesquisas atuais, busca-se o desenvolvimento de novos materiais e métodos para minimizar o problema da migração de fluidos através da camada de cimento propriamente dita, modificando-a, por exemplo, pela incorporação de agentes químicos e/ou

adições. Já a segunda abordagem enfatiza o estudo da ocorrência deste fenômeno na região de contato cimento-tubo metálico e/ou cimento-formação (MARLOW, 1989; NELSON, 1990). Nesta escala, o problema aumenta em complexidade em função das condições físico-químicas locais, o que pode explicar o reduzido número de pesquisas neste segmento e, conseqüentemente, justificar a escolha desta escala de abordagem pelo presente trabalho.

A dificuldade para entender o fenômeno da migração de fluidos é um problema comum a ambos os grupos de pesquisa e reside no fato de que o material através do qual tal fenômeno se processa, ou seja, uma coluna anular preenchida por uma pasta de cimento desenvolve-se e varia com o tempo. Tal fato implica na necessidade de uma correta identificação das propriedades particulares da pasta de cimento que são requeridas para a manutenção de um isolamento hidráulico satisfatório, não apenas durante e imediatamente após a cimentação, mas também durante a sua exposição a longo termo em ambientes de grandes variações de tensões e alto índice de agressividade química como os característicos de poços de petróleo (NELSON, 1990).

Deste modo, um dos grandes desafios da engenharia de poços de petróleo atualmente é o aporte de novos materiais de cimentação para a proteção de sua tubulação de produção, buscando oferecer alternativas eficazes do ponto de vista do isolamento hidráulico, frente às condições especiais, às quais se expõe o referido revestimento. Dentre as possibilidades para o desenvolvimento de novos sistemas de proteção com estas características, apresenta-se a incorporação de materiais com propriedades pozolânicas, principalmente devido ao fato de haver diversas fontes residuais industriais deste tipo de material (cinza volante, argilas calcinadas, cerâmica vermelha moída), que se mostrem capazes de produzir benefícios na matriz cimentícia. O papel da reação pozolânica na região do contato matriz cimentícia/tubulação, no entanto, ainda demanda investigações sistemáticas.

Estudos têm explorado o uso da técnica de microdureza em matrizes cimentícias hidratadas, visando entender o seu comportamento segundo parâmetros tecnológicos importantes para as propriedades de engenharia, haja vista que as respostas obtidas mediante a aplicação desta técnica apresentam uma boa correlação com propriedades mecânicas como a resistência à compressão e o módulo de elasticidade (BARTOS & ZHU, 1997; VELEZ et al. 2001; ASBRIDGE, et al. 2002; RYU & MONTEIRO, 2002; GLINICKI & ZIELINSKI, 2004).. No entanto, tal aplicação voltada para a avaliação da qualidade do revestimento de proteção de tubos metálicos como, por exemplo, em poços de petróleo, carece de fundamentação e sistematização. Uma prévia revisão da literatura revelou que o uso da referida técnica na caracterização de materiais cimentícios aparenta não considerar a heterogeneidade da microestrutura característica deste tipo de material de revestimento extremamente importante na avaliação in loco da integridade de estruturas como as dos poços de petróleo.

Deste modo, o propósito deste projeto foi contribuir para o aprimoramento da avaliação da integridade de estruturas características de poços de petróleo, compostas de tubos metálicos revestidos por matrizes cimentícias, principalmente na região do contato aço-matriz. Através da aplicação de técnicas microanalíticas, buscou-se uma associação das variações microestruturais das matrizes cimentícias, obtidas pela incorporação de materiais pozolânicos às mesmas, com seus parâmetros estruturais mecânicos.

Embora exista literatura extensiva abordando técnicas microanalíticas e micromecânicas aplicadas ao estudo de pastas de cimento, uma leitura crítica da literatura revela a ausência de estudos sistemáticos nos quais tais aplicações levem em consideração tanto as heterogeneidades da pasta em separado como suas interações com o contato com a tubulação metálica, fundamental para a integridade estrutural de sistemas de proteção de tubos metálicos para poços de petróleo.

Um programa experimental foi então desenvolvido visando atender as necessidades do principal objetivo deste trabalho que consiste em:

*Avaliar o papel da reação pozolânica em pastas hidratadas de cimento Portland nas variações das propriedades físicas, mecânicas e microestruturais da pasta e da região de contato do sistema tubo metálico-matriz cimentícia nas primeiras idades, utilizando técnicas microestruturais e não destrutivas.*

Deste modo, os objetivos específicos deste estudo são:

- a) Avaliar se a presença de uma pozolana de elevada finura afeta as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de pastas de cimento em pequenas idades.
- b) Avaliar a existência de correlações significativas entre as características e propriedades microestruturais das pastas de cimento e os seus parâmetros de dosagem.
- c) Avaliar o papel da heterogeneidade da microestrutura na microdureza das pastas de cimento e sua relação com os parâmetros de dosagem.
- d) Avaliar como as condições do contato pasta de cimento-tubo metálico afetam as características microestruturais da pasta na região deste contato após a ocorrência de um dano mecânico.

Para tanto, o presente trabalho encontra-se estruturado como descrito a seguir.

O Capítulo I consta da presente introdução.

O Capítulo II trata da fundamentação teórica, relatando estudos com informações a respeito dos parâmetros utilizados neste trabalho e identificando

outras abordagens existentes sobre o assunto estudado, ou correlacionadas ao mesmo.

No capítulo III são apresentados os procedimentos metodológicos que conduziram este trabalho, estabelecendo-se os parâmetros julgados de maior relevância para a pesquisa.

Nos Capítulos de IV a VI são apresentados e discutidos os resultados obtidos acerca dos aspectos físicos e mecânicos, microestruturais e micromecânicos das pastas de cimento analisadas.

O Capítulo VII versa sobre o estudo do contato cimento-tubo metálico.

No Capítulo VIII considerações serão dadas acerca das correlações entre as propriedades mecânicas nas escalas de interesse neste projeto.

Por fim, as conclusões gerais derivadas deste estudo e sugestões para possíveis trabalhos futuros encontram-se apresentadas no Capítulo IX.

## ***Capítulo 2 – Fundamentação Teórica***

---

### **2.1 Introdução**

Apesar de possuir uma certa susceptibilidade aos ataques químicos e esforços termo-mecânicos, o uso do cimento Portland ainda é uma solução bastante viável e econômica mundialmente usada para a confecção dos mais diversos tipos de estruturas. No entanto, a busca por novos materiais que promovam estruturas duráveis e amigáveis ao meio ambiente, sendo ao mesmo tempo capazes de atender às demandas cada vez mais arrojadas da engenharia moderna, pode ser justificada pela constante necessidade de se reduzir os elevados custos de recuperação estrutural, e se aumentar servicibilidade destas estruturas. Do ponto de vista ambiental, a produção de cimento Portland é responsável pela emissão de gases (aproximadamente 7% de toda a produção de CO<sub>2</sub> pela humanidade) que contribuem para o aumento do efeito estufa, e seu impacto reconhecidamente danoso (SHARP *et al.*, 1999).

Dentre os materiais com potencial para utilização com este propósito pode-se destacar as matrizes de cimento modificadas pela incorporação de adições pozolânicas como as constituídas de resíduos de cerâmica vermelha moídos. Estudos indicam que estas matrizes modificadas aparentam apresentar uma melhoria de suas propriedades reológicas, mecânicas e de durabilidade, quando comparadas às matrizes sem adição, tendo um grande potencial de aplicação como revestimentos duráveis para a proteção de superfícies metálicas constituintes dos mais diversos tipos de estruturas de engenharia (AY & ÜNAL, 2000; SWAMY,

2000; SABIR, 2001; TOLEDO FILHO *et al.*, 2002; VIEIRA *et al.*, 2006; GONÇALVES *et al.*, 2009).

Embora haja ampla literatura acerca dos efeitos benéficos do uso de pozolanas em argamassas e concretos, ainda existe uma necessidade de estudos sistemáticos mais aprofundados acerca do seu uso em matrizes cimentícias destinadas à proteção de estruturas mais complexas como as de poços de petróleo. Nestes casos, o revestimento cimentício está sujeito não apenas a ações térmicas e mecânicas de grande intensidade, como também a ações químicas de alta agressividade (EVANS & CARTER, 1962; NELSON, 1990; ECONOMIDES *et al.*, 1998).

Nos estudos relativos aos problemas apresentados pelo revestimento cimentício nos poços de petróleo, a maioria das abordagens experimentais encontra-se voltada ao melhoramento da matriz de cimento para a melhoria da servicibilidade dos poços, embora se observe que a maioria das falhas ocorre nas interfaces entre o revestimento e a tubulação metálica e/ou entre o revestimento e as formações rochosas (EVANS & CARTER, 1962; MARLOW, 1989; NELSON, 1990). Portanto, é importante considerar a formação de diversos tipos de interfaces em escalas macroscópicas, assim como os fenômenos danosos que são potencializados por defeitos que ocorrem em escala microscópica, principalmente devido às heterogeneidades das pastas de cimento hidratadas, responsáveis pela formação de diversos tipos de interfaces (grãos de cimento parcialmente hidratados e matriz aglomerante).

Embora existam diversos trabalhos avaliando as alterações microestruturais causadas pelo uso de pozolanas como adições em matrizes cimentícias e seus efeitos nas mais diversas propriedades de engenharia, não há registros de estudos sistemáticos que avaliem as propriedades micromecânicas na região de contato entre as diversas fases das matrizes desta natureza, bem como nas regiões de contato entre estas matrizes e superfícies metálicas, tais como as que se apresentam nos sistemas característicos de estruturas de aço revestidas com material cimentício. Tão pouco se observa estudos relativos à correlação destas

propriedades em escala microestrutural com a integridade estrutural nesse tipo de sistema.

Deste modo, para a compreensão do efeito de uma adição pozolânica na melhoria das propriedades de pastas de cimento como material estrutural e de revestimento é importante o entendimento dos mecanismos de hidratação e de técnicas apropriadas para tal avaliação.

## **2.2 Hidratação de Pastas de Cimento Portland**

O processo de hidratação do cimento é classicamente definido como a reação do cimento não-hidratado (grãos de clínquer), ou de um de seus constituintes, com a água, ocasionando mudanças químicas, físicas e mecânicas no sistema em questão, as quais são responsáveis pelo seu endurecimento e conseqüente ganho de resistência. (TAYLOR, 1990; ODLER, 1998)

Dada a natureza multicomponente e heterogênea do cimento Portland (seus principais compostos encontram-se discriminados na Tabela 2.1) sua hidratação é um processo bastante complexo que consiste em uma série de reações químicas individuais que ocorrem tanto simultânea quanto sucessivamente. Cada um dos compostos do cimento reage com a água, com uma cinética característica, liberando calor e formando novos compostos correspondentes a cada uma das três fases sólidas principais geralmente presentes na pasta endurecida, além dos grãos de clínquer não hidratados (ODLER, 1998; METHA & MONTEIRO, 2008).

**Tabela 2.1: Principais compostos do cimento Portland.**

| <b>Nome do Composto</b>     | <b>Composição em Óxidos</b>                               | <b>Abreviações</b>    |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------|
| Silicato Tricálcico         | $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$                                | $\text{C}_3\text{S}$  |
| Silicato Dicálcico          | $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$                                | $\text{C}_2\text{S}$  |
| Aluminato Tricálcico        | $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$                       | $\text{C}_3\text{A}$  |
| Ferroaluminato Tetracálcico | $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_4\text{AF}$ |

Dentre as três fases principais constituintes a fase silicato de cálcio hidratado, abreviada por C-S-H, constitui cerca de 50% a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland completamente hidratado, sendo responsável pela alta resistência mecânica à compressão da mesma (METHA & MONTEIRO, 2008). Esta fase possui um baixo grau de cristalinidade.

Os cristais de hidróxido de cálcio, na química do cimento abreviados por CH, são grandes e frágeis, constituindo de 20 a 25% do volume de sólidos da pasta hidratada. Ao contrário do C-S-H, o CH não contribui potencialmente para a resistência mecânica da pasta endurecida. Além disso, a presença de uma quantidade considerável destes cristais no cimento Portland tem um efeito desfavorável sobre a resistência química a soluções ácidas, em razão da sua alta solubilidade (METHA & MONTEIRO, 2008). De fato, sendo o CH um produto solúvel, este pode ser, sob certas condições, facilmente lixiviado, deixando a estrutura porosa e resultando não apenas na diminuição da resistência, mas também no aumento de sua permeabilidade, com conseqüências negativas para a durabilidade da mesma.

Os sulfoaluminatos de cálcio ocupam de 20% a 15% do volume de sólidos da pasta endurecida, desempenhando um papel menor nas relações estrutura-propriedade (METHA& MONTEIRO, 2008). No entanto, essas fases contribuem para a durabilidade dos sistemas cimentícios como, por exemplo, em ambientes sujeitos a difusão de sais agressivos tais como os sulfatos e carbonatos.

No geral pode-se dizer que, quanto maior o grau de hidratação, melhores serão as propriedades dos materiais cimentícios e de seus compósitos, principalmente aquelas promovidas pela matriz aglomerante como a fase silicato de cálcio hidratado. No entanto, é importante ressaltar que, dada a complexidade do referido processo, tanto o progresso quanto a cinética da hidratação serão influenciados por uma grande variedade de fatores dentre os quais se destacam (ODLER, 1998; TAYLOR, 1990):

- composição das fases constituintes e finura do cimento;
- relação água-cimento utilizada;

- temperatura de cura;
- presença de adições químicas;
- presença de materiais finamente particulados sejam eles reativos, ou não, como é o caso, por exemplo, dos materiais pozolânicos e do filler calcário.

Uma vez que este trabalho aborda questões acerca do efeito de uma adição pozolânica nas propriedades de pastas de cimento Portland faz-se necessário um maior entendimento da influência da presença deste tipo de adição nos mecanismos de hidratação destas matrizes, o que será feito a seguir.

## **2.3 O Uso da Pozolana em Matrizes de Cimento Portland**

Atualmente têm se intensificado, em todo o mundo, pesquisas visando a obtenção e o beneficiamento de pozolanas de baixo custo a partir de subprodutos industriais, com vistas à sua utilização como substitutas parciais do cimento Portland em argamassas e concretos. Segundo estes estudos, esta substituição implica em um duplo benefício para o meio ambiente: (i) agregando valor a resíduos cuja exposição na natureza é fonte de grande degradação ambiental e (ii) reduzindo o consumo de cimento, cuja problemática ambiental provocada pela sua produção é mundialmente reconhecida. A metacaulinita, as cinzas da casca de arroz e os resíduos de cerâmica vermelha moídos são exemplos de materiais estudados com este propósito (MASSAZA, 1998; SWAMY, 2000; AY.& ÜNAL, 2000; CORDEIRO *et al.*, 2002; TURANLI *et al.*, 2005; VIEIRA *et al.*, 2006; GONÇALVES *et al.*, 2009)

### **2.3.1 Interações entre a Pozolana e o Cimento Portland**

A pozolana quando introduzida num sistema à base de cimento Portland e em presença da água ( $H_2O$ ), reage com o Hidróxido de Cálcio do cimento Portland ( $CH_{\text{Cimento Portland}}$ ) da pasta de cimento, não apenas consumindo-o

ao invés de produzi-lo, mas também produzindo novos compostos cimentícios mais resistentes como o Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H). Esta reação, representada na equação da Figura 2.1, é denominada de reação pozolânica.

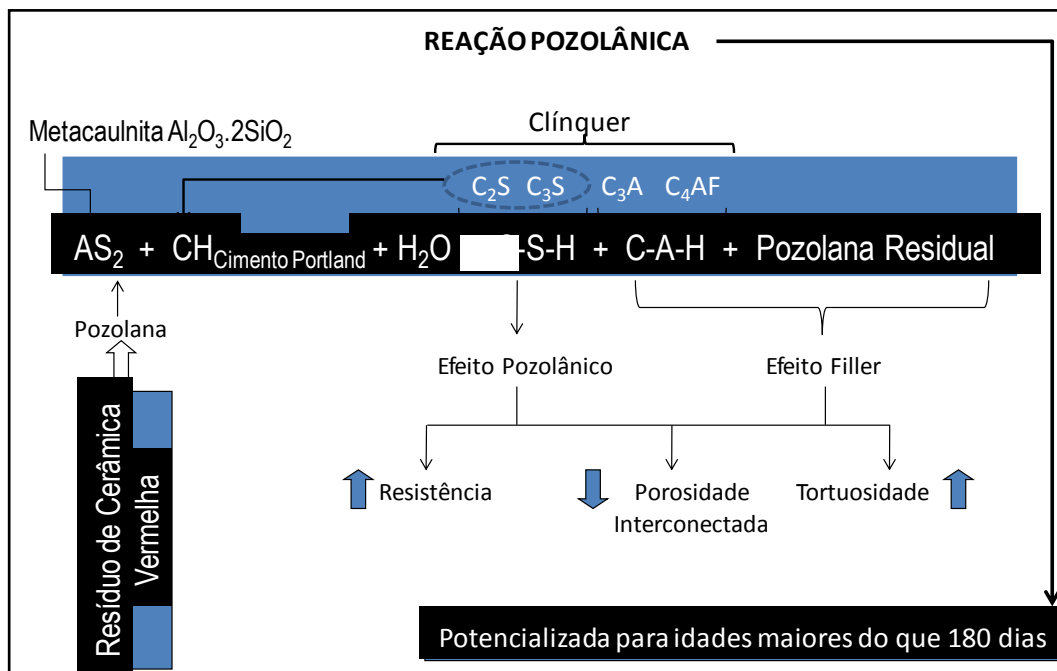


Figura 2.1: Esquema da reação pozolânica e seus principais efeitos nos compósitos à base de cimento Portland.

A aptidão dos materiais pozolânicos de reagirem com a cal (CH), formando compostos de propriedades aglomerantes, reside no fato de o silício e o alumínio presentes na sua composição se encontrarem em estruturas amorfas ou desordenadas atômicamente. A princípio, quanto maiores forem o desarranjo estrutural do material e a sua instabilidade em meio básico, mais intensamente se manifestará a reação pozolânica (FARIAS FILHO *et al.*, 2000).

Esta reação, no entanto, ocorrerá de forma mais lenta quando comparada àquelas desenvolvidas pelo cimento Portland, sendo sua cinética governada pelas características mineralógicas e finura da pozolana, pela temperatura e concentração dos reagentes presentes na mistura (MASSAZA, 1998).

Como pode ser observado no esquema da Figura 2.1, as partículas finamente divididas da pozolana residual (que não reage com os produtos de hidratação do cimento) e outros compostos formados durante a reação pozolânica, como os Cálcio Aluminato Hidratados (C-A-H), atuam apenas como filler, reduzindo a porosidade da estrutura resultante. Deste modo, a combinação dos efeitos pozolânico e filler decorrentes da reação pozolânica pode representar uma contribuição importante para a resistência e durabilidade da pasta endurecida frente a meios ácidos

Com respeito às interações físicas da pozolana na pasta de cimento resultantes da reação entre suas partículas e o hidróxido de cálcio (reação pozolânica) dois efeitos podem ser considerados: o refinamento do tamanho dos poros e o refinamento do tamanho do grão (METHA & MONTEIRO, 2008).

O primeiro efeito se refere à formação de produtos de hidratação secundários (principalmente silicatos de cálcio hidratados) ao redor das partículas de pozolana, que tende a preencher os vazios capilares grandes com um material microporoso e, conseqüentemente, de baixa densidade. Do mesmo modo, no processo referido como refinamento do tamanho do grão, a nucleação do CH ao redor das partículas finas e bem distribuídas da pozolana, tem o efeito de substituir os cristais grandes e orientados desta fase por numerosos cristais pequenos e menos orientados, além de produtos de reação pouco cristalinos. Ambos os processos contribuem para a redução da porosidade e aumento de resistência da pasta de cimento.

Pode-se então inferir que os principais efeitos da reação pozolânica nas matrizes cimentícias são o refinamento do tamanho dos poros e o estímulo à formação da fase Silicato de Cálcio Hidratado, com consumo da fase portlandita (CH), proporcionando assim um maior teor da fase cimentante, o que pode acarretar em melhorias significativas das propriedades destas matrizes uma vez que promovem uma estrutura mais homogênea e densa, conseqüentemente mais resistente e menos permeável.

### **2.3.2 Efeitos da Pozolana nas Propriedades de Engenharia de Compósitos Cimentícios.**

Atualmente inúmeros estudos vêm sendo conduzidos em todo o mundo acerca dos efeitos da incorporação de pozolanas nas propriedades de matrizes cimentícias tanto em seu estado fresco quanto endurecido. A grande maioria deles aponta para uma significativa melhoria das propriedades físicas, mecânicas e de durabilidade destas matrizes proporcionada por sua maior homogeneidade quando comparadas a matrizes sem esta incorporação.

Swamy (2000) observou que a utilização de materiais pozolânicos associados a aditivos químicos em sistemas cimentícios como o concreto pode resultar em excelentes benefícios nas propriedades destes sistemas tanto no estado fresco quanto no endurecido. Um destes benefícios configura-se em uma significativa redução da permeabilidade destes compósitos. De fato, em seus estudos utilizando misturas de cimento/pozolana, contendo 50% em peso de substituição do cimento por escória de diferentes finuras, o referido autor observou que a incorporação da escória nas matrizes estudadas reduziu substancialmente a permeabilidade das referidas matrizes à água e difusividade de agentes agressivos como o cloro.

O desempenho de uma dada pozolana em uma matriz cimentícia depende não somente de fatores inerentes ao material pozolânico, como composição química, teor de substituição, finura, e massa específica, mas também da proporção dos materiais, relação água/cimento, tipo de cimento e de agregados, presença de aditivos químicos, idade e grau de hidratação da matriz. Tal desempenho denominado como reatividade ou índice de atividade do material pozolânico é geralmente avaliado em função da resistência à compressão axial de argamassas normalizadas, tendo a mistura de controle (0% de substituição) como referência (GONÇALVES, 2005).

Dependendo de sua reatividade, um material pozolânico em substituição ao cimento pode contribuir ou não para o ganho de resistência à

compressão através da reação pozolânica, visto que, se a pozolana utilizada possuir elevada atividade, a mesma produzirá uma quantidade de hidratos maior do que a quantidade de cimento substituído produziria, ocasionando, desta forma, um incremento na resistência, ocorrendo efeito inverso para pozolanas de baixa atividade (GONÇALVES, 2005).

Neste sentido Farias Filho *et al.* (2000) estudaram a resistência à compressão de argamassas contendo resíduo de cerâmica vermelha moído e metacaulinita como substitutos parciais do cimento Portland, observando um aumento desta resistência para todas as porcentagens de substituição utilizadas. Nas duas situações a resistência máxima foi obtida com um índice de substituição de 18%. Conclusão semelhante obtiveram Toledo Filho *et al.* (2001) com relação à resistência à compressão de concretos confeccionados com resíduos cerâmicos moídos em substituição parcial ao cimento. Neste estudo, os referidos autores observaram que as resistências dos concretos contendo resíduos foram superiores às dos concretos de referência para níveis de substituição de até 40%. Estas avaliações, no entanto, não abordaram o efeito da variação da finura da pozolana na variação dos aspectos estudados, embora este seja um parâmetro de grande influência nas propriedades dos compósitos contendo este material.

Realmente, em seus estudos acerca do efeito da finura de uma pozolana constituída de resíduos de cerâmica vermelha moídos em propriedades como absorção e resistência mecânica de compósitos cimentícios contendo esta adição Vieira (2006) observou um incremento da atividade pozolânica com o aumento da finura do referido resíduo, o que resultou em uma significativa melhoria das citadas propriedades. Resultado semelhante obteve Oliveira (2004) em sua pesquisa avaliando o efeito da finura de um caulim calcinado como substituto parcial do cimento na resistência de argamassas, onde os melhores valores foram obtidos para a maior finura considerada.

É importante salientar que, tendo como base a revisão da literatura indexada acerca do tema, as avaliações referentes ao desempenho dos materiais

pozolânicos, de uma maneira geral, baseiam-se em resultados obtidos para compósitos com idades superiores a 28 dias.

No tocante à deformabilidade de compósitos contendo pozolana, Gonçalves *et al.* (2009) avaliaram a performance de argamassas modificadas pela substituição parcial do cimento por metacaulin e resíduos de cerâmica vermelha moídos, quando submetidas a esforços de compressão. Segundo seus estudos a presença do material pozolânico modificou não apenas a rigidez inicial e a tensão de ruptura das argamassas analisadas, como também, e mais significativamente, o comportamento à deformação das mesmas, representado através das curvas tensão-deformação.

Os resultados apresentados pelos autores indicam que, embora a resistência à compressão e o módulo de elasticidade das argamassas não apresentem variações estatisticamente significativas para teores de substituição de até 20%, a resposta à deformação já apresenta modificações marcantes mesmo para teores inferiores a 10%, sendo máxima para teores de 20%. Em todos os casos analisados nesta pesquisa a presença da pozolana resultou em argamassas de comportamento mais frágil.

Tais conclusões parecem indicar que a presença do material pozolânico em matrizes cimentícias é capaz de promover alterações microestruturais, não apenas na fase aglomerante, reduzindo sua porosidade, como também na zona de transição entre esta matriz e os demais componentes do compósito, como agregados, fibras ou armaduras metálicas, promovendo variações tanto na rigidez quanto no modo de ruptura dos materiais contendo adições desta natureza.

Vieira *et. al* (2006) estudaram a variação na distribuição da resistência à compressão de concretos, com e sem substituição do cimento por resíduo cerâmico (RC) (40% em massa), em função das relações água/cimento (*a/c*) e

água/cimento equivalente ( $a/Ceq$ )<sup>1</sup>, segundo a Lei de Abrams. Os resultados deste estudo apontam para um prevalecimento do efeito pozolânico sobre a diluição do cimento promovida em razão de sua substituição por resíduo cerâmico, representado pela ocorrência de uma compensação da possível redução da resistência das amostras contendo resíduos cerâmicos, acarretada pela reação pozolânica dos mesmos. Tal constatação corrobora para reforçar o entendimento de que a presença do resíduo cerâmico torna o cimento diferente do cimento Portland sem substituições, não somente pela presença do material como filler, como também pelo potencial pozolânico do mesmo, refletido pelo seu aumento de resistência relativa.

A existência de uma relação fundamental inversa entre a porosidade e a resistência mecânica de sólidos, pode ser constatada através do perfil de distribuição da resistência à compressão axial de pastas e argamassas, os quais são função da porosidade, o qual segue uma tendência exponencial decrescente, de acordo com a Lei de Powers, através da equação 2.1 (METHA & MONTEIRO, 2008).

$$f_c = a(1 - p)^3 \quad (2.1)$$

onde:

|       |                                                               |
|-------|---------------------------------------------------------------|
| $f_c$ | <i>resistência à compressão do material aos 28 dias</i>       |
| $a$   | <i>resistência intrínseca do material sob porosidade zero</i> |
| $p$   | <i>porosidade do material</i>                                 |

Considerando tal tendência, pode-se inferir que o aumento relativo de resistência nas amostras contendo pozolana nos estudos desenvolvidos por Vieira *et. al* (2006), esteja associado a variações de suas microestruturas, com conseqüente redução da porosidade, promovida pelo efeito pozolânico.

Do exposto pode-se concluir que uma avaliação do desempenho de compósitos desta natureza deve contemplar, não somente aspectos relativos às propriedades mecânicas dos mesmos em escala macroestrutural, mas,

---

<sup>1</sup>  $Ceq$  = cimento + parcela de pozolana em substituição cimento responsável pelo efeito pozolânico (reativa) que é função do índice de atividade pozolânica da referida pozolana.

principalmente, aspectos inerentes ao seu comportamento micromecânico, de maneira a contribuir para o perfeito entendimento do efeito pozolânico.

## **2.4 Técnicas de Avaliação da Micromecânica de Materiais à Base de Cimento Portland.**

Uma tendência atual na determinação das propriedades mecânicas dos materiais de engenharia é a utilização de técnicas experimentais não destrutivas, em contraste com as técnicas destrutivas utilizadas anteriormente. As mais comuns são a microdureza e técnicas de propagação de ondas em meios sólidos tais como a velocidade do pulso ultra-sônico e o módulo de elasticidade dinâmico que é função da frequência de ressonância do material analisado (*IGARASHI et al.*, 2000; *REVANKAR*, 2000; *SWAMY*, 1971; *SWAMY & RIGBY*, 1971; *SPOONER et al.* 1976).

### **2.4.1 Propagação de Ondas em Meios Sólidos**

Quando uma força é bruscamente aplicada a um corpo sólido, sua ação é transmitida a todas as partes do corpo por meio de ondas de tensões e deformações que são irradiadas da região carregada com velocidades finitas de propagação (*TIMOSHENKO*, 1980).

Segundo as equações da teoria da elasticidade existem dois modos independentes de propagação de ondas possíveis em um sólido homogêneo: longitudinal (ou onda de dilatação) e transversal (também denominada onda de distorção ou cisalhante). No modo longitudinal as partículas se movem para frente e para trás ao longo da direção de propagação da onda, semelhante às ondas sonoras em um fluido, levando a uma alteração de volume. Nas ondas transversais, as partículas se movem transversalmente em direção à propagação da onda sem repercutir em alteração de volume (*TIMOSHENKO*, 1980; *SETO*, 1971; *METHA & MONTEIRO*, 2008).

Deste modo, quando uma perturbação é produzida em um ponto de um meio elástico irradiam-se ondas deste ponto em todas as direções, as quais, considerando-se uma grande distância em relação ao ponto de perturbação, podem ser consideradas como ondas planas, longitudinais ou transversais, conforme o movimento das partículas seja paralelo ou perpendicular à direção da propagação destas ondas.

Para ambos os tipos de ondas, as equações de movimento tem a forma comum apresentada na equação 2.2,

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = a^2 \nabla^2 \psi \quad (2.2)$$

onde:

a) o símbolo  $\psi$  representa as componentes de deslocamento ( $u$ ,  $v$  e  $w$ ) em coordenadas polares;

b) o símbolo  $\nabla^2$  representa o operador descrito pela equação 2.3

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.3)$$

c) o termo “ $a$ ” representa a velocidade de propagação da onda.

Considerando o problema relativo às ondas longitudinais, se tomarmos o eixo  $x$  na direção de propagação da onda, teremos que  $v = w = 0$  e que  $u$  é uma função somente de  $x$  e de  $t$ . Neste caso, a equação 2.2 se transforma na equação 2.4, onde  $V_L$  é a velocidade da onda longitudinal.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = V_L^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

Utilizando-se do mesmo raciocínio para o caso de ondas transversais, tomando o eixo  $x$  no sentido de propagação de onda, e o eixo  $y$  na direção transversal ao deslocamento, teremos que os deslocamentos  $u$  e  $w$  são nulos e que o deslocamento  $v$  será uma função apenas de  $x$  e de  $t$ , de modo que a equação 2.2 se transforma então na equação 2.5, onde  $V_T$  é a velocidade da onda transversal.

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = V_T^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

As soluções gerais para as equações 2.4 e 2.5 pode ser facilmente encontradas em literaturas clássicas referentes à teoria da elasticidade, de maneira que as velocidades de ondas longitudinais e de ondas transversais são dadas pelas equações 2.6 e 2.7, respectivamente.

$$V_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2G}{\rho}} \quad (2.6)$$

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.7)$$

onde:

$\lambda$       comprimento de onda  
 $G$       módulo de cisalhamento  
 $\rho$       massa específica do material

Estas velocidades podem ser expressas em termos do Módulo de Young  $E$ , do coeficiente de Poisson  $\nu$  e da massa específica do material  $\rho$ , fazendo-se uso das relações apresentadas nas equações 2.8 e 2.9.

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (2.8)$$

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (2.9)$$

Deste modo, temos que as velocidades para as ondas longitudinais e transversais podem ser representadas segundo as equações 2.10 e 2.11, respectivamente:

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1-2\nu)(1+\nu)}} \quad (2.10)$$

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2(1+\nu)}} \quad (2.11)$$

A partir das referidas equações pode-se concluir que é possível acessar as propriedades elásticas do material através do conhecimento de sua resposta a estímulos mecânicos oscilatórios, estando estas também relacionadas com a compacidade do material.

### **2.4.2 Freqüência Natural de Ressonância e Módulo de Elasticidade Dinâmico**

A vibração provocada sobre um material pode ser considerada em muitos casos como uma forma de energia indesejável como, por exemplo, no funcionamento de máquinas engastadas nas estruturas, em pontes ou em passarelas. Nestes casos, a presença da vibração pode provocar não apenas ruídos desagradáveis como também a indução de danos irreversíveis a estrutura a ela submetida que podem levar a sua ruptura.

Por outro lado, uma importante característica de um sistema sob regime oscilatório é que a energia desse sistema terá máxima magnitude se a estrutura for excitada na freqüência natural do sistema, ou freqüência de ressonância, a qual pode ser obtida a partir de sua equação do movimento (SWAMY, 1971; SETO, 1971).

A equação do movimento de um determinado sistema mecânico pode ser determinada através da simplificação deste sistema, idealizando-o em termos de massa, mola e amortecedor, que representam, respectivamente, o corpo, a elasticidade e o atrito do sistema. Tal simplificação associa o referido sistema ao esquema de um oscilador harmônico (SETO, 1971).

Na mecânica clássica, um oscilador harmônico é um sistema que, quando deslocado de sua posição de equilíbrio, apresenta uma força restauradora,  $F$ , proporcional ao seu deslocamento,  $x$ , de acordo com a Lei de Hooke (equação 2.12), onde  $k$  é uma constante positiva:

$$F = -kx \quad (2.12)$$

Se  $F$  é a única força atuando no sistema, este é denominado de oscilador harmônico simples, haja vista que se submete a um movimento harmônico simples caracterizado por oscilações senoidais em torno de um ponto de equilíbrio, com amplitude e freqüência constantes, sendo esta freqüência independente da amplitude.

Se uma resistência sob a forma de amortecimento, como a força de atrito, por exemplo, também se encontra presente no sistema o mesmo passa a ser denominado oscilador amortecido. Tal amortecimento é proporcional à velocidade de deslocamento e pode ser responsável pela diminuição do movimento do sistema.

Dependendo do grau de amortecimento, o sistema em questão poderá:

- (i) oscilar com uma frequência menor do que em um sistema equivalente sem amortecimento, observando-se um decréscimo de amplitude com o tempo (*oscilador subamortecido*);
- (ii) decair exponencialmente para a posição de equilíbrio sem oscilar (*oscilador superamortecido*).

Na prática, o que se observa na grande maioria dos diversos sistemas de engenharia submetidos a regimes oscilatórios é a presença de uma força externa atuante a qual é dependente do tempo  $F(t)$ . Sistemas vibratórios desta natureza são então caracterizados como osciladores forçados, os quais possuem um maior grau de complexidade em termos de solução da equação de movimento, sendo os demais casos simplificações deste caso em particular.

A Figura 2.2 apresenta a representação esquemática de um oscilador harmônico forçado de massa  $m$ , constante de mola  $k$ , constante de amortecimento  $c$ , submetido a uma força oscilatória  $F_0$  e uma força de amortecimento  $F_a$ , conforme as equações 2.13 e 2.14, respectivamente, e a um deslocamento  $x$ .

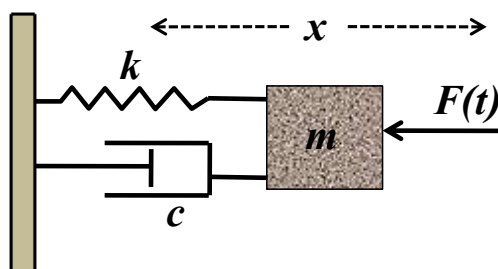


Figura 2.2: Representação esquemática de um oscilador harmônico forçado.

$$F_o = -kx \quad (2.13)$$

$$F_a = -cv = -c \frac{dx}{dt} = -c\dot{x} \quad (2.14)$$

Sobre o referido sistema atua externamente uma força de excitação senoidal  $F(t)$  descrita pela equação 2.15,

$$F(t) = A \sin(\omega t) \quad (2.15)$$

onde:

$A$                       *amplitude da força de excitação aplicada*

$\omega$                       *freqüência angular da força de excitação aplicada*

Considerando a massa componente do sistema como um corpo livre e aplicando a Segunda Lei de Newton temos que a força total aplicada ao corpo é dada pela equação 2.16 onde “ $a$ ” é a aceleração sofrida pelo corpo.

$$F_{tot} = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} = m\ddot{x} \quad (2.16)$$

Como para o referido sistema:

$$F_{tot} = F_o + F_a \quad (2.17)$$

Então:

$$m\ddot{x} = -kx - c\dot{x} \quad (2.18)$$

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = A \sin(\omega t) \quad (2.19)$$

Considerando então os parâmetros, *freqüência natural do sistema* ( $\omega_0$ ) e *taxa de amortecimento* ( $\xi$ ), definidos pelas equações 2.20 e 2.21, respectivamente, a equação diferencial 2.19 assume a forma da equação 2.22.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.20)$$

$$\xi = \frac{c}{2\sqrt{mk}} \quad (2.21)$$

$$\ddot{x} + 2\xi\omega_0\dot{x} + \omega_0^2x = \frac{A \sin(\omega t)}{m} \quad (2.22)$$

A solução geral para a equação 2.22 constitui-se na soma de duas soluções distintas: uma solução transiente, que depende das condições iniciais do problema, e uma solução em regime estacionário que depende apenas da amplitude ( $A$ ) e frequência ( $\omega$ ) da força de excitação aplicada, da frequência natural do sistema ( $\omega_0$ ) e da taxa de amortecimento do sistema.

A solução transiente é, em geral, desconsiderada, uma vez que está associada à resposta do sistema a eventos anteriores ao movimento vibratório do sistema, ocasionado pela atuação da força externa, extinguindo-se tão rapidamente a partir de então, que pode ser ignorada.

A solução em regime estacionário se apresenta como discriminado na equação 2.23 e representa a amplitude de oscilação do sistema, sendo proporcional à força externa aplicada com uma mudança de fase induzida de  $\phi$ . Na referida equação o termo  $Z_m$ , descrito pela equação 2.24, é denominado de função de resposta linear

$$x(t) = \frac{F_0}{mZ_m\omega} \sin(\omega t + \phi) \quad (2.23)$$

onde:

$$Z_m = \sqrt{(2\omega_0\xi)^2 + \frac{1}{\omega^2}(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \quad (2.24)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{2\omega\omega_0\xi}{\omega^2 - \omega_0^2}\right) \quad (2.25)$$

Analisando-se a equação 2.23 pode-se concluir que a amplitude de oscilação do sistema será máxima quando o termo  $Z_m$  for igual a zero. Tal condição ocorrerá quando a frequência externa de excitação satisfizer a igualdade apresentada na equação 2.25, sendo esta frequência em particular denominada Frequência de Ressonância do sistema ( $\omega_r$ ).

$$\omega = \omega_r = \omega_0\sqrt{1 - 2\xi^2} \quad (2.25)$$

Do exposto anteriormente, observa-se que a frequência de ressonância está associada à rigidez elástica e à massa do material, podendo-se concluir que a variação da amplitude da propagação da onda é indicativa da variação das propriedades elásticas da pasta, proporcionada pelas fases sólidas, especialmente aquelas formadas durante o processo de hidratação, predominantemente pela formação da matriz de silicato de cálcio hidratado. Por sua vez a variação do amortecimento está associada às variações das microestruturas responsáveis pelos mecanismos de dissipação de energia como, por exemplo, os poros, as trincas e as interfaces ou zona de transição pasta-grão (SPOONER *et al.*, 1971; SWAMY, 1971; SWAMY & RIGBY, 1971; JORDAN, 1980)

Portanto, um aumento do grau de hidratação de uma pasta de cimento ao longo do tempo proporciona, por um lado, um aumento da frequência de ressonância e, por outro, uma redução da taxa de amortecimento através da precipitação de fases aglomerantes entre os grãos parcialmente hidratados e conseqüente refinamento e mudança da estrutura porosa desta pasta.

Em termos práticos gerais, a determinação da frequência de ressonância de um determinado material tem como objetivo determinar as propriedades elásticas do mesmo, expressando-as em termos de uma grandeza denominada módulo de elasticidade dinâmico. No caso de amostras prismáticas, de seção quadrada, a associação entre a frequência de ressonância e o módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ) é diretamente estabelecida através de equações como a que se segue (NEVILLE, 1997):

$$E_d = Kn^2L^2\rho \quad (2.26)$$

onde:

|        |                                              |
|--------|----------------------------------------------|
| $L$    | <i>comprimento da amostra em</i>             |
| $n$    | <i>frequência de ressonância do material</i> |
| $\rho$ | <i>massa específica do material</i>          |
| $K$    | <i>constante</i>                             |

### 2.4.3 Modelos Reológicos Básicos para Materiais Viscoelásticos

Embora as considerações anteriormente citadas acerca dos parâmetros vibratórios possam ser perfeitamente aplicáveis ao caso de materiais cimentícios e seus compósitos, se faz importante observar que os modelos adotados devem considerar o fato de que as propriedades elásticas e viscosas dos compósitos cimentícios se alteram com o tempo. Desta maneira, os modelos de Maxwell e Kelvin, tipificados esquematicamente na Figura 2.3, são descrições que podem ser aplicáveis a materiais desta natureza, uma vez que consideram as variações das propriedades elásticas dos mesmos com o tempo.

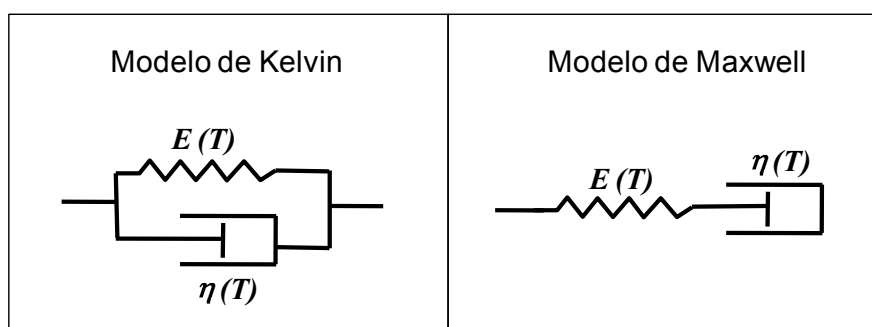


**Figura 2.3:** Esquemas representando os modelos reológicos de Maxwell e Kelvin utilizados para materiais viscoelásticos adaptado de Metha & Monteiro (2008) ( $E$  = módulo de elasticidade do material;  $\eta$  = coeficiente de viscosidade do material;  $T$  = idade do material)

Como pode se observar nessas descrições o comportamento viscoelástico dos materiais é representado através da utilização de modelos baseados em segmentos de mola e de pistão lubrificado, assim como descrito anteriormente para oscilador harmônico amortecido.

Em ambos os tipos de descrições anteriormente apresentadas, as propriedades mecânicas são atribuídas de forma global, de maneira que as anisotropias dos cimentos e concretos raramente são consideradas. No entanto, é possível desenvolver descrições mais detalhadas, que levem em consideração tal característica destes sistemas multifásicos. Para tanto, pode-se utilizar da mesma função do oscilador harmônico, porém atribuindo-se um sistema vibratório característico para cada uma das fases constituintes do compósito, os quais podem

ser associados, em série ou em paralelo, como exemplificado na Figura 2.4, dependendo da resposta mecânica do material a estímulos dinâmicos, uma vez que diferentes modos de vibração representarão tais arranjos de osciladores.

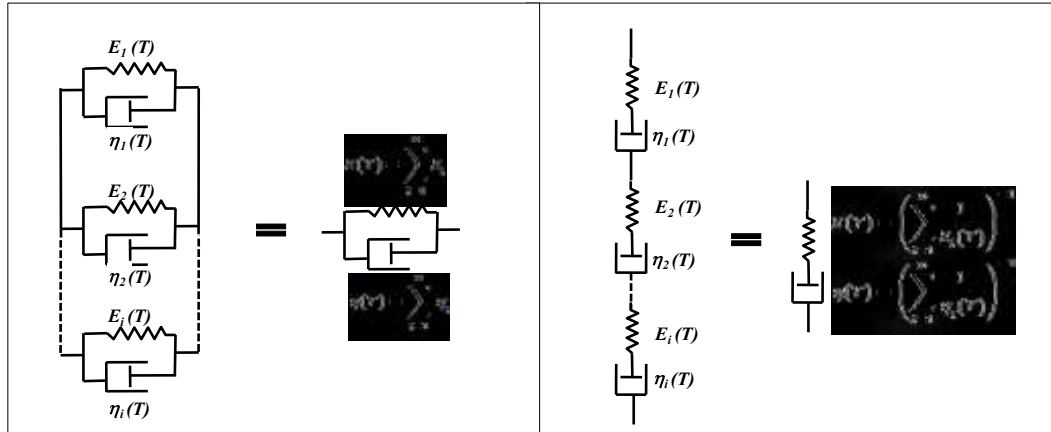


**Figura 2.4:** Esquemas representando um modelo de Kelvin generalizado em paralelo (esquerda) e um modelo de Maxwell generalizado em série (direita) (adaptado de Metha & Monteiro (2008)).

Em ensaios não destrutivos, tais como os que se utilizam das técnicas de propagação de ondas, as respostas obtidas são respostas globais equivalentes assim como nos modelos generalizados apresentados anteriormente. No entanto, a busca por um conhecimento mais aprofundado acerca do comportamento elástico de materiais compósitos, como é o caso das pastas hidratadas de cimento, requer um maior entendimento de como estas respostas globais são afetadas por cada uma de suas fases constituintes, o que pode ser obtido através da avaliação da microestrutura destes compósitos.

#### 2.4.4 Microestrutura de Compósitos de Cimento Portland

A influência do efeito pozolânico e filler nas propriedades dinâmicas de compósitos cimentícios ainda não foi completamente avaliada e carece de aprofundamento sistemático, especialmente em pequenas idades. Conforme discutido anteriormente, a complexidade de tal tarefa passa pelo entendimento do efeito das regiões de contato entre as matrizes hidratadas e os grãos de cimento,

agregados ou reforços metálicos, como no caso de concretos armados. Deste modo, esta avaliação deve levar em consideração aspectos importantes da microestrutura destes compósitos.

Em compósitos à base de cimento Portland a microestrutura desenvolve-se em decorrência do processo de hidratação do cimento anteriormente descrito no Item 2.2. No referido processo, os compostos constituintes dos grãos de cimento anidro reagem com a água dando origem a compostos hidratados que preenchem os vazios do compósito transformando-o em uma massa sólida. Nos compósitos desta natureza o processo de hidratação é particularmente dominado pela reação do Silicato Tricálcico ( $C_3S$ ) que dá origem às fases hidróxido cálcio (CH) e Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H). A deposição destas fases nos compósitos cimentícios, no entanto, ocorre de maneira diferenciada (SCRIVENER, 2004):

- (i) o CH precipita-se principalmente nos poros preenchidos pela água;
- (ii) o C-S-H precipita-se principalmente no entorno dos grãos de cimento parcialmente hidratados (inner C-S-H), mas também em regiões mais afastadas destes (outer C-S-H), sendo estes últimos dotados de menor densidade que os primeiros.

A Figura 2.5 apresenta uma micrografia por elétrons retroespalhados de uma argamassa de cimento Portland hidratada onde o contraste de cinza observado é função do número atômico e indicativo dos diferentes constituintes microestruturais presentes. Na referida figura é possível observar uma marcante heterogeneidade da microestrutura apresentada, onde se distingue a presença de pelo menos seis fases distintas:

- (i) poros
- (ii) grãos de agregado
- (iii) outer C-S-H, ou de baixa densidade
- (iv) inner C-S-H, ou de alta densidade
- (v) grãos de clínquer parcialmente hidratados
- (vi) portlandita (CH)

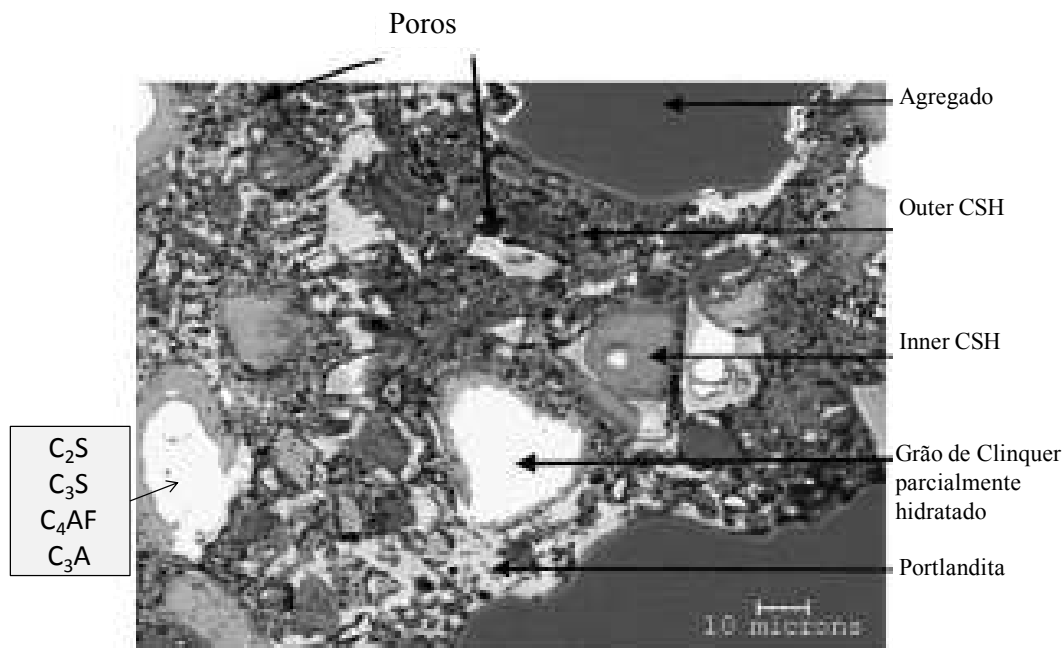


**Figura 2.5: Micrografia por elétrons retroespalhados de uma argamassa de cimento Portland com discriminação de suas principais fases constituintes (adaptada de SCRIVENER, 2004).**

A presença de pozolanas (nódulos vermelhos no esquema apresentado na Figura 2.5) em compósitos desta natureza pode promover modificações microestruturais nas referidas matrizes. Tal efeito deve-se ao fato destes materiais atuarem como pontos de nucleação quimicamente ativos ampliando a possibilidade de precipitação dos produtos oriundos da hidratação, como o C-S-H e o CH, através da reação pozolânica, o que pode resultar em uma maior homogeneidade, resistência mecânica e, conseqüentemente maior durabilidade destes compósitos (ODLER, 1998).

Em compósitos cimentícios como o concreto armado, a região do contato aço-matriz cimentícia possui uma microestrutura dotada de heterogeneidade semelhante à descrita para as matrizes cimentícias simples, composta pelas mesmas fases descritas anteriormente para estas, conforme demonstrado na Figura 2.7. Observa-se, no entanto, uma maior ocorrência tanto de regiões mais porosas quanto de fases cristalinas mais frágeis como, por exemplo, o hidróxido de cálcio (CH), as quais poderiam ser reduzidas pela presença de uma pozolana.

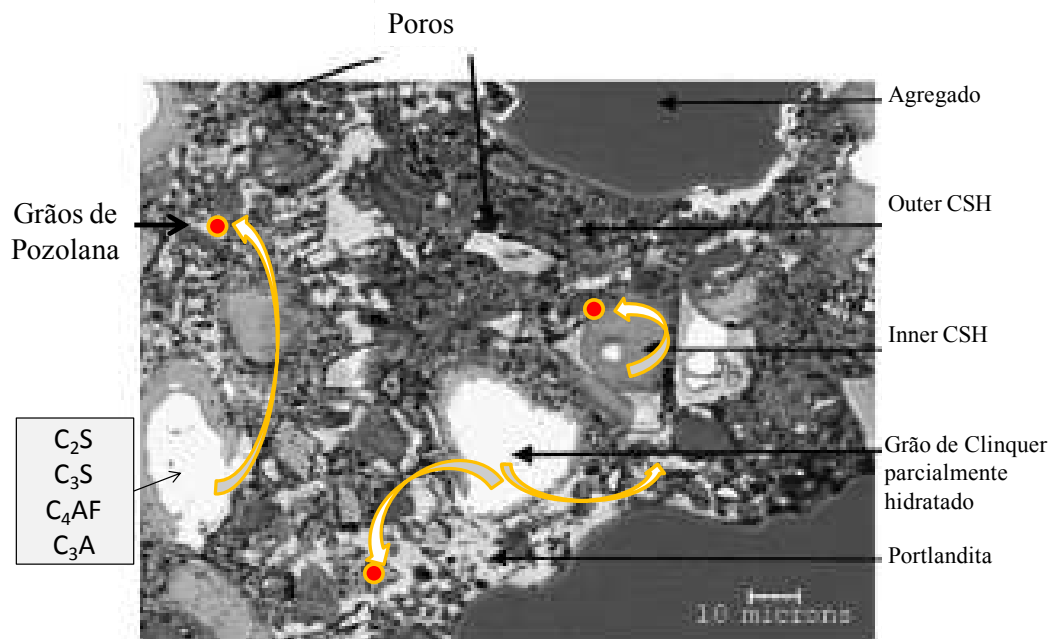


Figura 2.6: Representação esquemática da atuação de uma pozolana em argamassas de cimento Portland.

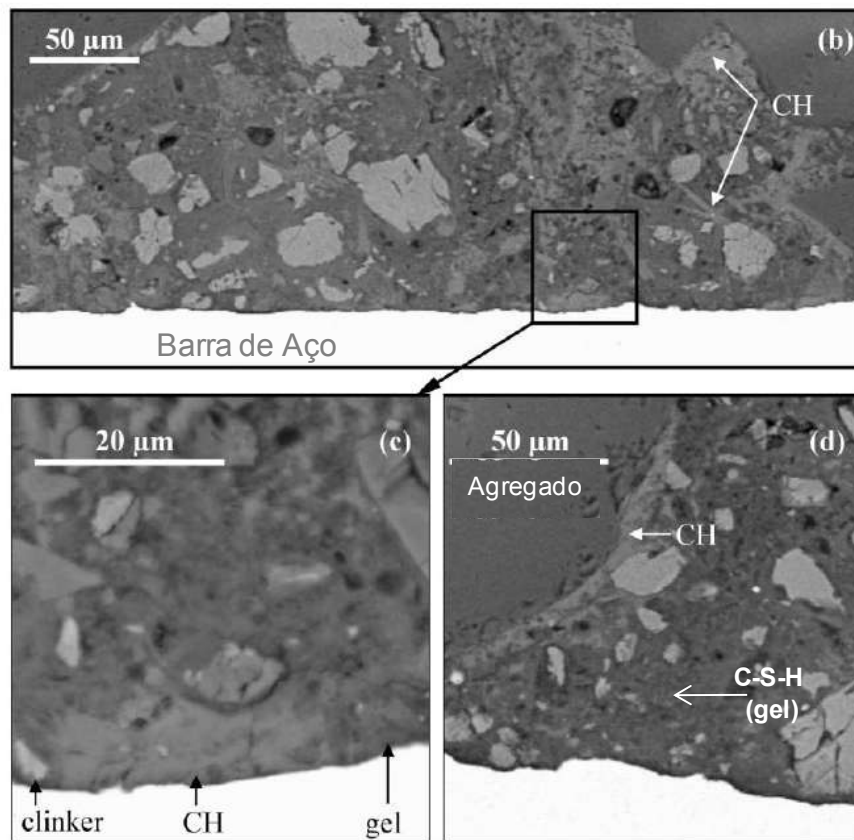


Figura 2.7: Micrografia por elétrons retroespalhados da região próxima ao contato aço-concreto em uma amostra de concreto armado ( adaptada de GLASS *et al.*, 2001).

Como a hidratação de matrizes à base de cimento Portland é fortemente afetada pela química local, um ponto que merece destaque diz respeito ao papel da condição química do contato aço-matriz cimentícia nas características das matrizes nesta região uma vez que sua hidratação poderá sofrer a influência de espécies iônicas como os íons cloretos, sulfatos e carbonatos que se encontrem presentes nessa região (TOORRES, 2004), os quais podem ser oriundos, por exemplo, dos fluidos de perfuração, das águas subterrâneas ou marinhas. É importante salientar que, alguns destes íons podem atuar tanto como agentes aceleradores do processo de hidratação quanto como agentes deletérios à matriz de cimento na região do contato.

O efeito de tais mecanismos físico-químicos na região do contato é, portanto, complexo e a avaliação de sua magnitude na eficiência do contato aço-matriz cimentícia ainda carece de um maior aprofundamento. Um dos pontos passíveis de investigação diz respeito à influência de variações físico-químicas do contato no comportamento micromecânico das matrizes cimentícias situadas próximas a este contato. Entretanto, a heterogeneidade da microestrutura de tais matrizes pode influenciar a sua micromecânica, principalmente as respostas obtidas a partir das técnicas de microdureza, sensíveis a variação das durezas dos grãos e suas interfaces com a matriz hidratada.

#### **2.4.5 Microdureza Vickers**

Inicialmente concebida como ferramenta de avaliação qualitativa de metais a técnica de microdureza é hoje uma das técnicas não-destrutivas mais comumente empregadas para avaliar as propriedades mecânicas dos mais diversos tipos de materiais como vidros, plásticos, polímeros, cerâmicas e materiais cimentícios.

### Princípios gerais do ensaio

A dureza (H) de um material é definida pela sua habilidade em resistir a uma deformação local permanente. O ensaio para a determinação desta propriedade consiste na produção de indentações (deformações plásticas), em pequenas áreas da superfície de interesse no material analisado, pela aplicação de pressão, estática ou dinâmica, utilizando-se um indentador de geometria e propriedades mecânicas conhecidas. No caso dos ensaios denominados de microdureza Vickers o indentador, geralmente confeccionado em diamante, é dotado de forma piramidal, sendo as cargas aplicadas inferiores a 200 gramas<sup>2</sup> (BUCKLER, 1960; REVANKAR, 2000; IGARASHI, *et al.*, 1996; QUINN, *et al.*, 2004; GLINICKI & ZIELINSKI, 2004).

As respostas obtidas nos ensaios de microdureza podem ser determinadas em termos de profundidade de penetração ou tamanho da indentação. A segunda opção se apresenta como a mais simples e a mais comumente utilizada. Nela, os valores de dureza são determinados a partir de uma relação direta entre a carga aplicada e a área da indentação produzida (ou área de contato) em unidades de tensão (IGARASHI, *et al.*, 1996; QUINN, *et al.*, 2004).

No caso da microdureza Vickers temos que:

$$H = c \cdot \frac{P}{d^2} \quad (2.27)$$

onde:

*c*      constante relacionada às características do indentador utilizado  
*d*      média das diagonais medidas durante o ensaio (Figura 2.8)  
*P*      carga aplicada durante o ensaio

---

<sup>2</sup> A norma ASTM E384 determina a metodologia a ser empregada para ensaios desta natureza e pode ser aplicada para qualquer classe de material, incluindo os cerâmicos e os cimentícios.

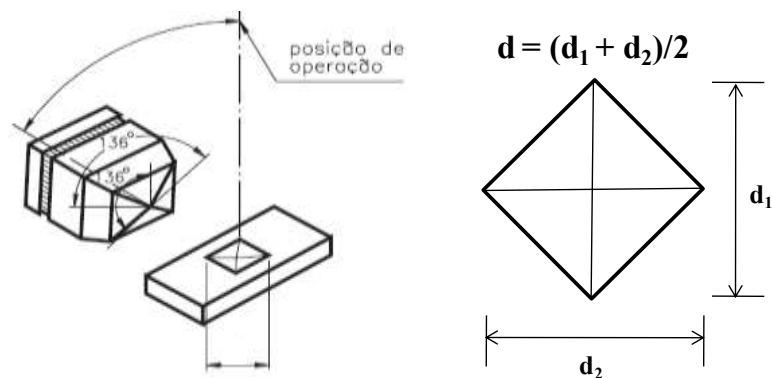


**Figura 2.8:** Desenho esquemático de um indentador Vickers e de sua indentação.

Como pode ser observado na equação 2.27, os valores de dureza obtidos estão diretamente relacionados com o quadrado da média das diagonais medidas durante o ensaio admitindo-se, deste modo, que a variação nas dimensões dessas diagonais esteja associada unicamente a erros experimentais relativos ao ensaio. No entanto, sabe-se que, na prática, em materiais policristalinos, como é o caso dos compósitos cimentícios, a presença de fases de maior dureza pode promover grande efeito na variação destas grandezas. (ARAÚJO, 2000).

### **Efeitos da inclusão de grãos de elevada dureza na microdureza de compósitos**

Atualmente os ensaios de microdureza se aplicam a uma vasta gama de materiais, que inclui desde aqueles de comportamento dúctil, como os metais, até os de comportamento frágil, como as pastas de cimento. No entanto, a correlação dos resultados obtidos com outras propriedades fundamentais destes materiais depende da classe específica a qual pertence cada um dos materiais avaliados. No caso dos metais, por exemplo, as tendências indicam que a dureza é diretamente proporcional a tensão de escoamento uniaxial. Já os estudos envolvendo vidros e materiais cerâmicos evidenciam que esta grandeza parece estar melhor correlacionada à resistência à fratura e à resistência à compressão destes materiais (BUCKLER, 1960; REVANKAR, 2000).

Tal característica está associada ao fato de que a dureza, embora aparentemente simples em conceito, é uma propriedade que representa um efeito ocasionado pela formação e interação de complexos campos de tensão, elástico e

plástico, no material avaliado. O grau de complexidade aumenta à medida que o material se distancia da condição de material idealmente elasto-plástico. Este é caso de materiais frágeis, como os cerâmicos e pastas de cimento, onde a deformação plástica é determinada por um efeito combinado de tensões de compressão e cisalhamento (IGARASHI, *et al.*, 1996; QUINN, *et al.*, 2004)).

O esquema apresentado na Figura 2.9 representa o campo de tensões gerado na região abaixo do indentador, assumindo um comportamento elasto-plástico do material. De uma maneira simplificada, tal região é caracterizada por um núcleo expandido, o qual exerce uma pressão hidrostática uniforme em seu entorno. Tal núcleo é envolvido numa região idealmente plástica submetida a um critério de escoamento simples. Após a região plástica situa-se a chamada matriz elástica (LAWN & WILSHAW, 1975; IGARASHI, *et al.*, 1996).



**Figura 2.9: Descrição simplificada do campo de tensões sob o indentador assumindo comportamento elasto-plástico.**

Observa-se no esquema da Figura 2.9 que o campo de tensões gerado é consideravelmente maior do que a deformação permanente característica da impressão. Deste modo, a presença de inclusões e heterogeneidades, como aquelas relacionadas à presença de fases com durezas mais elevadas, podem prover obstáculos à deformação, afetando assim o campo de tensões resultante, mesmo que a impressão permanente não se sobreponha à inclusão (IGARASHI, *et al.*, 1996).

### Heterogeneidades no padrão de dureza

Tamanho complexidade com relação a geração campo de tensões responsável pela formação da indentação (deformação plástica) pode resultar em possíveis variações dos valores obtidos de microdureza a cada indentação, para um mesmo material, mesmo quando mantidas todas as condições de ensaio. Tal efeito ocorre principalmente quando o tamanho da indentação é da mesma ordem de magnitude dos elementos microestruturais do material analisado (BUCKLER, 1960; IGARASHI, *et al.*, 1996; REVANKAR, 2000; SAGWAL, 2009; GERBERICH, 2002).

Estas variações acontecem em decorrência de heterogeneidades no padrão de dureza (variações de sua forma convencional ou “perfeita”) segundo exemplificado na Figura 2.10. Conforme esta figura, variações na forma da impressão podem resultar em erros na determinação dos valores de dureza quando se faz uso da fórmula tradicional para o cálculo da dureza Vickers, que toma como base o quadrado da média das diagonais medidas durante o ensaio, conforme a equação 2.27.

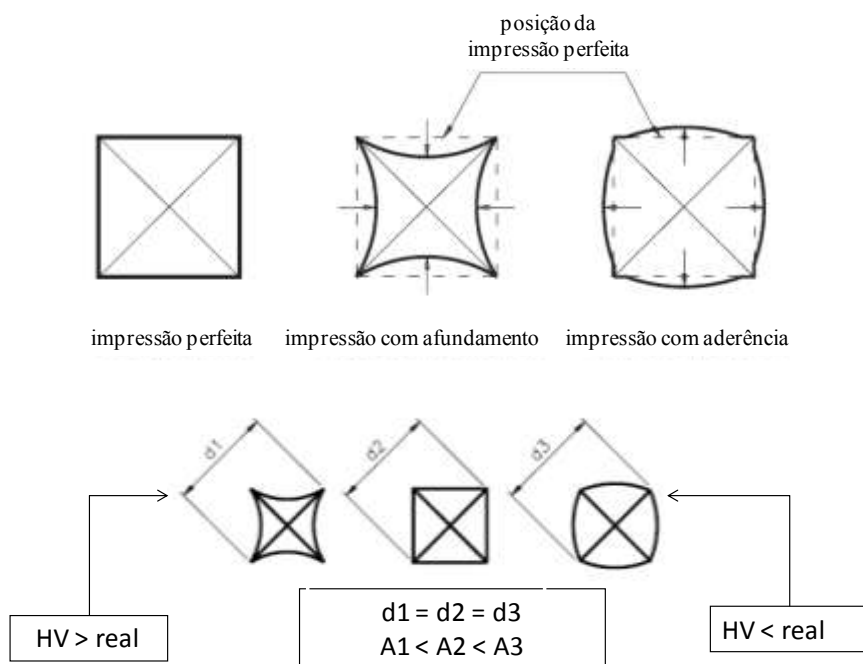


**Figura 2.10: Heterogeneidades no padrão de dureza e seu efeito nos valores obtidos mediante a equação convencional para a determinação da dureza Vickers (adaptada de REVANKAR, 2000).**

Tais heterogeneidades no padrão de dureza podem resultar tanto de fatores intrínsecos à natureza da amostra (fatores internos), quanto de fatores associados falhas na preparação da amostra ou execução do ensaio (fatores externos). Alguns exemplos destas heterogeneidades, associados aos fatores que os desencadearam, podem ser visualizados no esquema da Figura 2.11.

Na referida figura, as variações do padrão de dureza apresentadas à esquerda podem ser associadas a variações da topografia da amostra ocasionadas durante a sua preparação em decorrência da falhas de planicidade/paralelismo ou da presença de fases constituintes de dureza diferenciada. O esquema à direita representa uma variação do padrão de dureza decorrente da presença de inclusões de elevada dureza em uma dada matriz analisada as quais restringem o desenvolvimento do campo de tensões alterando a forma da indentação resultante.

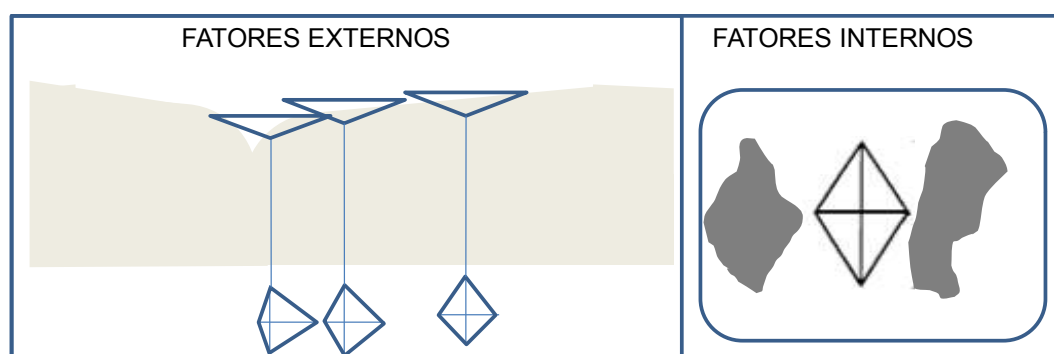


**Figura 2.11: Exemplos esquemáticos de heterogeneidades dos padrões de dureza apresentadas em decorrência de fatores externos e fatores internos às amostras ensaiadas.**

Conforme discutido anteriormente no item 2.4.4, os compósitos cimentícios apresentam natureza bastante heterogênea inclusive nas regiões próximas ao contato pasta de cimento-aço, como as presentes nas estruturas de concreto armado, por exemplo. Tal heterogeneidade resulta da presença de diversas fases constituintes nos referidos compósitos, as quais são dotadas de diferentes graus de dureza, sendo o grão de clínquer a fase de dureza mais elevada.

A Figura 2.12 apresenta uma representação esquemática de uma região indentada em um volume de pasta de cimento Portland hidratada. Percebe-

se que a presença de uma fase de maior dureza em relação às demais (inclusão) pode ser capaz de promover obstáculos à deformação do bulbo de tensões. Tal fenômeno é denominado de *efeito de inclusão*.

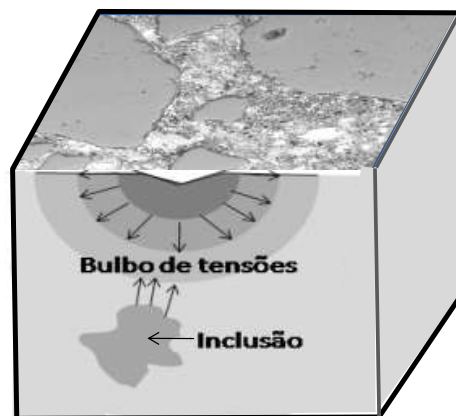


**Figura 2.12:** Representação esquemática de uma região indentada em um volume da pasta de cimento Portland hidratada.

Do exposto, é possível inferir que, em pastas de cimento Portland, o referido efeito variará com o grau de hidratação destas pastas (reduzindo-se com o aumento do grau de hidratação) se considerarmos o grão de clínquer parcialmente hidratado como o principal responsável pelo efeito de inclusão presente neste tipo de composto. Tal efeito, segundo a revisão da literatura indexada, ainda não foi efetivamente estudado, carecendo de um maior aprofundamento.

Considerando-se sistemas bifásicos, alguns estudos têm feito uso das variações no padrão de dureza apresentados para obter informações importantes acerca destes sistemas, como por exemplo, o valor da rigidez da interface entre seus constituintes (CHICOT *et al.*, 1995; ARAÚJO, 2000).

Nestes estudos a indentação “*imperfeita*”, ocasionada pela diferença de dureza das fases presentes na região indentada, é transformada em uma indentação fictícia, e equivalente a esta, dotada de diagonais iguais e forma “*perfeita*” segundo apresentado na Figura 2.13.

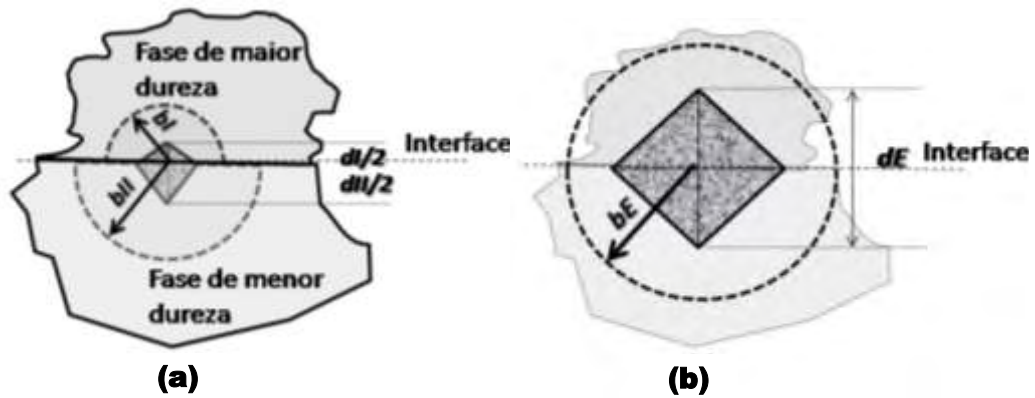


Figura 2.13: Detalhe esquemático representando: (a) uma indentação “imperfeita” ocasionada por diferença significativa de dureza das fases presentes na região indentada e (b) uma indentação fictícia equivalente a esta dotada de forma “perfeita”.

Para tanto, fez-se necessário formalizar as contribuições de cada uma das duas fases presentes na expressão da relação entre o módulo de Young e a dureza Vickers ( $E/H$ ) desta indentação fictícia.

Inicialmente, as características geométricas ( $d_E$ ) e raio plástico ( $b_E$ ) da indentação fictícia ou equivalente foram consideradas como sendo a média das características geométricas e raios plásticos das fases constituintes, conforme apresentado nas equações 2.28 e 2.29, respectivamente:

$$d_E = \frac{d_I + d_{II}}{2} \quad (2.28)$$

$$b_E = \frac{b_I + b_{II}}{2} \quad (2.29)$$

onde  $d_E$ ,  $d_I$  e  $d_{II}$  podem ser deduzidas da relação geral da dureza Vickers (equação 2.30):

$$H = \frac{P}{d^2} \quad (2.30)$$

e  $b_E$ ,  $b_I$  e  $b_{II}$  são deduzidos a partir da relação de Lawn (equação 2.31) que correlaciona o raio da zona plástica às propriedades mecânicas do material, onde  $\xi$  é a metade do ângulo compreendido entre as arestas do indentedor.

$$b = \frac{d}{2} \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \cot^{1/3} \xi \quad (2.31)$$

Juntando-se equação 2.31 com as equações 2.28 e 2.29 temos que:

$$\left(\frac{E}{H}\right)_E^{1/2} = \frac{2}{\cot^{1/3}} \cdot \frac{b_E}{d_E} = \frac{2}{\cot^{1/3}} \cdot \frac{b_I + b_{II}}{d_I + d_{II}} \quad (2.32)$$

Substituindo  $d_I$ ,  $d_{II}$ ,  $b_I$  e  $b_{II}$  por suas respectivas valores expressos pelas equações 2.30 e 2.31, na equação 2.32 obtém-se a relação 2.33, que descreve qual a contribuição de cada uma das fases no comportamento global do sistema bifásico analisado:

$$\left(\frac{E}{H}\right)_E^{1/2} = \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_I^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_I}{H_{II}}\right)^{1/2}} + \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_{II}^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_{II}}{H_I}\right)^{1/2}} \quad (2.33)$$

Como resultado, os valores de dureza obtidos através das análises clássicas de microdureza em cimentos e seus compósitos não usam a abordagem do efeito da inclusão, conforme descrita na equação 2.33, podendo esta análise ser responsável por gerar pobres correlações entre os parâmetros mecânicos quando admite-se que as variações da microdureza obtidas a partir do quadrado da média das diagonais.

### **Particularidades do ensaio de microdureza aplicado ao estudo de compósitos cimentícios**

A técnica de microdureza tem sido bastante utilizada para a caracterização de sistemas compósitos cimentícios como as argamassas e concretos. De uma maneira geral, observa-se que, na literatura indexada atual existem duas abordagens principais acerca da aplicação desta técnica na avaliação de sistemas desta natureza

Na primeira abordagem, a microdureza é utilizada como um teste não destrutivo capaz de avaliar as propriedades da matriz, de uma maneira geral, buscando correlacionar os valores de dureza obtidos com:

- (i) propriedades de tensão como módulo de elasticidade e resistência à compressão (VELEZ *et al.*, 2001; CONSTANTINIDES & ULM, 2004) ;
- (ii) modificações microestruturais ocasionadas por variações da idade (grau de hidratação), da relação água/aglomerante, ou pela presença de adições (GLINICKI & ZIELINSKI, 2004; ASBRIDGE *et al.*, 2002; CONSTANTINIDES, *et al.*, 2003);
- (iii) variações de homogeneidade e porosidade (RYU & MONTEIRO, 2002; JENNINGS, *et al.*, 2007);
- (iv) variações na intensidade da carga aplicada (SAGWAL, 2009).

A segunda abordagem utiliza-se da referida técnica como um meio de caracterizar gradientes microestruturais observados em sistemas compósitos, como é o caso da zona de transição em sistemas cimentícios contendo inclusões como agregados, fibras ou metais (ZHU & BARTOS, 2000; BARTOS & ZHU, 1997; ASBRIDGE *et al.*, 2002).

Dado o grande número de pesquisas, nas mais variadas frentes, acerca deste tema, pode-se pensar que a aplicação da técnica de microdureza a sistemas compósitos complexos como os cimentícios trata-se de uma tarefa simples. No entanto, existem algumas características típicas deste tipo de sistema que fazem com que os mesmos apresentem um maior grau de dificuldade para serem testados mediante a referida técnica do que os metais, por exemplo.

Os problemas vão desde a preparação das amostras, passando pela execução do ensaio até a interpretação dos resultados. Em todas as etapas parece haver controvérsias quando comparados estudos em compósitos cimentícios tendo como base a utilização da técnica de microdureza, algumas das quais serão discutidas a seguir.

Um ponto importante a ser considerado acerca do ensaio de microdureza diz respeito à preparação das amostras para esse fim uma vez que esta etapa se constitui de fundamental importância para que a técnica possa fornecer resultados confiáveis, uma vez que os valores de dureza obtidos são grandemente

influenciados pelas condições de superfície da amostra (BUCKLER, 1960; REVANKAR, 2000; IGARASHI, *et al.*, 1996; ASBRIDGE, *et al.*, 2002).

Deste modo, é consenso geral dentre os que fazem uso desta técnica que a preparação da amostra garanta uma superfície final adequada, o mais isenta de dano quanto possível. Neste sentido, em se tratando de amostras constituídas de materiais cimentícios, sua preparação não se constitui em um problema dos mais triviais.

Segundo Igarashi *et al.* (2002) o grau de acabamento requerido será função da carga aplicada, tamanho da indentação e magnificação da observação. A amostra, de uma maneira geral, deve passar por etapas de corte, lixamento e polimento. No caso de pastas de cimento, principalmente nas primeiras idades, este procedimento deve ser conduzido de maneira a agredir o mínimo possível as amostras, sendo suficiente um corte executado com disco de diamante, seguido de alguns minutos de lixamento nas lixas #600 (14 $\mu$ m) e #1200 (5 $\mu$ m) o que proporcionaria uma superfície adequada ao ensaio com o mínimo de dano.

Outros autores consideram esta recomendação como não sendo suficiente para garantir bons resultados, haja vista a pequena intensidade das cargas utilizadas (ASBRIDGE, 2002). Deste modo as amostras além de lixadas deveriam ser polidas com pasta diamantada de diferentes gramaturas até adquirir uma superfície final adequada. Em geral superfícies com acabamento de 1 $\mu$ m são consideradas satisfatórias, mas algumas condições de ensaio requerem superfícies polidas até 1/4 $\mu$ .

Uma dificuldade na preparação de amostras desta natureza é a impossibilidade, durante as etapas de corte, lixamento ou polimento, da utilização de água, ou óleos refrigerantes/lubrificantes à base de água. Esta restrição tem como objetivo garantir a manutenção do grau de hidratação determinado para o ensaio. O aquecimento a temperaturas acima de 60°C durante estas etapas também deve ser evitado sob pena de promover modificações microestruturais nas amostras (TAYLOR, 1990).

Outro ponto que merece destaque, uma vez que a determinação dos valores de dureza se baseia na medida das diagonais da indentação, é a dificuldade de uma correta definição das extremidades destas diagonais, que requer, entre outras necessidades, um contraste adequado a esse propósito (BUCKLER, 1960). Dada a natureza opaca das amostras constituídas por materiais cimentícios observa-se, muitas vezes, certa dificuldade para a visualização das mesmas através de técnicas como as de microscopia ótica, em razão do pouco contraste entre as indentações e suas regiões circunvizinhas. Nestas circunstâncias alguns estudos sugerem o uso de substâncias que promovam uma coloração da superfície analisada, de modo a melhorar o seu contraste. O indicador de pH bromo-cresol verde é uma destas substâncias (ASBRIDGE *et al*, 2002).

O aparecimento de fissuras ao redor das indentações, especialmente nas extremidades das diagonais, aparece como outro ponto controverso. Alguns pesquisadores consideram que este fenômeno invalida a indentação considerada. Entretanto, outros o entendem como parte essencial no processo de formação da impressão permanente, haja vista que em materiais frágeis como o considerado, tal processo é controlado não meramente por uma deformação plástica clássica, mas também por densificação, deslocamento e fratura. Deste modo alguma microfissura vai quase sempre estar presente, abaixo ou no entorno de uma indentação em materiais com estas características (QUINN *et al.*, 2004).

Do exposto tem-se uma real dimensão do grau de complexidade da execução de ensaios de microdureza aplicada a sistemas cimentícios, o que poderia explicar a quase inexistente divulgação de imagens, seja de microscopia ótica, seja de microscopia eletrônica, na grande maioria dos artigos da literatura indexada referentes ao uso desta técnica aplicada ao referido sistema. É importante salientar, no entanto, que tal complexidade, não invalida o teste para a caracterização das propriedades dos sistemas considerados.

#### **2.4.6 Considerações Acerca da Revisão da Literatura**

Baseado na análise crítica da literatura foi possível identificar as seguintes áreas que necessitam estudos sistemáticos aprofundados:

- (i) Qual o efeito da presença de uma pozolana de elevada finura nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de pastas de cimento em pequenas idades?
- (ii) Há correlações significativas entre as características e propriedades microestruturais e os parâmetros de dosagem das pastas de cimento?
- (iii) Qual o papel da heterogeneidade da microestrutura na microdureza das pastas de cimento e qual a relação desta grandeza com os parâmetros de dosagem?
- (iv) Como a heterogeneidade característica de pastas de cimento e das zonas de contato pasta de cimento-tubo metálico afetam as características microestruturais da pasta na região deste contato após a ocorrência de um dano mecânico?
- (v) Quais propriedades são determinantes para melhoria das propriedades da região do contato, responsáveis pela capacidade de isolamento hidráulico e aderência de sistemas pasta de cimento-tubo metálico: as propriedades da matriz em separado ou as do contato entre os dois materiais?

## ***Capítulo 3 – Material e Métodos***

---

De modo a tentar elucidar os questionamentos levantados pela revisão da literatura e alcançar os objetivos propostos por este trabalho, um programa experimental foi elaborado baseado nos parâmetros considerados relevantes para que tal objetivo fosse alcançado o qual será descrito a seguir.

### **3.1 Materiais**

#### **3.1.1 Cimento**

Utilizou-se o cimento de alta resistência inicial CPV-ARI (Cimento Portland de Alta Resistência Inicial), equivalente ao cimento Classe C da API (American Petroleum Institute). Sua caracterização físico-química foi fornecida pelo fabricante e encontra-se apresentada na Tabela 3.1 e Tabela 3.2.

**Tabela 3.1: Caracterização Física do Cimento CPV-ARI.**

|                                                   |                         |
|---------------------------------------------------|-------------------------|
| <b>Área Específica (Blaine)</b>                   | 4050 cm <sup>2</sup> /g |
| <b>Massa Específica</b>                           | 3,01 g/cm <sup>3</sup>  |
| <b>Densidade Aparente</b>                         | 1,10 g/cm <sup>3</sup>  |
| <b>Finura – Resíduo na Peneira 0,075mm (#200)</b> | 1,70 %                  |
| <b>Finura – Resíduo na Peneira 0,044mm (#325)</b> | 13,0 %                  |
| <b>Água da Pasta de Consistência Normal</b>       | 28,5 %                  |
| <b>Início de Pega</b>                             | 2h50min                 |
| <b>Fim de pega</b>                                | 3h45min                 |

Tabela 3.2: Caracterização Química do Cimento CPV -ARI.

|                                    | %     |
|------------------------------------|-------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 19,0  |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 2,60  |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 5,00  |
| <b>CaO</b>                         | 63,29 |
| <b>MgO</b>                         | 2,50  |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 0,16  |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 1,18  |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 2,48  |
| <b>Na<sub>2</sub>Oeq.</b>          | 0,94  |
| <b>CaO livre</b>                   | 1,11  |
| <b>RI (Resíduo Insolúvel)</b>      | 1,05  |
| <b>Perda ao Fogo</b>               | 4,92  |

### 3.1.2 Pozolana

A pozolana utilizada no presente estudo consistiu de resíduos de cerâmica vermelha (fragmentos de tijolos e telhas), provenientes da cerâmica CERAMINAS, localizada no município de Santa Rita – PB, submetidos a um processo de cominuição segundo metodologia desenvolvida por Vieira (2005). Os parâmetros (carga de bolas do moinho e tempo de moagem) utilizados para a moagem foram escolhidos objetivando atingir o maior grau de finura possível segundo a referida metodologia.

Amostras da pozolana, depois de submetidas a peneiramento na peneira N°325 da série da ABNT, foram submetidas à análise química no Laboratório de Análises Minerais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande. As referidas amostras foram ainda caracterizadas mineralogicamente pelo Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba através de análise de difração de raios-X,

utilizando-se para tanto, um equipamento do tipo SIENMENS DIFRAC 5000 e amplitude de varredura de  $2^\circ$  a  $90^\circ$  de  $2\theta$ .

Os resultados da análise química da pozolana encontram-se apresentados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3: Composição química da pozolana (% em massa)**

|                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 62,25  |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 5,99   |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 22,11  |
| <b>CaO</b>                         | Traços |
| <b>MgO</b>                         | Traços |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 1,06   |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 1,24   |
| <b>RI (Resíduo Insolúvel)</b>      | 5,80   |
| <b>Perda ao Fogo</b>               | 1,29   |

A composição química da pozolana indica que a mesma atende aos limites da NBR12653 [ABNT 1992] para uso como material pozolânico em misturas com cimento Portland, uma vez que a soma dos compostos  $Al_2O_3 + SiO_2 + Fe_2O_3$  foi de 90,35% e, conseqüentemente, superior ao mínimo de 70% estabelecido por esta norma. Não foi observada a presença de  $SO_3$ .

A Figura 3.1 apresenta o espectro de difração de Raios-X da pozolana analisada. Observa-se que a pozolana pode conter traços de caulinita, porém o pico largo entre  $10^\circ 2\theta$  a  $16^\circ 2\theta$  pode ser indicativo da presença do composto amorfo metacaulinita, formado durante o processo de calcinação do resíduo cerâmico que deu origem a pozolana, que não pode ser detectado por difração de Raios-X. É importante salientar que a mesma aparenta apresentar material *inerte* (material que ao reagir com os hidratados do cimento não desenvolve ganho de resistência mecânica), evidenciado pela presença de hematita, albita e picos mais intensos de microline.

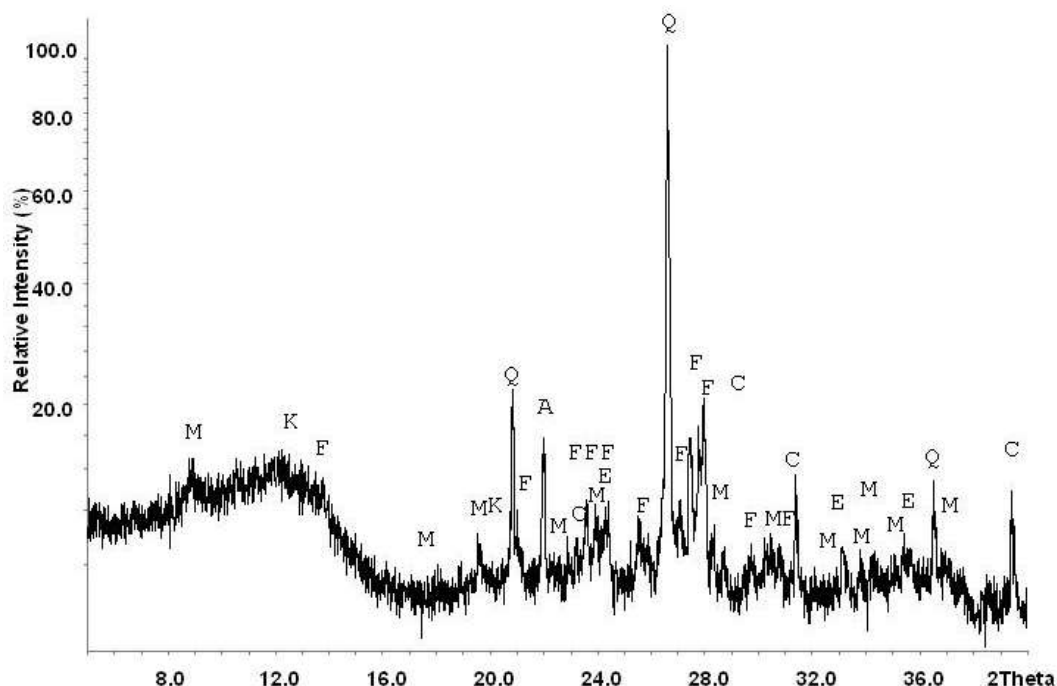


Figura 3.1: Espectro de difração de Raios-X da pozolana: (Q) Quartzo; (C) Calcita; (E) Hematita; (K) Caulinita; (F) Feldspato; (A) Albita; (M) Microline.

A caracterização física da pozolana foi efetuada através de ensaios de massa específica e finura segundo as NBR6474 [ABNT 1984] (método do Frasco Volumétrico de Le Chatelier) e NBRNM76 [ABNT 1998] (permeabilidade ao ar com permeâmetro de Blaine) respectivamente. Os resultados obtidos nos referidos ensaios se encontram resumidos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Propriedades físicas da pozolana.

| Propriedades da Pozolana              |           |
|---------------------------------------|-----------|
| Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> ) | 2,648     |
| Finura Blaine (cm <sup>2</sup> /g)    | 14.650,14 |

A atividade pozolânica foi avaliada através do ensaio de Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com Cimento conforme a NBR5752 [ABNT 1992], no qual as amostras de referência (sem pozolana) apresentaram resistência média, aos 28 dias de idade, de 24,30 MPa. O valor de IAP obtido foi de 95,38%, estando

o mesmo em conformidade com a referida norma para uso como material pozolânico, a qual especifica valores mínimos de 75% para esse fim.

### 3.1.3 Água

Foi utilizada água potável proveniente do sistema de abastecimento da UFPB.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Ensaios de Resistência à Compressão

Os ensaios de resistência à compressão diametral (RCD) foram executados em conformidade com a NBR 13279 [ABNT 2005]. Foram utilizadas amostras de pasta de cimento constituídas pelas metades dos prismas de dimensões 4x4x16 cm (profundidade x largura x comprimento) anteriormente submetidos ao ensaio de tração na flexão em conformidade com a referida norma. As composições das pastas variaram de acordo com o apresentado na Tabela 3.5. Foram avaliadas amostras com idades de 1(um), 3(três) e 7(sete) dias.

Tabela 3.5: Composições das misturas utilizadas no programa experimental.

| Mistura      | Fator<br>Água/Aglomerante<br>(a/a) | Proporção Unitária<br>em Massa |          |
|--------------|------------------------------------|--------------------------------|----------|
|              |                                    | Cimento                        | Pozolana |
| <b>M33</b>   | 0,33                               | 1                              | 0        |
| <b>M44</b>   | 0,44                               | 1                              | 0        |
| <b>M55</b>   | 0,55                               | 1                              | 0        |
| <b>M33PZ</b> | 0,33                               | 0,8                            | 0,2      |
| <b>M44PZ</b> | 0,44                               | 0,8                            | 0,2      |
| <b>M55PZ</b> | 0,55                               | 0,8                            | 0,2      |

A pastas foram confeccionadas mediante mistura em um agitador mecânico (713D da FIRSTOM) utilizando-se uma rotação de 2.600 rpm durante quatro minutos. A determinação da rotação e tempo de mistura utilizada para a confecção das pastas objetivou conseguir uma perfeita homogeneização das mesmas, principalmente daquelas com relações  $a/a$  muito baixas, como é o caso da mistura M33.

Após a moldagem as amostras foram vibradas em mesa vibratória por dois minutos e imediatamente acondicionadas em caixas de poliestireno expandido, visando manter temperatura e umidade constantes, até a idade do ensaio.

### **3.2.2 Avaliação do Comportamento Dinâmico**

As pastas de cimento (cujas composições encontram-se apresentadas na Tabela 3.5) tiveram o seu comportamento dinâmico avaliado através da determinação de suas frequências de ressonância, que possibilita por sua vez a determinação de seus módulos de elasticidade dinâmicos e taxas de amortecimento. Foram ensaiadas amostras com 1(um), 3 (três) e 7(sete) dias.

Utilizou-se um atuador eletromecânico (modelo 4810 da BRUEL & KJAER) para produzir excitações axiais com amplitude de excitação de 10N e resposta em frequência de até 15 kHz, alimentado por amplificador de potência (modelo PA-138 da LABWORKS). A excitação aplicada foi em varredura senoidal (em torno da frequência natural da amostras ensaiadas), proporcionada por um gerador de sinal (modelo CFG 250 da TEKTRONICS) na faixa de frequência de até 15 kHz. Um acelerômetro (modelo 7253-C 10 tri axial da ENDEVCO), com faixa máxima de aquisição de 15 kHz, foi utilizado para medir as acelerações produzidas pelo atuador.

Na medição e processamento dos sinais foi utilizado um analisador de sinais de dois canais DATA PHYSICS modelo SignalCalc ACE, acoplado a um

computador. Apenas um dos canais foi utilizado, captando-se a resposta do sistema quando submetido à excitação. Cada sinal medido teve duração de 0,08s com 4096 pontos com aplicação de uma Janela Retangular. Os sinais captados, após 100 repetições, foram processados no próprio analisador, para obtenção do espectro de frequência. A partir do espectro de frequência foi determinada a frequência de ressonância do sistema relacionada ao modo de vibração longitudinal, que possibilitou a determinação do módulo de elasticidade dinâmico (MED), em GPa, através da equação 3.1, e da taxa de amortecimento ( $\xi$ ), que foi determinada pelo método Half Power, conforme esquema da Figura 3.2.

$$MED = 4 \times 10^{-5} \cdot f_r^2 \cdot L^2 \cdot \rho \quad (3.1)$$

onde:

$n$  frequência de ressonância (Hz)

$L$  comprimento da amostra (mm)

$\rho$  massa específica do material estudado ( $\text{kg/m}^3$ )

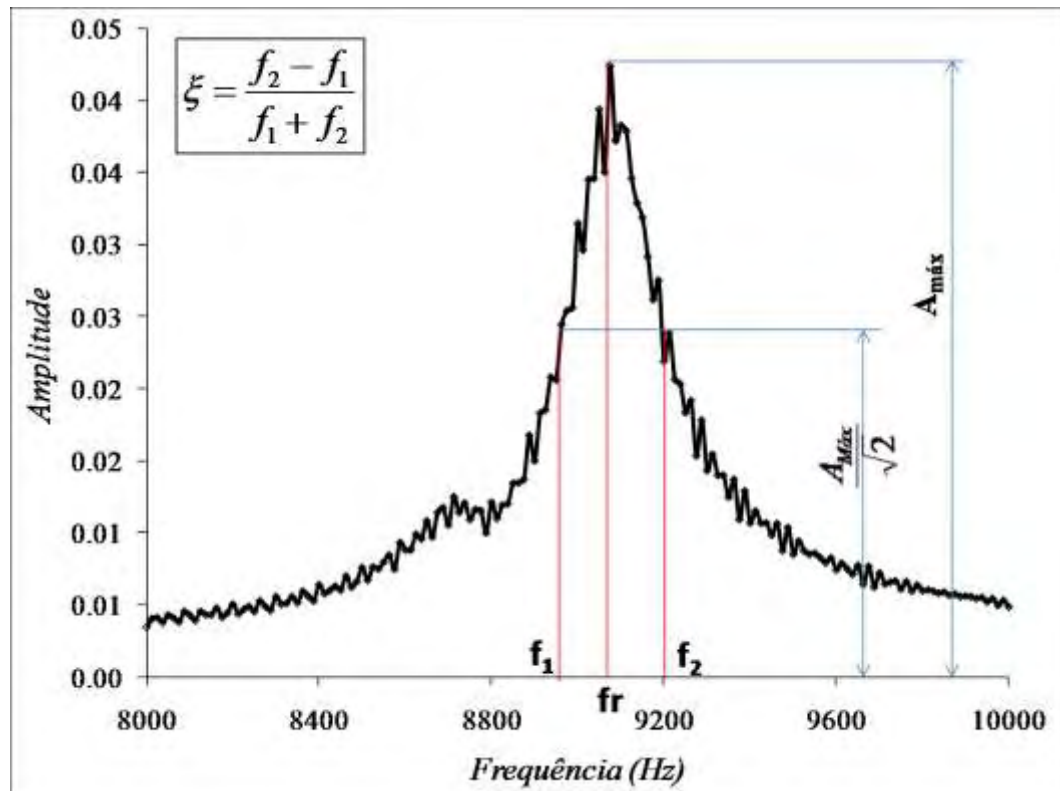


Figura 3.2: Espectro de frequência obtido em ensaio para a avaliação do comportamento dinâmico de pastas de cimento sujeito a excitação longitudinal ( $f_r$  é a frequência de ressonância e  $\xi$  é taxa de amortecimento do sistema).

Atenção especial foi destinada as amostras utilizadas neste experimento no sentido de possibilitar a fixação das mesmas ao acelerômetro e atuador. Estas consistiram de primas de dimensões 4x4x16cm (profundidade, largura e comprimento) os quais foram moldados contendo pequenas barras roscadas no interior de suas extremidades, cujo posicionamento e dimensões eram tais que se adequassem as necessidades de fixação do acelerômetro e atuador de modo a garantir a perfeita transmissão longitudinal do sinal. Uma estrutura de suporte, com possibilidade de ajuste, foi concebida para que as amostras fossem excitadas o mais próximo da condição livre-livre e o atuador se mantivesse perfeitamente alinhado com a amostra e o acelerômetro durante a execução do ensaio. Um detalhe da fixação da amostra pode ser observado na Figura 3.3.



**Figura 3.3: Detalhe da fixação da amostra no ensaio para avaliação do comportamento dinâmico das pastas.**

### **3.2.3 Ensaios de Absorção**

Os ensaios de absorção, caracterizados pela obtenção da absorção por capilaridade (absortividade), porosidade total, índice de vazios e massa específica no estado saturado, foram executados em amostras de pastas de cimento, constituídas de corpos-de-prova cilíndricos, de dimensões 5x10 cm (diâmetro x altura), cujas composições variaram de acordo com o apresentado na Tabela 3.5. . Foram avaliadas amostras com idades de 1(um), 3(três) e 7(sete) dias.

O processo de confecção, moldagem e cura das amostras avaliadas neste ensaio seguiu a mesma metodologia descrita anteriormente, no subitem 3.2.1, para as amostras relativas aos ensaios de compressão, vislumbrando os mesmos objetivos. Os mesmos cuidados com relação à vedação dos moldes foram observados.

A determinação da absortividade obedeceu aos critérios da NBR 9779 [ABNT 1995]. Neste ensaio avalia-se a velocidade de penetração de água nas amostras por sucção capilar, através de seu ganho de massa em função do tempo.

A porosidade total foi obtida conforme NBR 9778 [ABNT 1990] que também permite a obtenção do índice de vazios e da massa específica. Neste ensaio a saturação das amostras foi obtida mediante sua imersão em água à temperatura de  $(23 \pm 2)$  °C durante 72 horas, seguida da imersão em água em ebulição durante 5 horas. A partir do ensaio de porosidade total obtém-se o volume de poros da mistura acessível à água, não diferenciando os tipos de poros presentes.

### 3.2.4 Caracterização Micromecânica e Microestrutural

Das misturas apresentadas na Tabela 3.5, aquelas com fatores água/aglomerante iguais a 0,33 e 0,44 foram moldadas em forma de pastilhas com cerca de 3,0cm de diâmetro e 1,0cm de espessura com o objetivo de efetuar a sua caracterização micromecânica e microestrutural. Utilizou-se, para tanto, pequenos moldes compostos de tubo PCV com as dimensões especificadas.

O processo de confecção, moldagem e cura das amostras seguiu a mesma metodologia descrita anteriormente, no subitem 3.2.1, para as amostras relativas aos ensaios de compressão, vislumbrando os mesmos objetivos. As idades avaliadas foram 1(um), 3 (três) e 7 (sete) dias. Ao atingirem a idade determinada para o ensaio as amostras foram desmoldadas e imediatamente acondicionadas em recipientes vedados contendo acetona pura, objetivando estagnar a hidratação das pastas.

A caracterização micromecânica foi efetuada mediante ensaios de microdureza Vickers em um microdurômetro da SHIMADZU (modelo HMV 2) utilizando-se uma carga de 10 (dez) gramas durante 15(quinze) segundos. Cada amostra recebeu um total de 60 indentações, distribuídas de maneira a garantir um espaçamento mínimo entre as mesmas igual a duas vezes a diagonal média observada. A Figura 3.4 apresenta um esquema da malha de indentações utilizada.

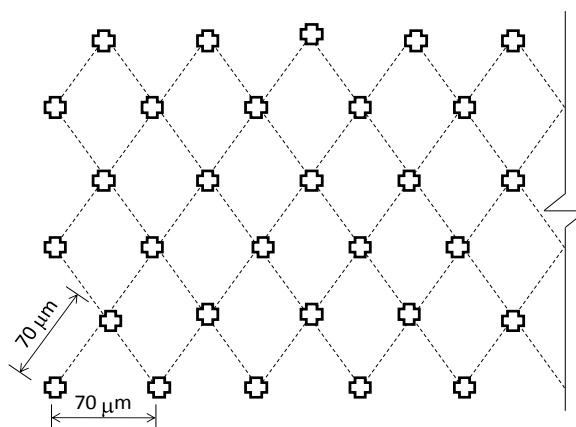


Figura 3.4: Esquema da malha de indentações utilizada no ensaio de microdureza

Uma vez que as medidas obtidas neste tipo de ensaio são bastante afetadas pelas condições de superfície e paralelismo da amostra, atenção especial foi destinada à preparação das amostras destinadas a esse fim. Para tanto foi utilizado um cut-off de precisão, dotado de um disco diamantado de espessura bastante reduzida, para retirar um pequeno cubo de aproximadamente 1x1x1cm da região central das pastilhas, garantido o perfeito paralelismo de suas faces. Durante este procedimento utilizou-se líquidos lubrificantes à base de óleo (isentos de água). Uma das faces da amostra passou então por um processo de lixamento (#400, #600, #1000 e #1200) seguido de um processo de polimento com pasta diamantada de gramaturas variando de 6 $\mu$ m a 1/4 $\mu$ m. Na etapa de polimento foi utilizado óleo 100% mineral como líquido lubrificante. Após o procedimento de corte, a cada mudança de lixa ou pasta diamantada e no final de toda esta etapa de preparação, as amostras foram submetidas a um banho ultrassônico, por cerca de 6 (seis) minutos, imersas em álcool isopropílico, objetivando remover impurezas deixadas por estes procedimentos de modo a impedir contaminações e garantir uma superfície final completamente limpa. Finalmente, as amostras foram acondicionadas em pequenos sacos plásticos e guardadas em dissecador com sílica gel até o momento do ensaio.

Concluídos os ensaios de microdureza as amostras ensaiadas receberam um recobrimento em ouro e foram analisadas através de imagens de microscopia eletrônica de varredura no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB.

### **3.2.5 Avaliação da Região de Contato Pasta de Cimento-Tubo Metálico sob Diferentes Condições de Contato Após a Ocorrência de Dano.**

#### **Dispositivo utilizado para a moldagem e impressão de dano ao sistema**

Com o objetivo de avaliar a região de contato de compósitos pasta de cimento-tubo metálico, semelhantes aos sistemas característicos de poços de petróleo, foi desenvolvido um dispositivo representativo deste tipo de sistema. A

Figura 3.5 apresenta o referido dispositivo. O mesmo permite a injeção de fluidos, sob pressão controlada, tanto na região do contato pasta de cimento-tubo metálico, quanto internamente no tubo metálico, separadamente ou em conjunto, visando simular as ações das pressões de gases nos contatos em estruturas tubulares causando danos nos revestimentos de pasta de cimento.



**Figura 3.5: Dispositivo desenvolvido para a avaliação da região de contato em sistemas cimento-tubo metálico sob diversas condições de contato.**

### **Impressão de dano ao sistema**

A impressão de dano ao sistema ocorreu mediante a injeção de ar sob pressão na base do dispositivo até que fosse observado seu vazamento pela interface interna superior (evidenciado pela presença de bolhas na superfície previamente coberta por uma lâmina d'água). As pressões máximas às quais os sistemas foram submetidos foram da ordem de 65psi em média. Utilizou-se para tanto um compressor com capacidade de pressão máxima de 230psi e um regulador de pressão acoplado a um manômetro digital, com precisão de 0,1psi e capacidade máxima de 230psi. A taxa de aplicação da pressão foi de 1psi por

minuto durante os dez primeiros minutos passando a 1psi a cada meio minuto, nos dez minutos seguintes. A Figura 3.6 e Figura 3.7 apresentam, respectivamente, detalhes do aparato e do procedimento utilizado para a introdução de dano no sistema.



**Figura 3.6:** Detalhes do aparato utilizado para a introdução de dano no sistema.

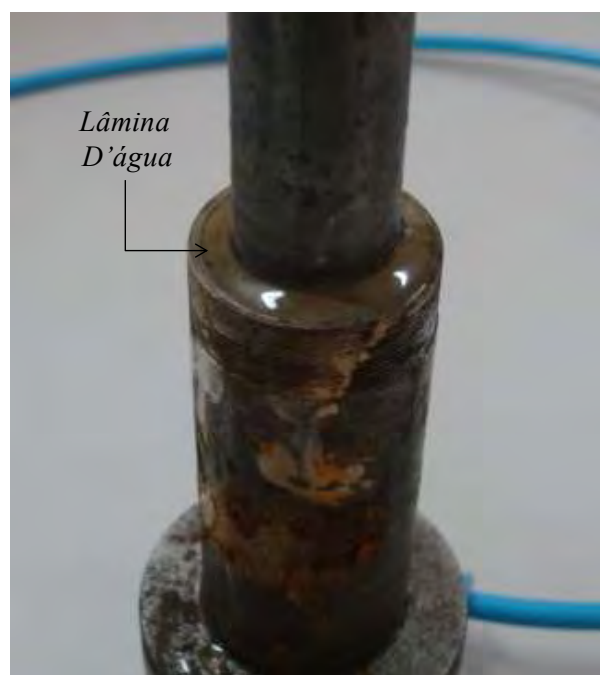


**Figura 3.7:** Detalhe da lâmina d'água utilizada para visualização do vazamento.

### **Propriedades dos sistemas avaliados**

Foram analisados sistemas cujas pastas de cimento constituíram-se das misturas M44 e M44PZ constantes da Tabela 3.5, com idades de 1(um) e (três) dias, sob três diferentes condições de contato. As misturas utilizadas foram confeccionadas segundo procedimento anteriormente descrito no subitem 3.2.1.

A variação na condição de contato dos sistemas foi obtida mediante a aplicação de diferentes tratamentos ao seu tubo interno de maneira a simular condições passíveis de ocorrerem em sistemas desta natureza em poços de petróleo. Deste modo, foram analisados sistemas cujos tubos internos se encontravam nas seguintes condições:

- LS – tubo lavado com detergente, objetivando retirar possíveis resquícios de lubrificantes utilizados para a sua confecção e conservação, e seco (amostra de controle).
- NaCl – tubo lavado com detergente e seco, borrifado com solução de NaCl a 3% , instantes antes da moldagem.

Atenção especial foi destinada ao preenchimento do dispositivo com as pastas de cimento, uma vez que a pequena espessura do anular representou uma dificuldade para esta etapa. Visando aprimorar este procedimento os dispositivos foram preenchidos simultaneamente à etapa de vibração durante um minuto, sendo o sistema depois de preenchido vibrado por mais um minuto. Os sistemas foram então imediatamente envoltos em sacos plásticos e acondicionados em caixas de poliestireno expandido até a idade do ensaio, visando manter temperatura e umidade constantes. É importante salientar que o dispositivo foi concebido de modo a não permitir o vazamento das pastas durante as etapas de preenchimento e vibração, bem como durante o período em que as mesmas encontravam-se ainda muito fluidas.

**Avaliação da região de contato do sistema pasta de cimento-tubo metálico em microescala**

A região de contato, depois de danificada, foi analisada em microescala através de ensaios de microdureza Vickers e análise de imagens por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Para tanto, o tubo interno do sistema foi extraído cuidadosamente com o auxílio de uma haste metálica concebida para este fim utilizando-se uma prensa mecânica operando em regime quase-estático. Mesmo procedimento foi efetuado para proceder a extração do anular de pasta de cimento do tubo externo. A Figura 3.8 apresenta o sistema após a extração do tubo interno e do anular de pasta.

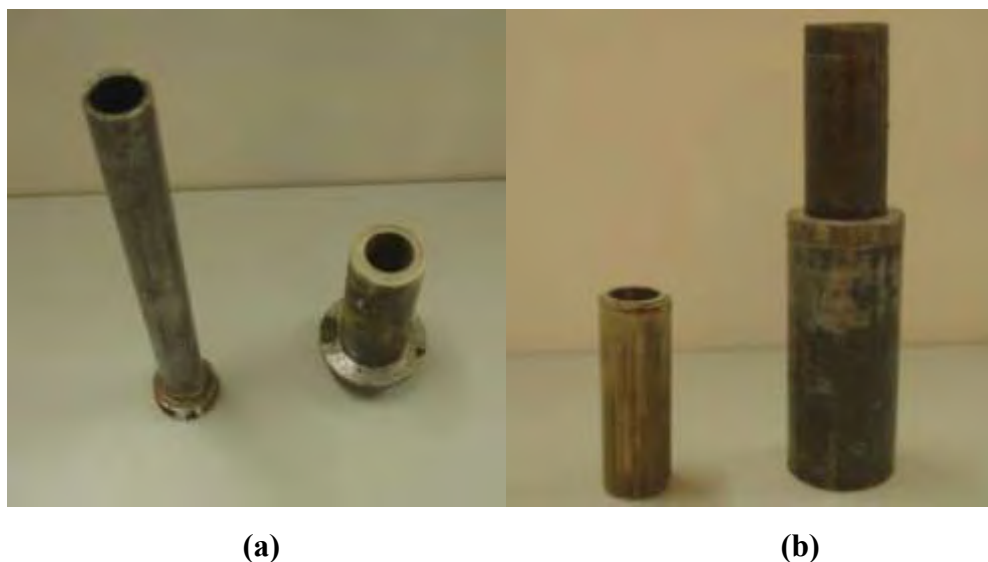


**Figura 3.8: Detalhes do sistema: (a) após a extração do tubo interno e (b) após a extração do anular de pasta de cimento.**

Após a extração do anular de pasta fez-se uso de uma máquina de corte para retirar uma amostra da região central do mesmo, com cerca de 1cm de espessura (Figura 3.9 (a)), a qual foi acondicionada em um recipiente contendo acetona visando estagnar o seu processo de hidratação. A fim de efetuar a caracterização micromecânica e microestrutural deste tipo de amostra, pequenos pedaços das mesmas foram submetidos a um banho ultra-sônico imersos em acetona (para remover impurezas deixadas pelo corte) e embutidos em resina O

processo de lixamento, polimento, limpeza e acondicionamento das amostras seguiu o mesmo procedimento descrito no subitem 3.2.4.



**Figura 3.9:** Amostra para avaliação micromecânica e microestrutural da interface do sistema pasta de cimento- tubo metálico

Os ensaios de microdureza foram efetuados em um microdurômetro da SHIMADZU (modelo HMV 2), utilizando-se uma carga de 10 gramas e tempo de indentação de 15 segundos. Foram efetuadas cerca de 300 indentações por amostra, distribuídas em 30 regiões de 10 indentações cada, ao longo de toda a região de contato interna, conforme malha apresentada no esquema da Figura 3.10.

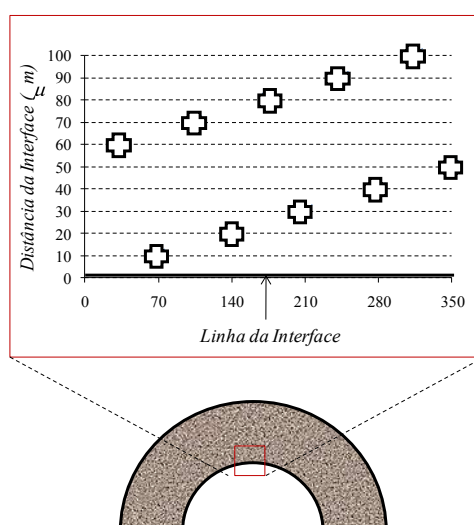


**Figura 3.10:** Esquema da malha de indentação para avaliação da região do contato pasta de cimento- tubo metálico (interface).

### 3.3 Resumo do Programa Experimental

A Tabela 3.6 apresenta um resumo do programa experimental utilizado no presente estudo.

Tabela 3.6: Resumo do Programa Experimental.

|                                | Aspectos Avaliados       | Respostas             | Condição de Contato | Mistura | Idade (dias) |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|---------|--------------|
| Caracterização das Pastas      | Resistência à Compressão | RCM                   |                     |         |              |
|                                |                          | MED                   |                     |         |              |
|                                | Comportamento Dinâmico   | Taxa de Amortecimento |                     | M33     |              |
|                                |                          |                       |                     | M44     |              |
|                                | Absorção                 | Porosidade Total      |                     | M55     | 1            |
|                                |                          |                       |                     | M33PZ   | 3            |
|                                |                          | Índice de Vazios      |                     | M44PZ   | 7            |
|                                |                          |                       |                     | M55PZ   |              |
|                                |                          | Massa Específica      |                     |         |              |
|                                |                          | Absortividade         |                     |         |              |
| Avaliação da Região do Contato | Micromecânica            | Microdureza Vickers   |                     | M33     |              |
|                                |                          |                       |                     | M44     | 1            |
|                                | Microestrutura           | Imagens por MEV       |                     | M33PZ   | 3            |
|                                |                          |                       |                     | M44PZ   | 7            |
|                                |                          |                       | LS                  | M44     |              |
|                                |                          |                       | NaCl                | M44PZ   | 3            |

### **3.4 Justificativa das Variáveis Consideradas no Programa Experimental**

A seguir são destacadas algumas justificativas para a escolha das variáveis adotadas neste estudo

#### **3.4.1 Pequenas Idades: 1 (um), 3 (três) e 7 (sete) dias**

1. Os poços de petróleo são postos em operação com apenas oito horas após o processo de cimentação
2. Ausência de estudos acerca das características físicas e mecânicas de pastas de cimento, principalmente contendo pozolana, com tão pequenas idades, especialmente no contato com superfícies metálicas

#### **3.4.2 Utilização da Pozolana de Resíduos de Cerâmica Vermelha Moídos (20% de substituição ao cimento Portland )**

1. Esta pozolana é estabelecida por ter propriedades pozolânicas que aumentam com sua finura
2. Equivalência de propriedades mecânicas de argamassas e concretos com este teor de substituição com as argamassas e concretos sem pozolana
3. Não há evidências de estudos do efeito desta pozolana nas propriedades de pastas de cimento Portland hidratadas em tão pequenas idades
4. A pozolana tem atividade química para aumentar a capacidade de combinar íons cloreto, com potencial de contribuir positivamente com relação ao fenômeno da corrosão.

5. Ausência de estudos acerca do efeito desta pozolana com relação ao contato pasta/superfície metálica, explorando seu potencial para a fabricação de cimentos para poços de petróleo

### **3.4.3 Relação Água/Aglomerante ( $a/a$ ): 0,33, 0,44 e 0,55**

1. Lei de Abrams estabelece que a resistência mecânica é função inversa da relação água/cimento ( $a/c$ ) que, por sua vez, é função da relação água/aglomerante ( $a/a$ ): ( $a/c = f(a/a)$ ).
2. Estudos indicam que o efeito pozolânico do resíduo de cerâmica vermelha pode prevalecer sobre o aumento da relação água/cimento, criando novos parâmetros para a Lei de Abrams
3. Ausência de estudos de como a presença do resíduo cerâmico altera as propriedades físicas e mecânicas de pastas de cimento Portland em pequenas idades levando-se em consideração as variações das relações  $a/a$  e  $a/c$ .
4. Embora a relação  $a/a$  mais comum em pastas de cimento para poços de petróleo seja 0,44, há ausência de estudos que avaliem o papel de tal relação nas características do contato pasta/superfície metálica, especialmente pela variabilidade desta relação que possa ser gerada durante o processo de cimentação dos poços

## ***Capítulo 4 – Caracterização Mecânica e Física de Pastas de Cimento Contendo Pozolana em Pequenas Idades***

---

### **4.1 Apresentação dos Resultados**

#### **4.1.1 Resistência à Compressão**

A Tabela 4.1 apresenta a variação da resistência à compressão axial com a idade e a relação água/aglomerante ( $a/a$ ) de pastas de cimento Portland hidratadas com e sem pozolana.

**Tabela 4.1: Variação da Resistência à Compressão com a idade e a relação água/aglomerante de pastas de cimento Portland com e sem pozolana.**

| <b>Idade<br/>(dias)</b> | <b>Resistência à Compressão (MPa)</b> |              |            |              |            |              |
|-------------------------|---------------------------------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|
|                         | <b>M33</b>                            | <b>M33PZ</b> | <b>M44</b> | <b>M44PZ</b> | <b>M55</b> | <b>M55PZ</b> |
| <b>1</b>                | 28,13                                 | 24,80        | 19,92      | 15,16        | 14,02      | 9,00         |
| <b>3</b>                | 32,81                                 | 29,20        | 20,12      | 20,12        | 17,50      | 11,21        |
| <b>7</b>                | 38,77                                 | 35,62        | 27,93      | 28,91        | 19,92      | 17,19        |

A Figura 4.1 permite uma melhor visualização do efeito dos parâmetros considerados nos valores de resistência das misturas. Observa-se que, de uma maneira geral, o aumento da relação  $a/a$  ocasionou uma redução na

resistência, independentemente da idade, tanto para as misturas contendo pozolana quanto para aquelas sem substituição.

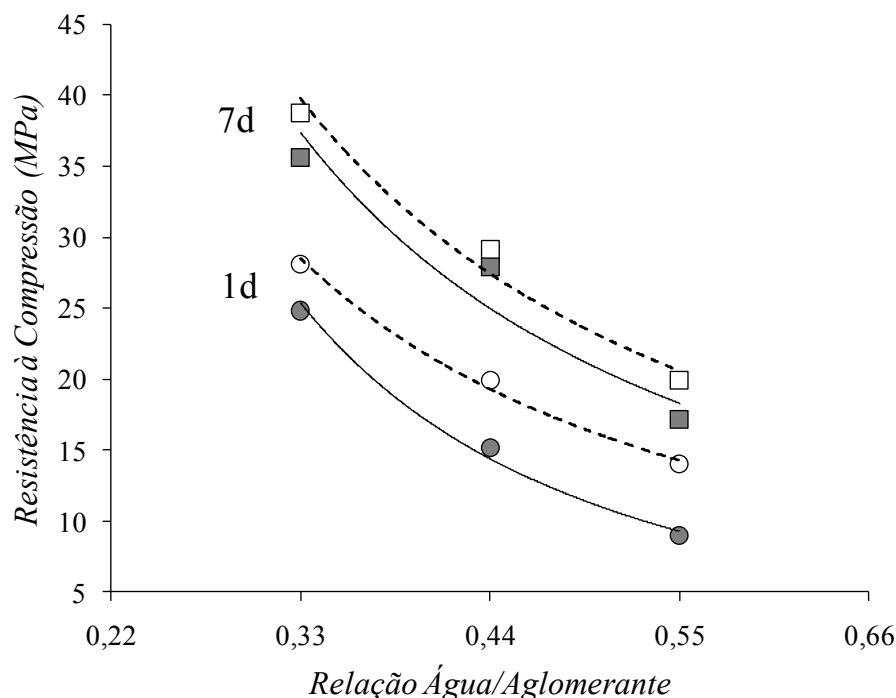


**Figura 4.1:** Influência da variação da relação  $a/a$  e da idade na resistência à compressão de pastas de cimento Portland hidratadas com pozolana (símbolos fechados) e sem pozolana (símbolos abertos).

Uma análise estatística multivariada foi efetuada para avaliar o efeito dos parâmetros estudados: (i) variação da relação  $a/a$ , (ii) variação da idade e (iii) presença da pozolana, na resistência à compressão (RC) das pastas de cimento Portland consideradas.

O modelo estatístico que melhor representou a resposta em estudo, considerando todas as variáveis, pode ser representado pela equação 4.1.

$$RC(MPa) = \underset{\pm 0,6}{51,5} - \underset{\pm 0,2}{6,6} \cdot aa + \underset{\pm 0,1}{0,5} \cdot idade - \underset{\pm 0,3}{2,1} \cdot poz \quad (4.1)$$

$$r^2 = 0,97; F = 254,4$$

Nota-se que os parâmetros determinantes para a resposta obedecem às tendências assinaladas pelo gráfico da Figura 4.1: (i) redução com o aumento da relação  $a/a$  e com a presença da pozolana; (ii) ganho com o aumento da idade.

Embora a presença da pozolana, mesmo em quantidade considerada (20% de substituição) e pequenas idades, promova uma redução da resistência quando considerada isoladamente, o modelo indica que este efeito torna-se mais pronunciado para maiores relações  $a/a$ .

No entanto, os dados sugerem que os efeitos filler e pozolânico mesmo em pequenas idades predominaram sobre o efeito da diluição do material cimentício, que foi de 20%. Isto pode ser constatado através do fator de redução associado à presença de pozolana, na equação 4.1, ter sido de apenas 2,1.

A Figura 4.2 permite uma melhor compreensão deste fenômeno. Nela observa-se a variação da resistência a compressão com a variação da relação água/cimento ( $a/c$ ) e com a idade para as pastas de cimento analisadas.

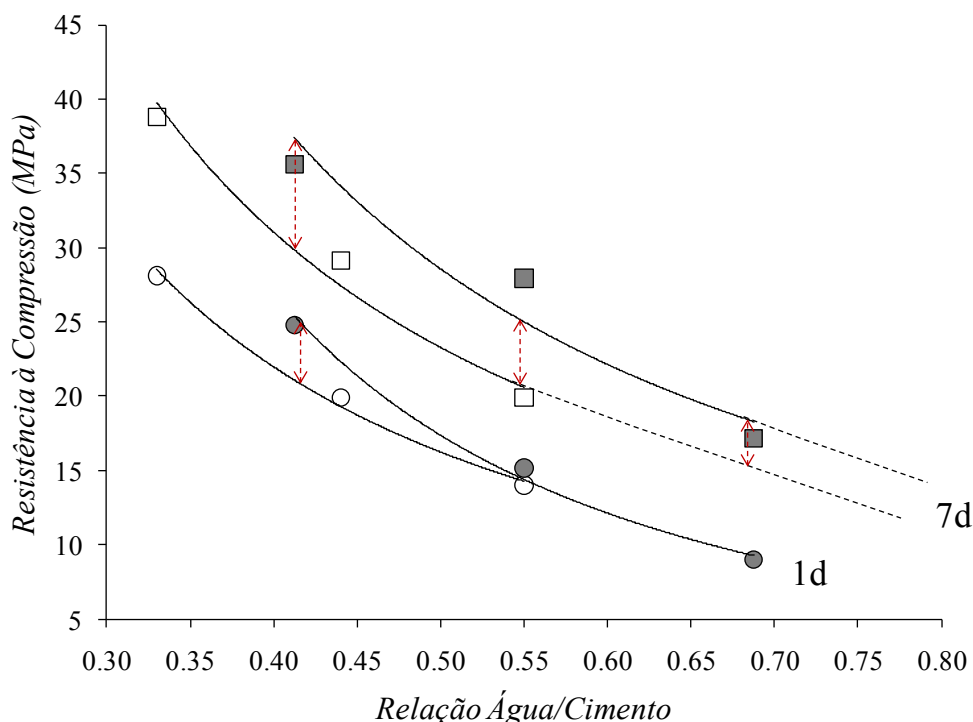


**Figura 4.2:** Influência da variação da relação  $a/c$  e da idade na resistência à compressão de pastas de cimento Portland hidratadas com pozolana (símbolos fechados) e sem pozolana (símbolos abertos).

É possível observar que, embora a presença da pozolana tenha gerado valores de resistência à compressão ligeiramente menores do que as amostras sem pozolana, o efeito da reação pozolânica é evidenciado pelo fato de que maiores resistências são observadas para os mesmos fatores de água/cimento, como demonstra a Figura 4.2.

#### 4.1.2 Porosidade Total, Índice de Vazios e Massa Específica.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos para a variação com a idade, da porosidade total, índice de vazios e massa específica no estado saturado, de pastas de cimento com diferentes relações água/aglomerante ( $a/a$ ). A Tabela 4.3 apresenta os mesmos resultados relativos a pastas de cimento contendo 20% de pozolana em substituição (em massa) ao cimento. Os coeficientes de variação especificados na referida tabela foram determinados considerando-se 95% de confiabilidade.

**Tabela 4.2: Variação da porosidade total, índice de vazios e massa específica com a idade e a relação água/aglomerante de pastas de cimento Portland.**

| Mistura    | Idade (dias) | Porosidade Total (%) | Índice de Vazios (%) | Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> ) |
|------------|--------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------|
| <b>M33</b> | <b>1</b>     | 20,3 ± 0,1           | 35,1 ± 0,0           | 2,05 ± 0,01                           |
|            | <b>3</b>     | 20,2 ± 0,0           | 34,8 ± 0,1           | 2,05 ± 0,01                           |
|            | <b>7</b>     | 20,7 ± 0,2           | 35,4 ± 0,3           | 2,06 ± 0,01                           |
| <b>M44</b> | <b>1</b>     | 28,4 ± 0,2           | 42,8 ± 0,3           | 1,87 ± 0,01                           |
|            | <b>3</b>     | 27,7 ± 0,2           | 42,0 ± 0,3           | 1,87 ± 0,01                           |
|            | <b>7</b>     | 29,3 ± 0,2           | 43,5 ± 0,2           | 1,88 ± 0,01                           |
| <b>M55</b> | <b>1</b>     | 36,3 ± 0,2           | 48,7 ± 0,0           | 1,74 ± 0,03                           |
|            | <b>3</b>     | 35,3 ± 0,2           | 47,5 ± 0,2           | 1,71 ± 0,03                           |
|            | <b>7</b>     | 37,1 ± 0,3           | 49,2 ± 0,3           | 1,75 ± 0,03                           |

**Tabela 4.3: Variação da porosidade total, índice de vazios e massa específica com a idade e a relação água/aglomerante de pastas de cimento Portland contendo pozolana.**

| <b>Mistura</b> | <b>Idade (dias)</b> | <b>Porosidade Total (%)</b> | <b>Índice de Vazios (%)</b> | <b>Massa Específica (g/cm<sup>3</sup>)</b> |
|----------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|
| <b>M33PZ</b>   | <b>1</b>            | 21,8 ± 0,2                  | 36,7 ± 0,2                  | 1,99 ± 0,03                                |
|                | <b>3</b>            | 21,2 ± 0,1                  | 35,7 ± 0,1                  | 2,00 ± 0,03                                |
|                | <b>7</b>            | 20,8 ± 0,2                  | 35,0 ± 0,2                  | 2,01 ± 0,01                                |
| <b>M44PZ</b>   | <b>1</b>            | 31,0 ± 0,5                  | 45,0 ± 0,5                  | 1,85 ± 0,01                                |
|                | <b>3</b>            | 30,4 ± 0,4                  | 42,6 ± 3,8                  | 1,82 ± 0,01                                |
|                | <b>7</b>            | 30,0 ± 0,7                  | 44,1 ± 0,7                  | 1,85 ± 0,01                                |
| <b>M55PZ</b>   | <b>1</b>            | 39,9 ± 0,3                  | 51,1 ± 0,2                  | 1,73 ± 0,01                                |
|                | <b>3</b>            | 39,4 ± 0,1                  | 50,2 ± 0,1                  | 1,75 ± 0,00                                |
|                | <b>7</b>            | 39,0 ± 1,1                  | 50,4 ± 0,8                  | 1,75 ± 0,01                                |

Com relação à massa específica, pode-se verificar que, tanto para as pastas contendo apenas cimento quanto para aquelas contendo pozolana, não houve variação significativa nos valores apresentados com a variação da idade. Diferenças significativas também não foram observadas quando comparadas misturas dotadas de mesma relação *a/a* com e sem a presença da pozolana (ex: M33 e M33PZ), independentemente da idade. No entanto, os aumentos na relação *a/a* provocaram reduções nos valores de massa específica de cerca de 8 % para as misturas sem pozolana e entre 4% e 8% para aquelas com substituição.

A Figura 4.3 permite uma melhor visualização dos efeitos relativos a variação da relação *a/a*, da idade e à presença da pozolana na porosidade total das pastas de cimento consideradas. Assim como observado para massa específica, também não foram verificadas diferenças significativas da porosidade total com a idade tanto para ambas as classes de mistura: com e sem pozolana.

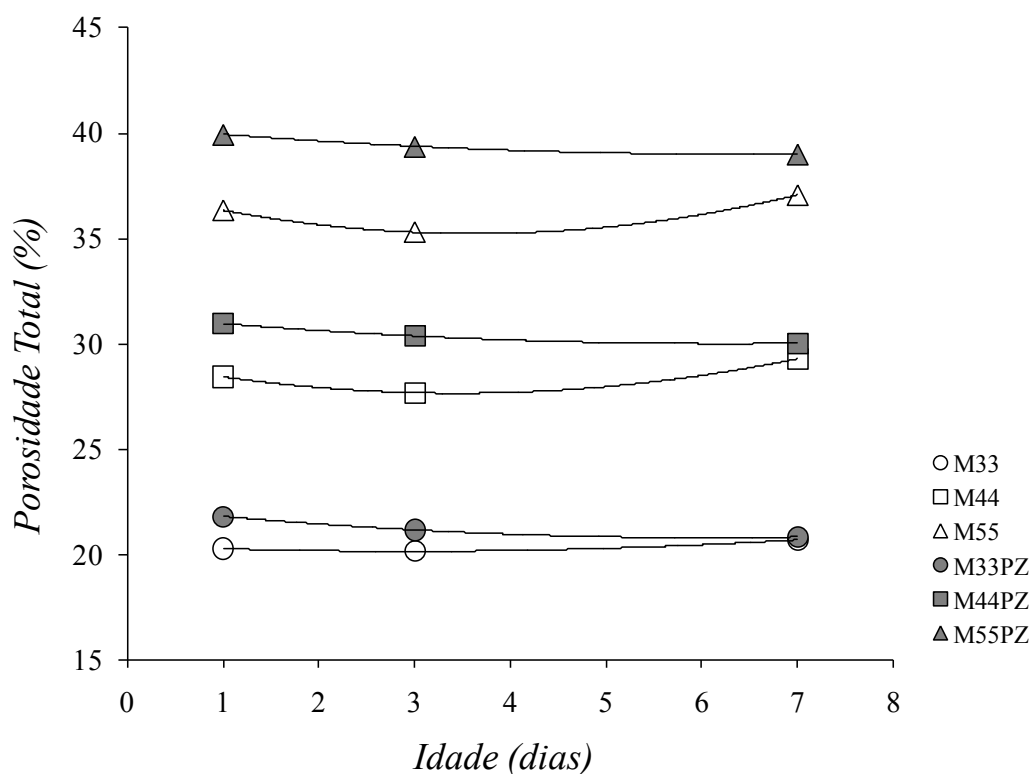


**Figura 4.3:** Influência da relação  $a/a$  e da presença de pozolana na porosidade total de pastas de cimento Portland hidratadas.

Pode ser visto que o aumento da relação  $a/a$  implicou em um aumento da porosidade total tanto para as misturas com pozolana quanto para aquelas sem substituição. No entanto, o efeito da presença da pozolana no aumento desta porosidade se torna mais acentuado quanto maior a relação  $a/a$  considerado.

O índice de vazios das misturas em estudo apresentou tendências semelhantes às observadas para a porosidade total no tocante a sua variação com a variação da idade, relação  $a/a$  e presença da pozolana.

Uma análise estatística multivariada foi efetuada para avaliar o efeito da variação dos parâmetros considerados (idade, relação  $a/a$  ( $a.a$ ) e presença da pozolana ( $poz$ )) na massa específica e na porosidade total das pastas de cimento.

Com respeito à massa específica ( $M_{esp}$ ) o modelo estatístico que melhor representou sua relação com as variáveis consideradas pode ser representado pela equação 4.2.

$$Mesp(g/cm^3) = 2,4 \pm 0,0 - 0,3 \pm 0,0 aa + 0,001 \pm 0,0 idade - 0,1 \pm 0,0 poz + 0,1 \pm 0,0 (aa.pz) \quad (4.2)$$

$$r^2 = 0,98; F = 93,5$$

Nota-se que os fatores que atuam negativamente nesta propriedade são a relação  $a/a$  e a presença da pozolana, este último em menor magnitude. Porém, o efeito combinado entre estes fatores aumenta a massa específica, evidenciando o papel predominante da cinética da reação pozolânica, proporcionada pela sua hidratação, sobre a diluição do cimento Portland promovida pela substituição.

Analizando-se, por sua vez, a porosidade total ( $Pt$ ) das amostras em questão o modelo estatístico que melhor representou a relação desta resposta com reação às variáveis consideradas, pode ser representado pela equação 4.3.

$$Pt(\%) = -1,6 \pm 0,5 + 0,73 \pm 0,1 aa - 0,001 \pm 0,0 idade + 0,8 \pm 0,5 poz + 0,3 \pm 0,1 (aa.pz) - 0,1 \pm 0,0 (idade.pz) \quad \dots(4.3)$$

$$r^2 = 0,00; F = 0,047,1$$

No tocante ao papel da reação pozolânica, tanto a presença da pozolana quanto sua interação com a idade também confirmam o efeito negativo desta reação na porosidade total, embora as evidências da literatura sugiram uma atuação mais importante desta reação na redução da interconectividade entre os poros capilares dos compósitos cimentícios contendo esta adição, resultando em uma acentuada redução de sua absorção capilar.

### 4.1.3 Absorção Capilar

As Figura 4.1 a Figura 4.9 apresentam as curvas médias do ganho acumulativo de água por área, em função da raiz quadrada do tempo, para as pastas de cimento estudadas. Em todas as figuras observa-se, para todas as misturas utilizadas, a ocorrência de dois estágios distintos de absorção,

caracterizados pelas diferentes declividades das retas relativas a cada uma das misturas.

O primeiro estágio (A) caracteriza-se pelo período de absorção. Neste estágio o fluxo de água acontece nos vazios aprisionados (gerados durante a moldagem) e capilares maiores. No segundo estágio (B), denominado período de saturação, o fluxo de água ocorre nos poros capilares menores. Portanto, uma mesma mistura analisada poderá ter taxas de absorção (absortividades - determinadas pelas declividades das retas) distintas para a fase de absorção e saturação, sendo a segunda bem menor que a primeira (Gonçalves, 2005).

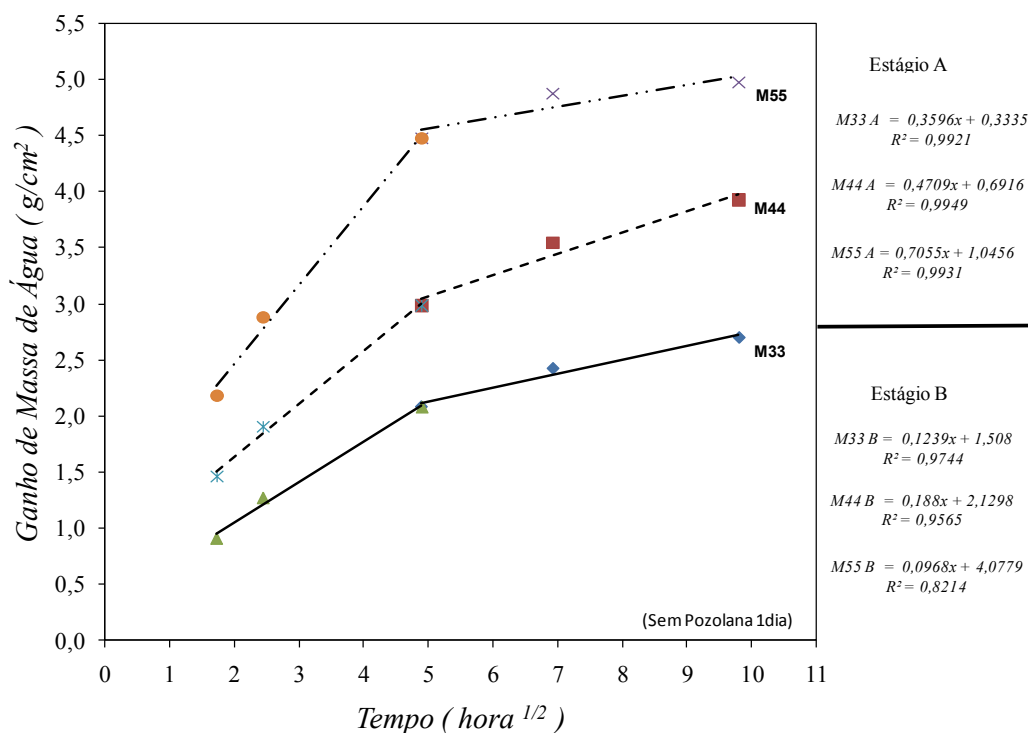


**Figura 4.4:** Influência da variação da relação a/a no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland com 1(um) dia de idade.

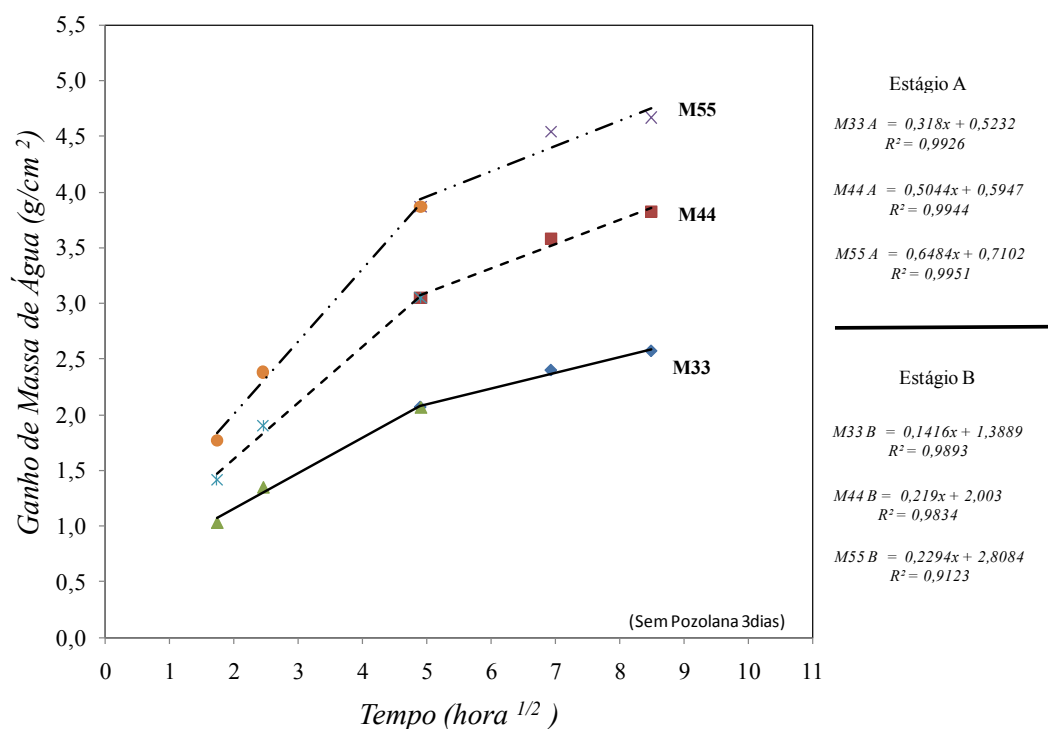


**Figura 4.5:** Influência da variação da relação a/a no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland com 3(três) dias de idade.

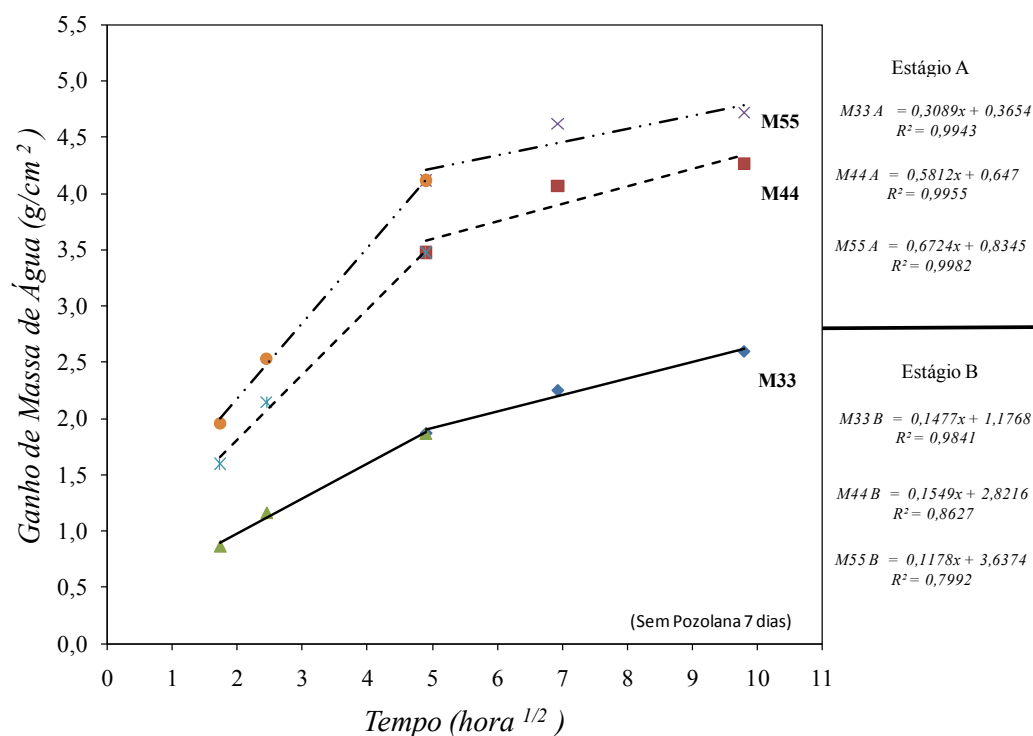


**Figura 4.6:** Influência da variação da relação a/a no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland com 7(sete) dias de idade.

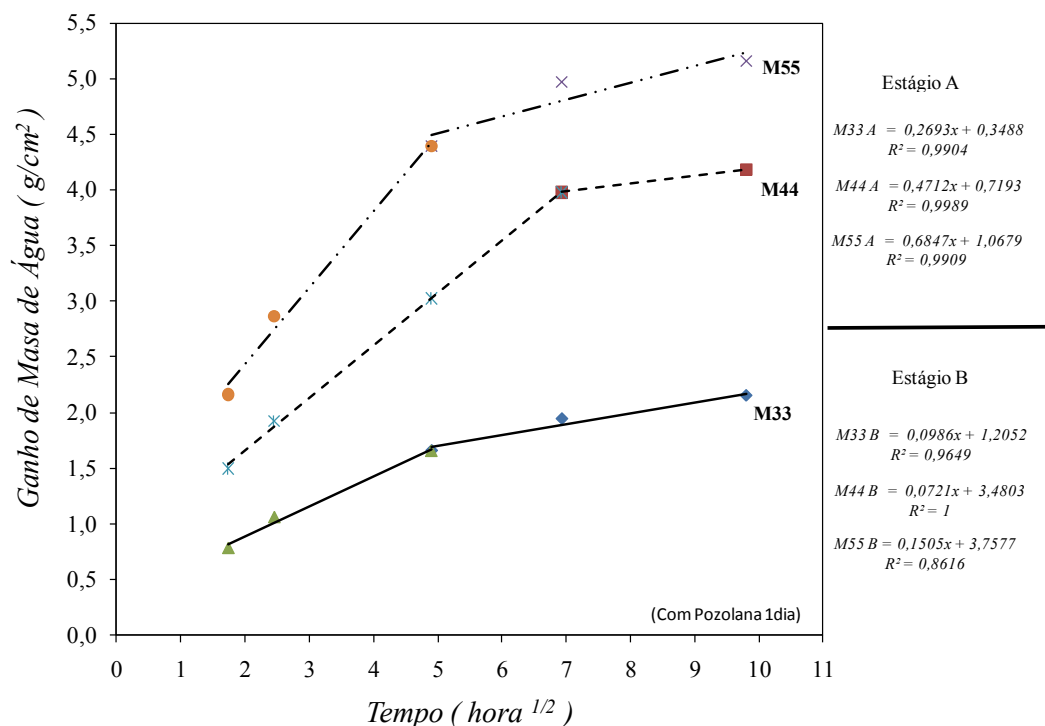


**Figura 4.7:** Influência da variação da relação a/a no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland contendo pozolana com 1(um) dia de idade.

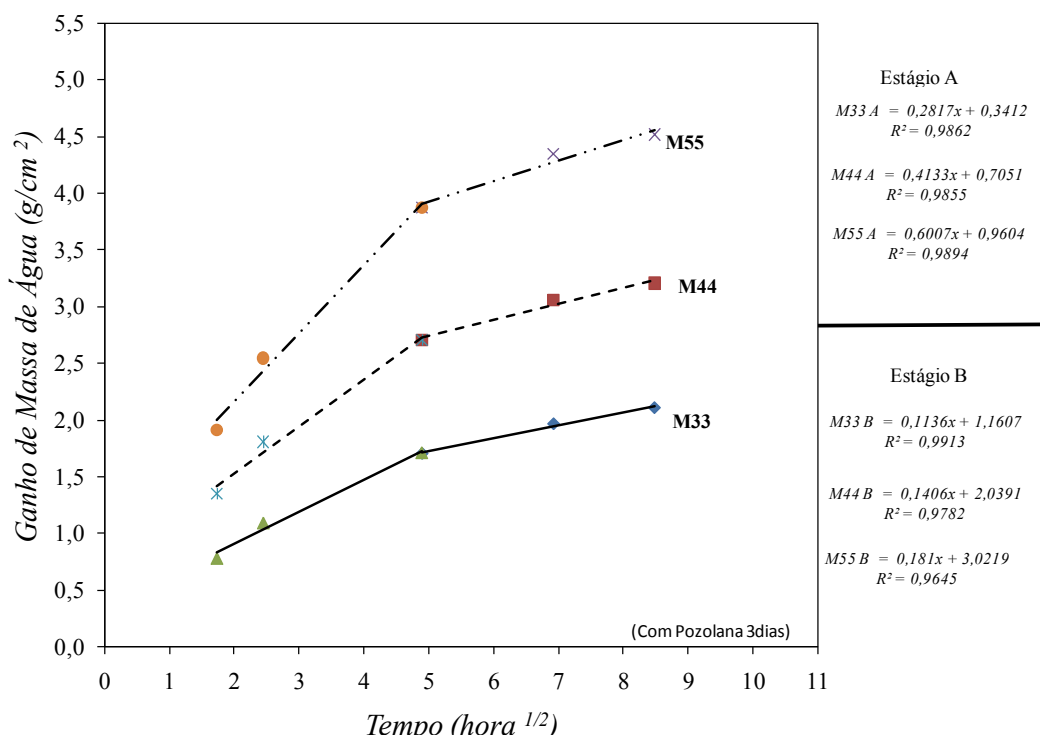


**Figura 4.8:** Influência da variação da relação a/a no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland contendo pozolana com 3(três) dias de idade.

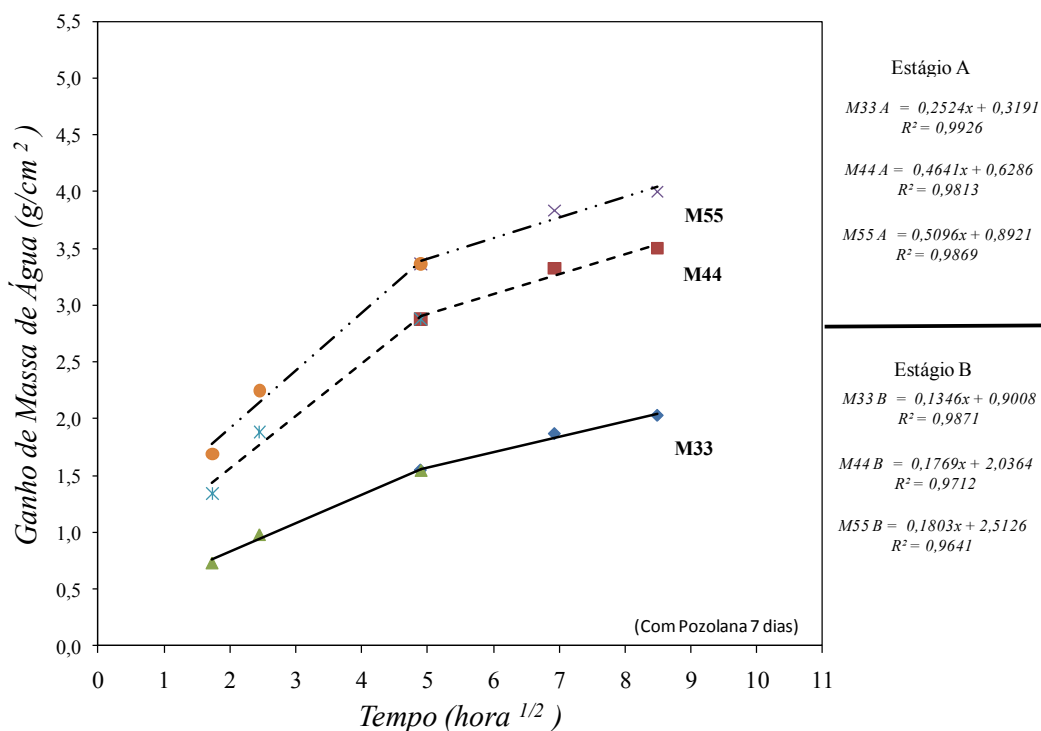


**Figura 4.9:** Influência da variação da relação  $a/a$  no ganho acumulativo de massa de água, em função da raiz quadrada do tempo, de pastas de cimento Portland contendo pozolana com 7(sete) dias de idade.

A Tabela 4.4 apresenta a variação dos valores de absorvidade com a idade e a relação  $a/a$ , utilizando a regressão linear pelo método dos mínimos quadrados, obtidos para pastas de cimento com e sem pozolana.

**Tabela 4.4:** Variação da absorvidade com a idade e a relação  $a/a$  de pastas de cimento com e sem pozolana.

| Absorvidade<br>(g/cm <sup>2</sup> .h <sup>1/2</sup> ) | Idade<br>(dias) | Mistura |       |      |       |      |       |
|-------------------------------------------------------|-----------------|---------|-------|------|-------|------|-------|
|                                                       |                 | M33     | M33PZ | M44  | M44PZ | M55  | M55PZ |
| <b>Estágio A</b>                                      | <b>1</b>        | 0,36    | 0,27  | 0,47 | 0,47  | 0,71 | 0,68  |
|                                                       | <b>3</b>        | 0,32    | 0,28  | 0,50 | 0,41  | 0,65 | 0,60  |
|                                                       | <b>7</b>        | 0,31    | 0,25  | 0,58 | 0,46  | 0,67 | 0,51  |
| <b>Estágio B</b>                                      | <b>1</b>        | 0,12    | 0,10  | 0,19 | 0,07  | 0,10 | 0,15  |
|                                                       | <b>3</b>        | 0,14    | 0,14  | 0,22 | 0,14  | 0,23 | 0,18  |
|                                                       | <b>7</b>        | 0,14    | 0,13  | 0,15 | 0,18  | 0,12 | 0,18  |

Os efeitos relativos à variação da relação  $a/a$  e à presença da pozolana na absortividade no estágio A das misturas consideradas, com um, três e sete dias de idade, podem ser melhor visualizados nas figuras Figura 4.10, Figura 4.11 e Figura 4.12, respectivamente. Independente da presença ou não da pozolana, o aumento da relação  $a/a$  aumentou significativamente a absorção capilar de água. Também pode ser observado em relação a esta propriedade que os valores de absorção capilar das pastas contendo pozolana aproximaram-se dos valores observados para as pastas de controle para menores relações  $a/a$  em todas as idades. Para maiores relações  $a/a$ , o efeito da presença da pozolana é mais acentuado na redução da absortividade, principalmente com o aumento da idade.

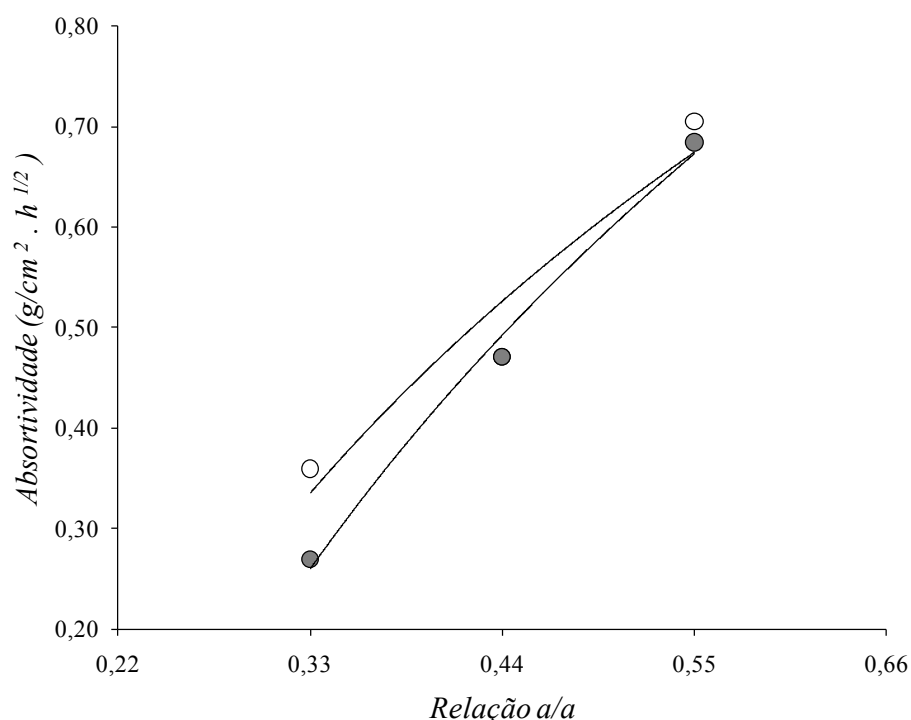


**Figura 4.10:** Influência da variação da relação água/aglomerante e da presença da pozolana (símbolos fechados) na absortividade no estágio A de pastas de cimento Portland com 1(um) dia de idade.

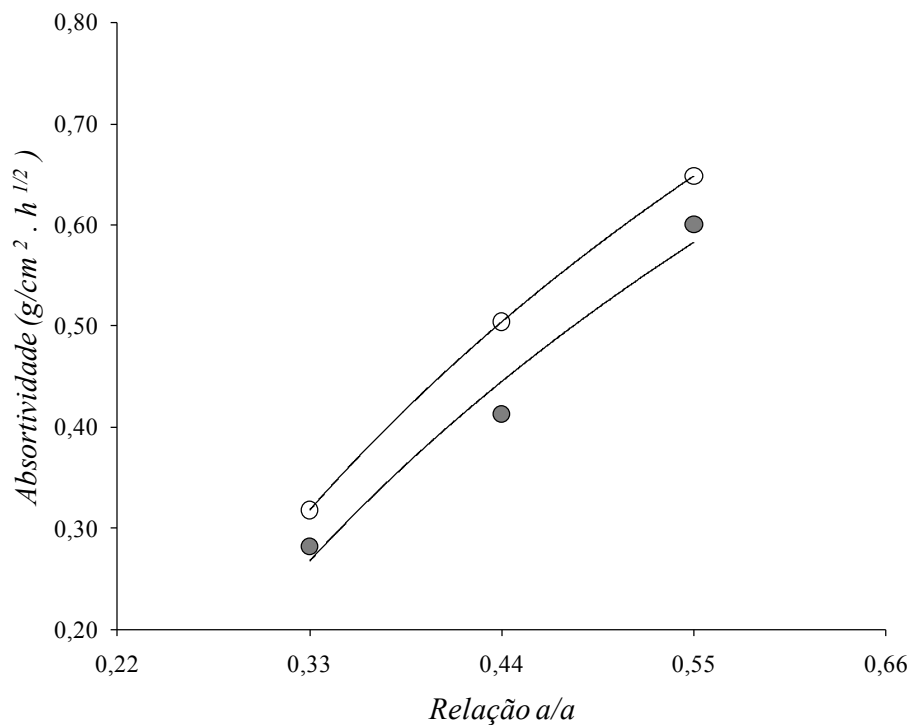


**Figura 4.11:** Influência da variação da relação água/aglomerante e da presença da pozolana (símbolos fechados) na absortividade no estágio A de pastas de cimento Portland com 3(três) dias de idade.

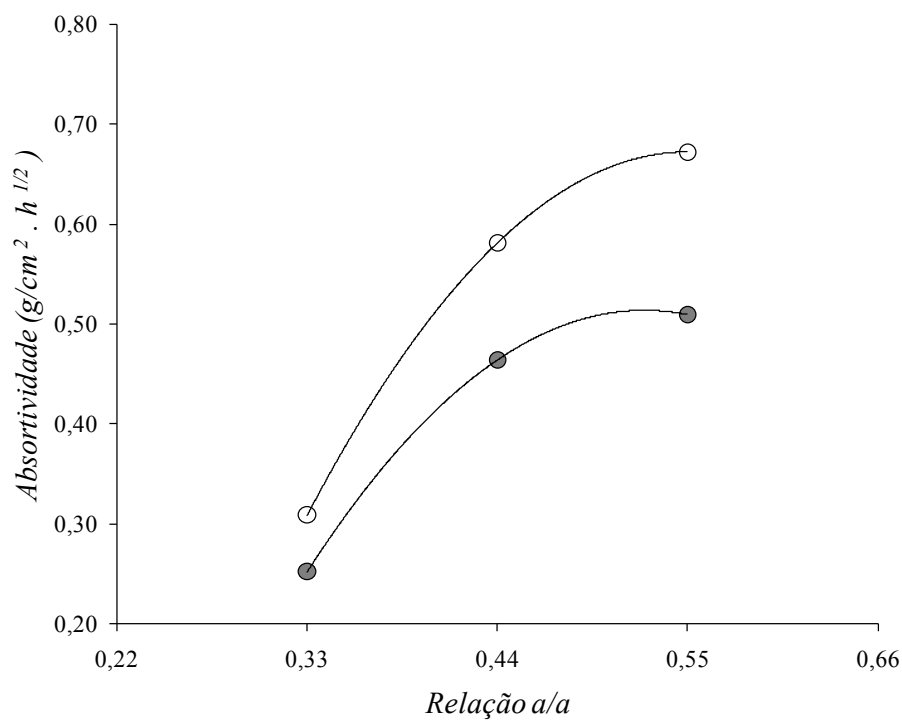


**Figura 4.12:** Influência da variação da relação água/aglomerante e da presença da pozolana (símbolos fechados) na absortividade no estágio A de pastas de cimento Portland com 7(sete) dias de idade.

Uma análise estatística multivariada foi efetuada para melhor se avaliar os efeitos dos parâmetros considerados (relação *a/a* (*aa*), idade e presença da pozolana (*poz*)) na absorvidade no estágio A (*ABSA*) destas misturas. A equação 4.4 representa o melhor modelo estatístico obtido pela referida análise

$$ABSA(g/cm^2.h^{1/2}) = -1,2 \pm 1,0 + 5,5 \pm 1,1 aa - 1,01 \pm 1,0 idade - 1,03 \pm 1,0 poz \quad (4.4)$$

$$r^2 = 0,93; F = 34,0$$

O modelo representado pela equação 4.4 apresenta a significância estatística acerca do efeito da reação pozolânica na promoção da redução da capilaridade, conforme previsto na seção 4.1.2, com um grau de confiabilidade de 99,6%.

#### 4.1.4 Frequência de Ressonância, Módulo de Elasticidade Dinâmico e Taxa de Amortecimento.

A Tabela 4.5 apresenta a variação da frequência de ressonância (FR), módulo de elasticidade dinâmico (MED) e taxa de amortecimento (TA) com a variação da relação *a/a* e da idade de pastas de cimento Portland hidratadas com e sem pozolana. Uma melhor visualização dos efeitos dos parâmetros considerados nas respostas pode ser observada nas Figura 4.13 a Figura 4.15.

O aumento da frequência de ressonância com o tempo evidencia o aumento da rigidez axial das pastas hidratadas, que está relacionado com o módulo de elasticidade do material. Mais uma vez, observa-se que a presença da pozolana promove uma equivalência desta propriedade para menores relações *a/a* em todas as idades estudadas, equivalência esta reduzida com o aumento da relação *a/a*. Com o aumento da relação *a/a* pode-se observar um efeito negativo da presença da pozolana na redução da frequência de ressonância das misturas contendo esta substituição. Tendências semelhantes podem ser observadas para o módulo de elasticidade dinâmico das misturas consideradas.

**Tabela 4.5: Variação da frequência de ressonância (FR), módulo de elasticidade dinâmico (MED) e taxa de amortecimento (TA) com a variação da relação  $a/a$  e da idade de pastas de cimento Portland com e sem pozolana.**

|                     | Idade<br>(dias) | Mistura |       |       |       |       |       |
|---------------------|-----------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                     |                 | M33     | M33PZ | M44   | M44PZ | M55   | M55PZ |
| <b>FR</b><br>(kHz)  | <b>1</b>        | 9,44    | 9,27  | 7,91  | 7,59  | 7,36  | 6,90  |
|                     | <b>3</b>        | 9,71    | 9,74  | 8,73  | 8,40  | 8,03  | 7,37  |
|                     | <b>7</b>        | 10,14   | 9,99  | 9,03  | 8,89  | 8,49  | 7,92  |
| <b>MED</b><br>(GPa) | <b>1</b>        | 18,73   | 17,55 | 12,00 | 10,92 | 9,67  | 8,46  |
|                     | <b>3</b>        | 19,75   | 19,41 | 14,58 | 13,18 | 11,30 | 9,72  |
|                     | <b>7</b>        | 21,71   | 20,54 | 15,70 | 14,98 | 12,90 | 11,22 |
| <b>TA</b><br>(%)    | <b>1</b>        | 1,06    | 1,07  | 1,48  | 1,52  | 1,49  | 1,66  |
|                     | <b>3</b>        | 1,04    | 1,01  | 1,18  | 1,30  | 1,61  | 1,44  |
|                     | <b>7</b>        | 0,86    | 0,82  | 1,01  | 0,98  | 1,30  | 1,22  |

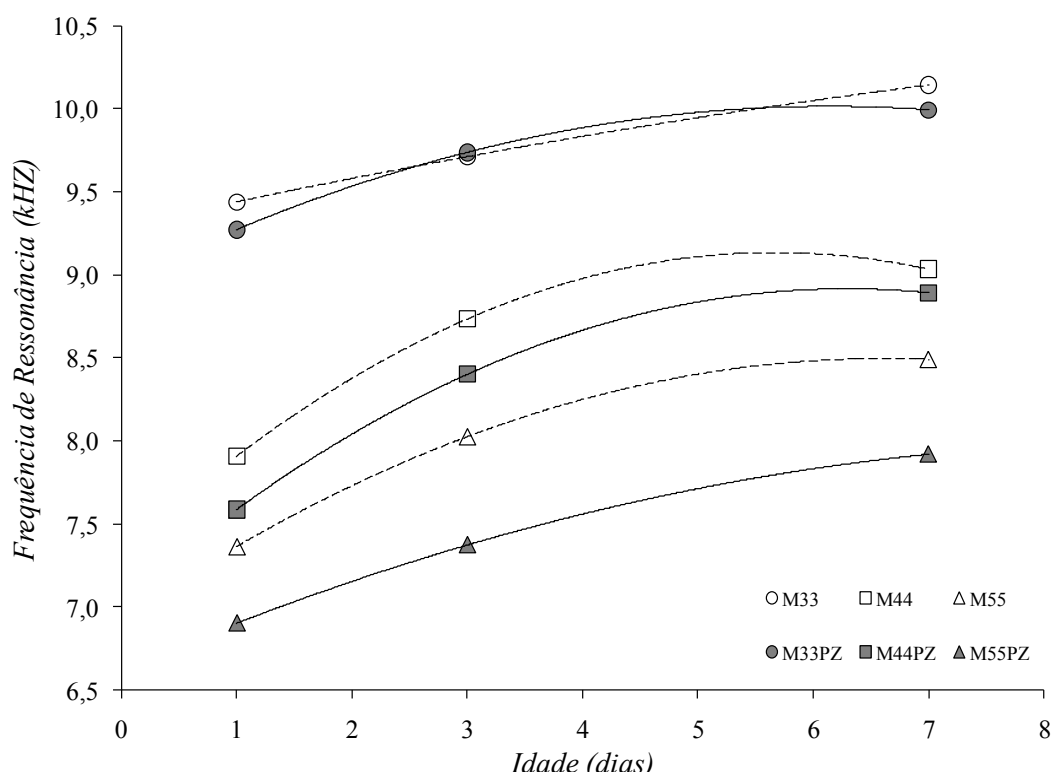


**Figura 4.13: Influência da variação da relação  $a/a$  e da idade na frequência de ressonância de pastas de cimento Portland com e sem pozolana.**

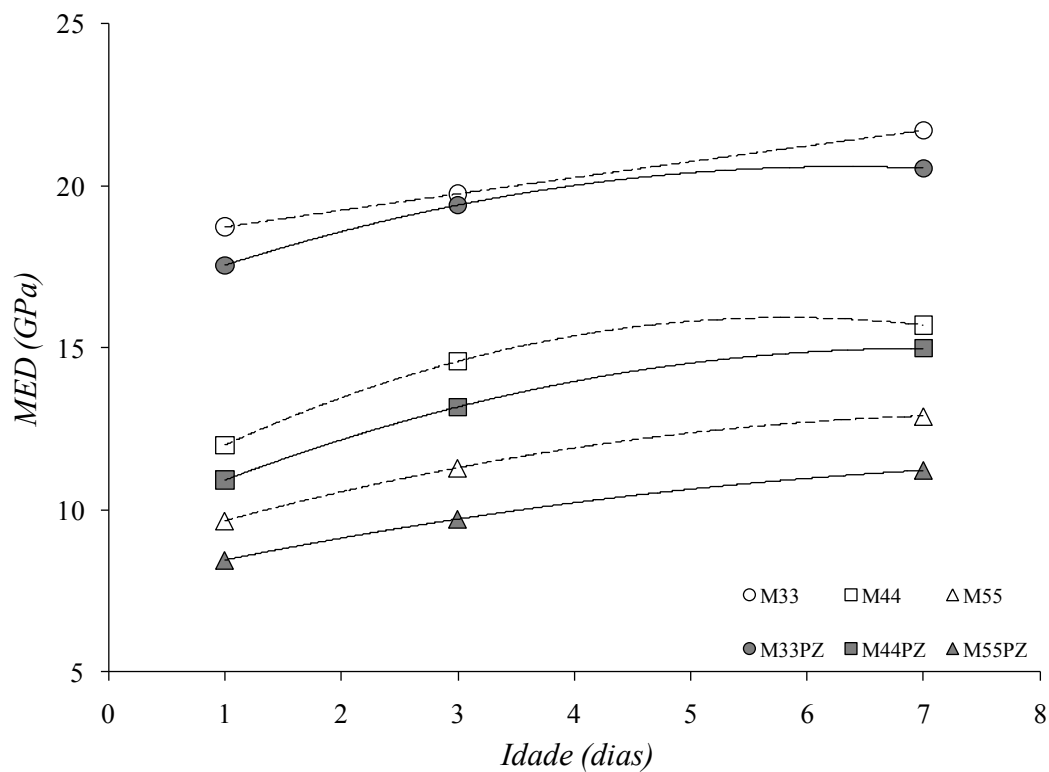


Figura 4.14: Influência da variação da relação  $a/a$  e da idade no módulo de elasticidade dinâmico de pastas de cimento Portland com e sem pozolana.

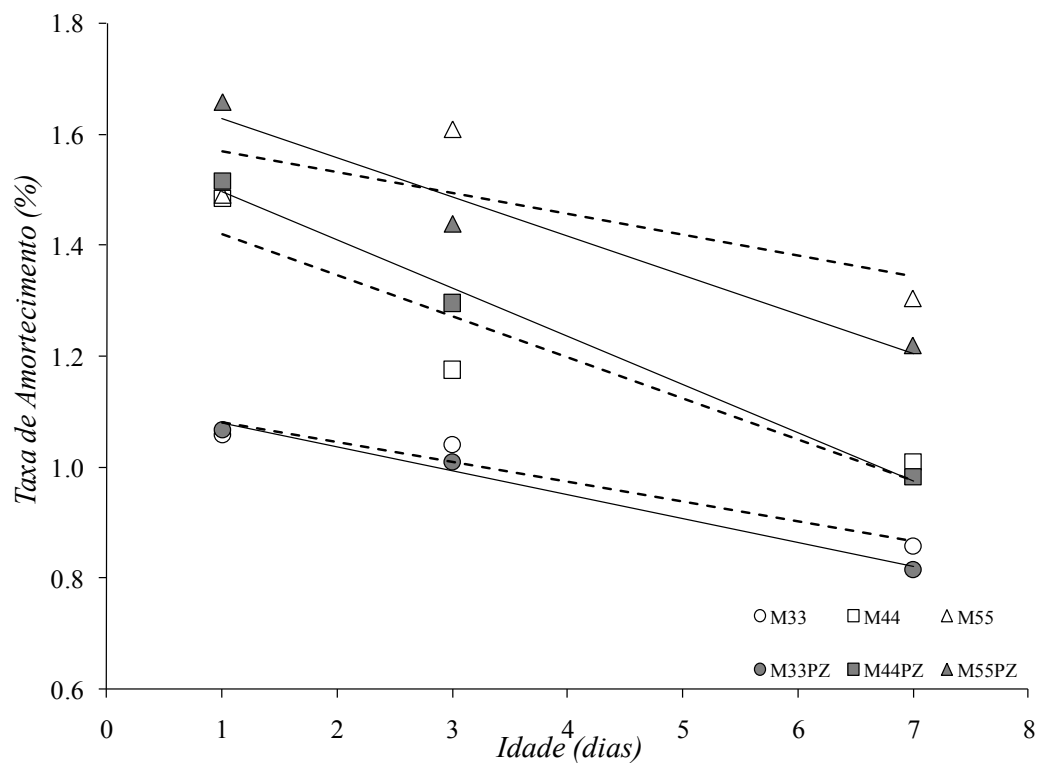


Figura 4.15: Influência da variação da relação  $a/a$  e da idade na taxa de amortecimento de pastas de cimento Portland hidratadas com e sem pozolana.

Com relação à taxa de amortecimento verifica-se que a presença da pozolana não acarretou em uma variação significativa nos valores observados em relação às amostras de controle (sem pozolana) para todas as idades e relações *a/a* consideradas. No entanto, observa-se nas amostras contendo pozolana uma redução mais acentuada desta taxa de amortecimento com o aumento da idade, evidenciada pelas maiores declividades das retas referentes a estas misturas quando comparadas as amostras de controle para todas as relações *a/a* consideradas. Esta observação pode ser um indicativo de que a pozolana pode estar promovendo uma maior homogeneidade das pastas hidratadas contendo esta adição.

Assim como para as demais respostas analisadas durante este trabalho, uma análise estatística multivariada buscou avaliar o efeito da variação dos parâmetros considerados (relação *a/a* (*aa*), idade e presença da pozolana (*poz*)) na frequência de ressonância (*FR*), módulo de elasticidade dinâmico (*MED*) e taxa de amortecimento (*TA*) das misturas em estudo. As equações 4.5, 4.6 e 4.7 representam os melhores modelos obtidos pela referida análise para a resposta em questão, confirmando as tendências observadas na Figura 4.13, Figura 4.14 e Figura 4.15.

$$FR(kHz) = 2,1 - 1,3aa + 1,2idade - 1,1.poz \quad (4.5)$$

$\pm 1,3 \quad \pm 1,7 \quad \pm 1,0 \quad \pm 1,1$

$$r^2 = 0,94; F = 30,6$$

$$MED(GPa) = 30,8 - 11,2aa + 1,5idade - 1,6.poz \quad (4.6)$$

$\pm 1,1 \quad \pm 1,5 \quad \pm 1,1 \quad \pm 1,2$

$$r^2 = 0,96; F = 06,3$$

$$TA(\%) = 1,5 + 1,2aa + 1,1idade - 1,0005.poz \quad (4.7)$$

$\pm 1,1 \quad \pm 1,2 \quad \pm 1,0 \quad \pm 1,1$

$$r^2 = 0,92; F = 31,7$$

## ***Capítulo 5 – Caracterização Microestrutural de Pastas de Cimento Contendo Pozolana em Pequenas Idades***

---

### **5.1 Apresentação dos Resultados**

#### **5.1.1 Microestrutura das Pastas de Cimento Portland**

##### **Relação Água/Aglomerante 0,33**

##### **Sem Pozolana**

As Figura 5.1 a Figura 5.3 apresentam micrografias de pastas de cimento Portland hidratadas confeccionadas com uma relação água/aglomerante ( $a/a$ ) igual a 0,33 com idades de um, três e sete dias, respectivamente. O contraste de cinza é indicativo do número atômico médio das fases, de maneira que as regiões com tonalidade cinza claro representam grãos de clínquer parcialmente hidratados, as regiões com tonalidades pretas são representativas de poros e fissuras e as regiões com tonalidades de cinza escura e medianas são representativas dos hidratados do cimento Portland, constituintes da matriz.

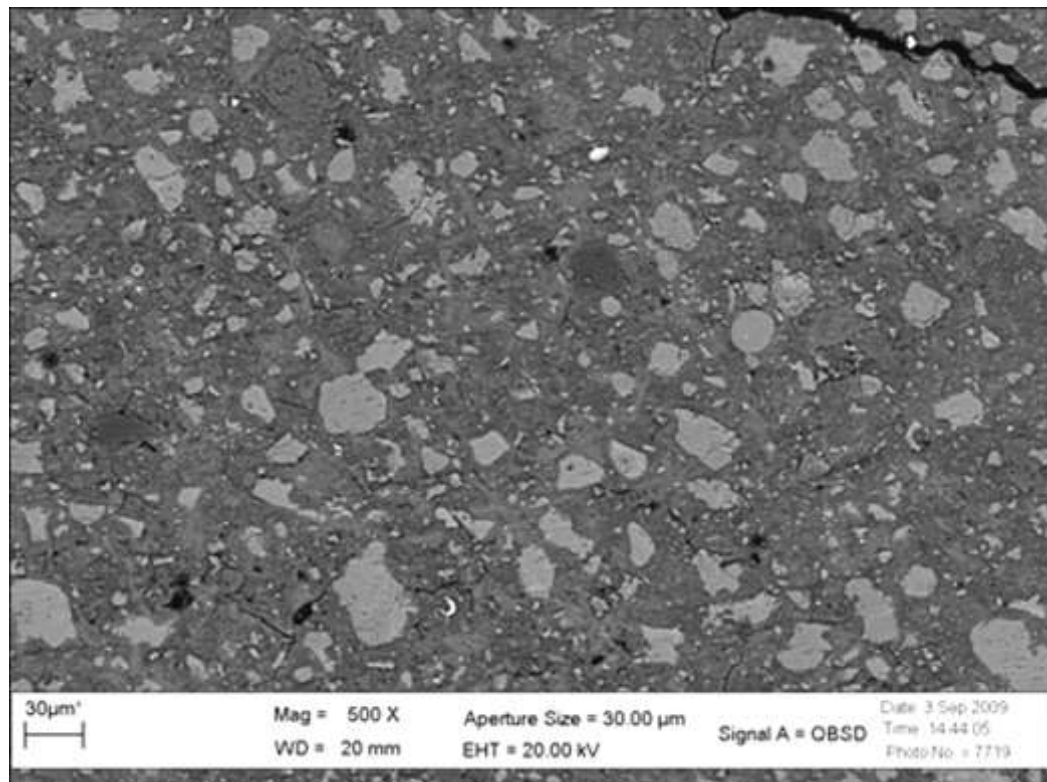


Figura 5.1: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33 com 1 (um) dia de idade.

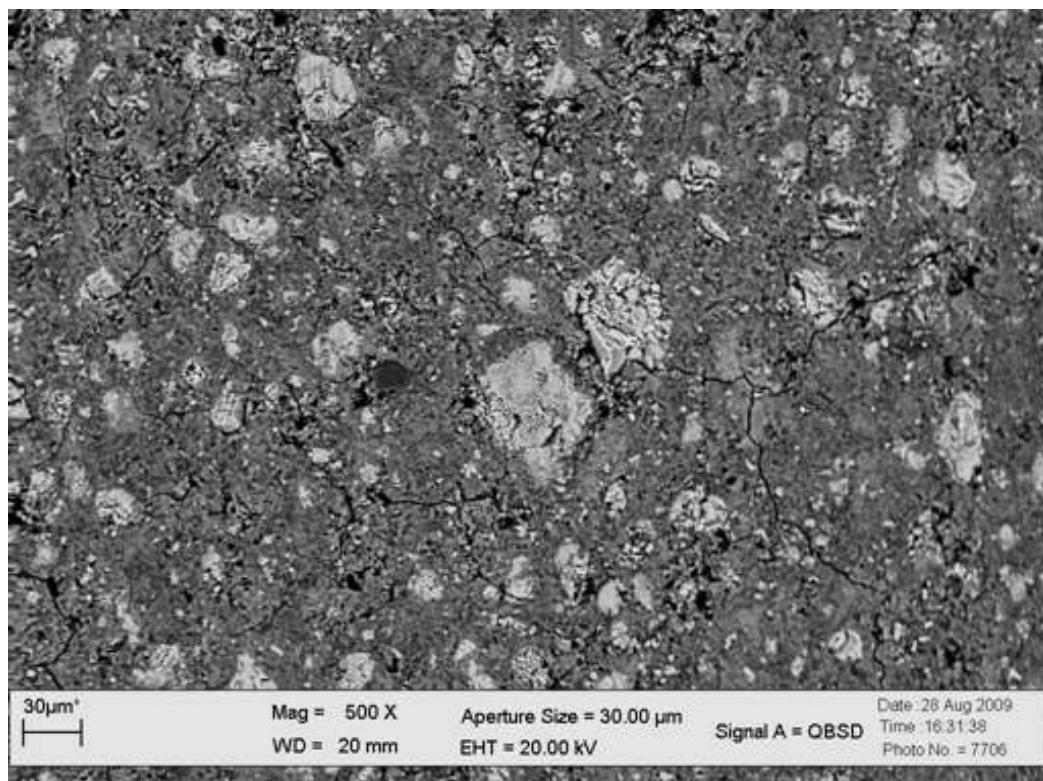


Figura 5.2: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33 com 3 (três) dias de idade.

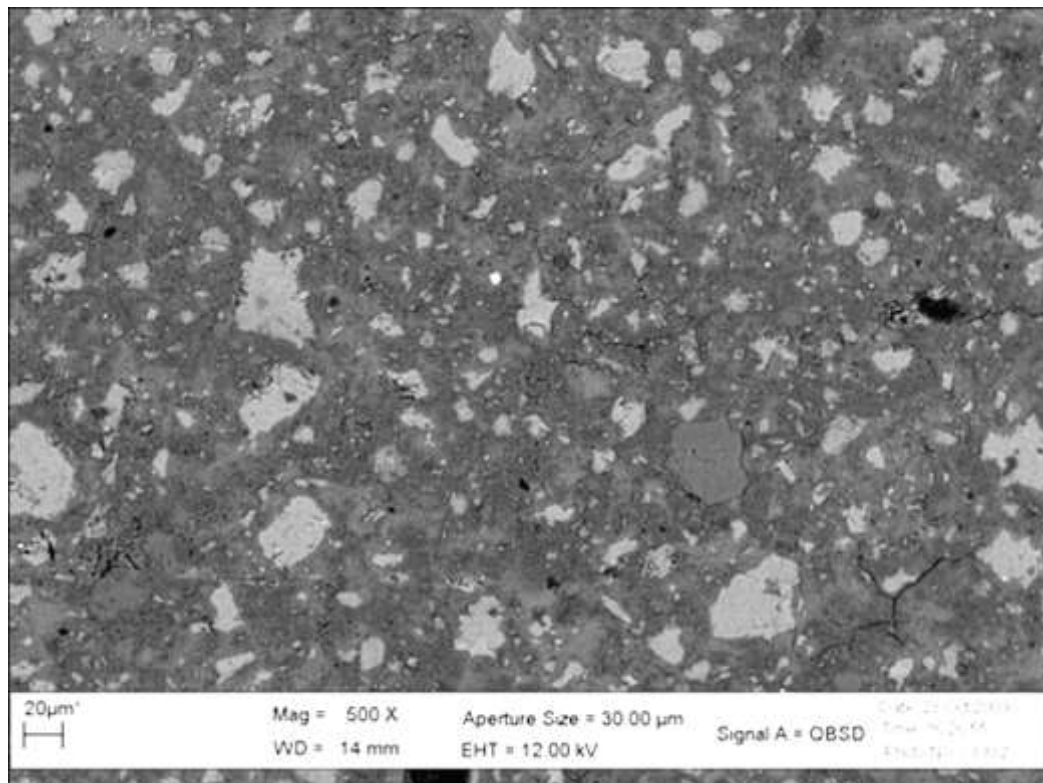


**Figura 5.3: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33 com 7 (sete) dias de idade.**

### **Com Pozolana**

As figuras Figura 5.4 a Figura 5.6 apresentam micrografias de pastas de cimento Portland, contendo 20% de pozolana em substituição (em massa) ao cimento, confeccionadas com uma relação água/aglomerante ( $a/a$ ) igual a 0,33 com idades de um, três e sete dias, respectivamente.

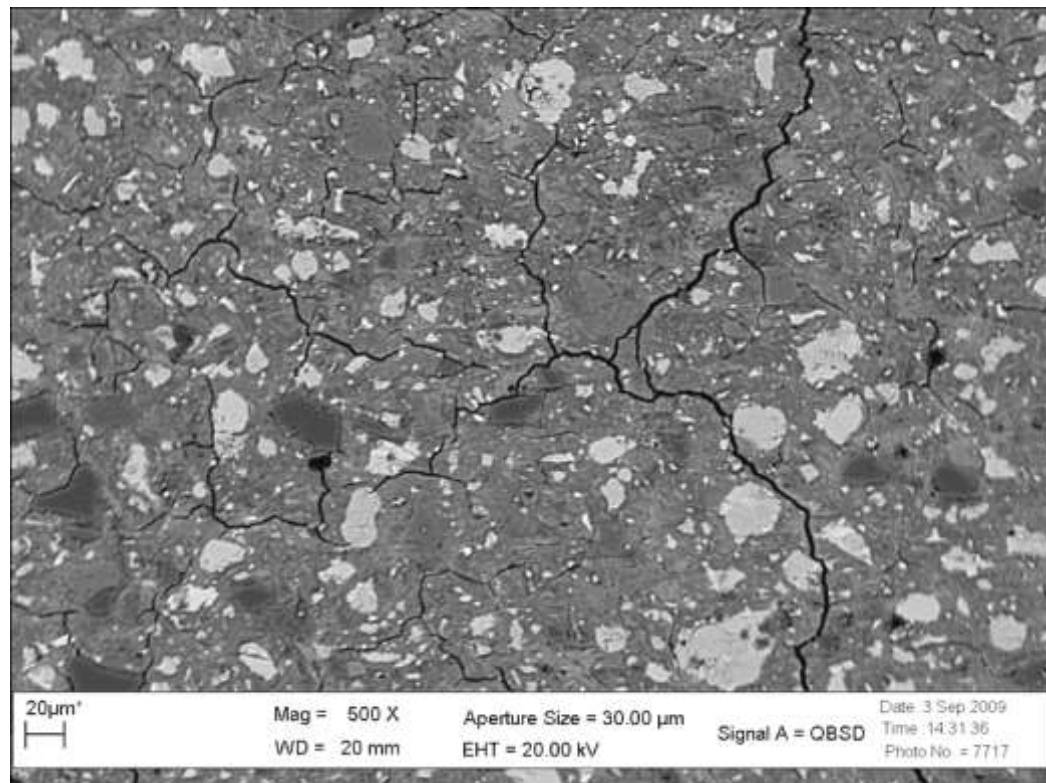


Figura 5.4: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33PZ com 1 (um) dia de idade.

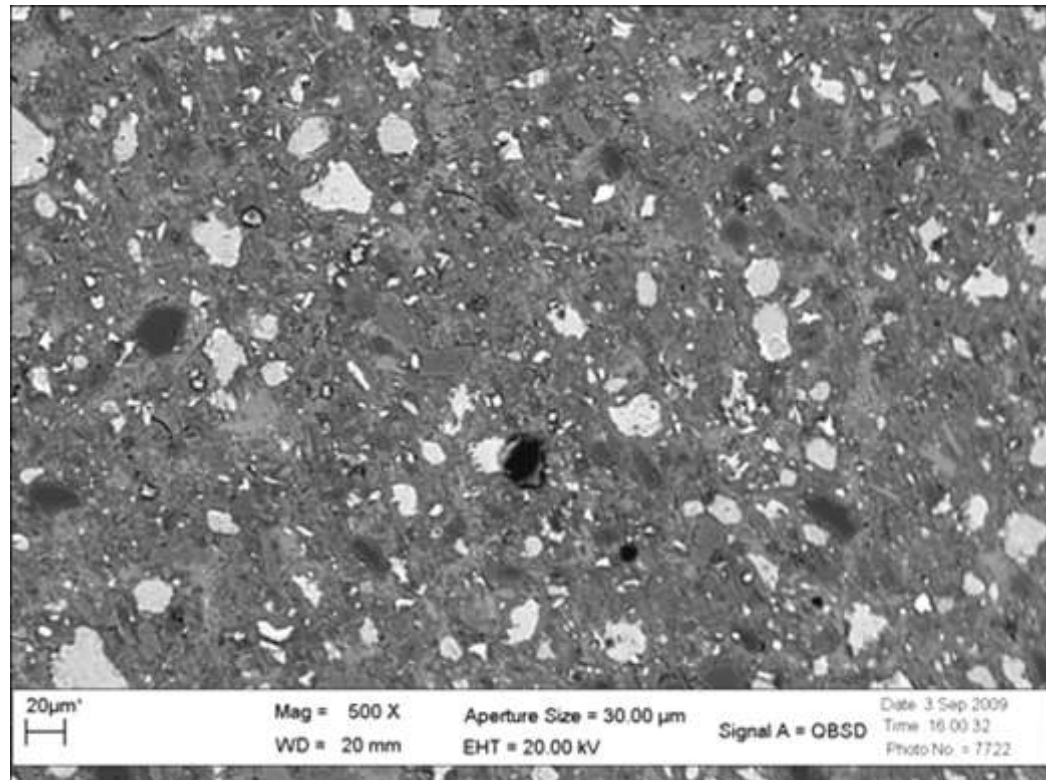


Figura 5.5: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33PZ com 3 (três) dias de idade.

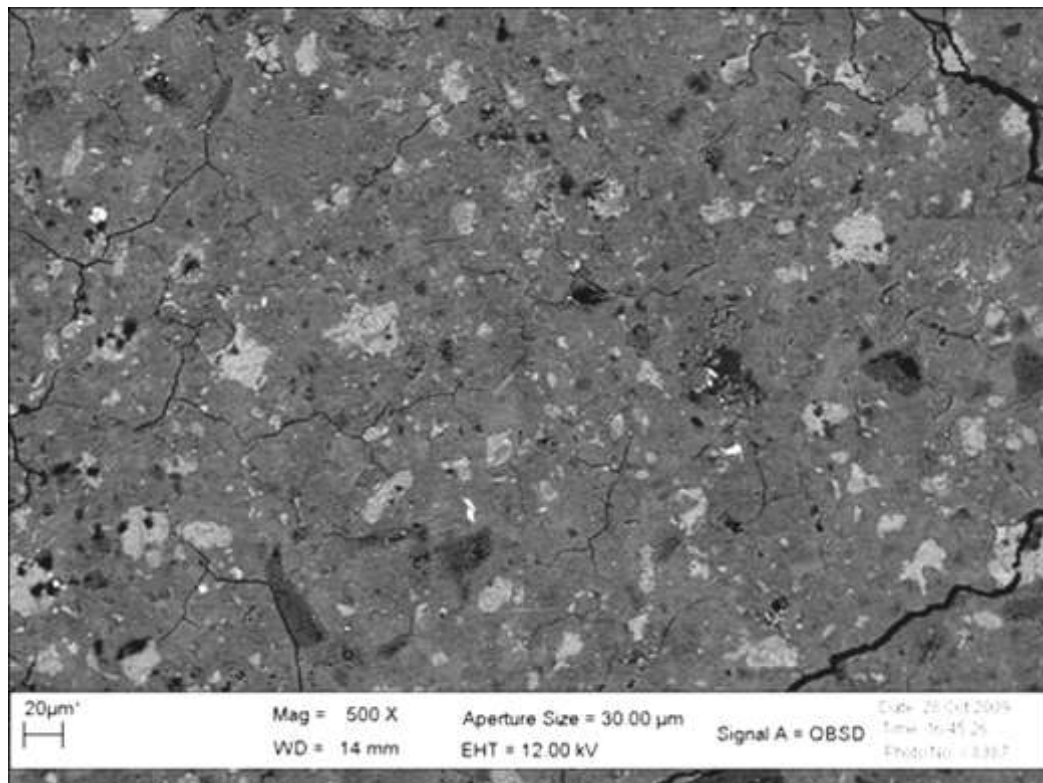


Figura 5.6: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M33PZ com 7 (sete) dias de idade.

### Relação Água/Aglomerante 0,44

#### Sem pozolana

As Figura 5.7 a Figura 5.9 apresentam micrografias de pastas de cimento Portland confeccionadas com relação água/aglomerante ( $a/a$ ) igual a 0,44 com idades de um, três e sete dias, respectivamente.

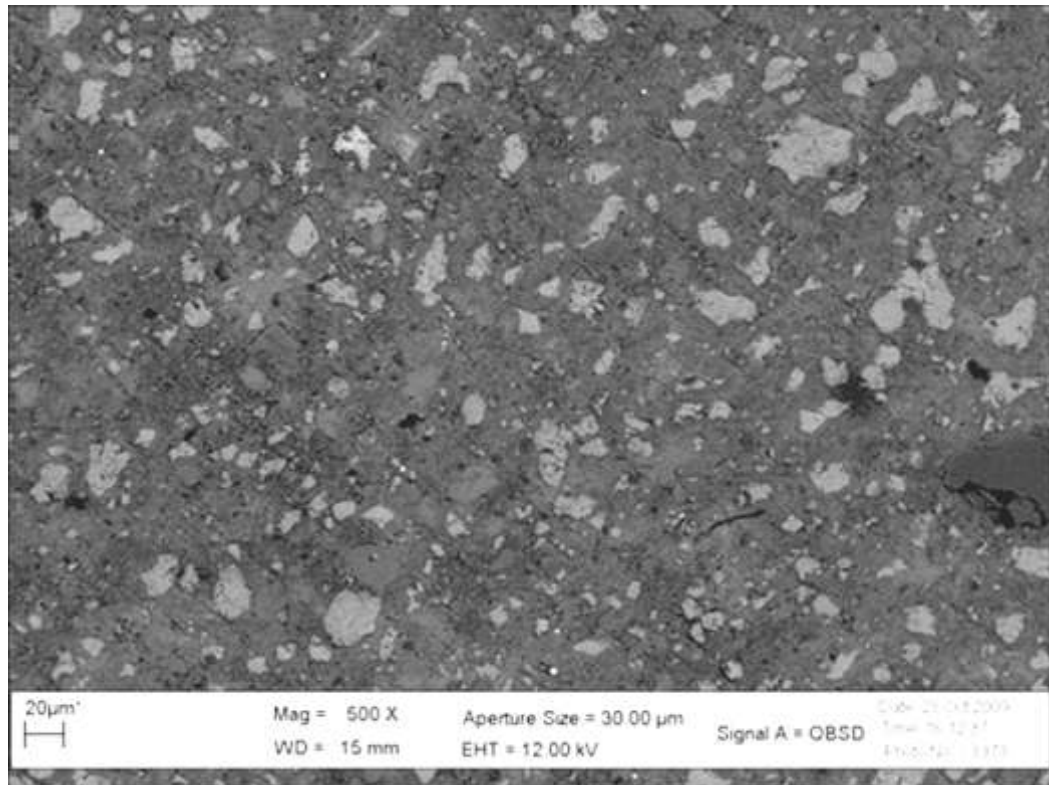


Figura 5.7: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44 com 1 (um) dia de idade.

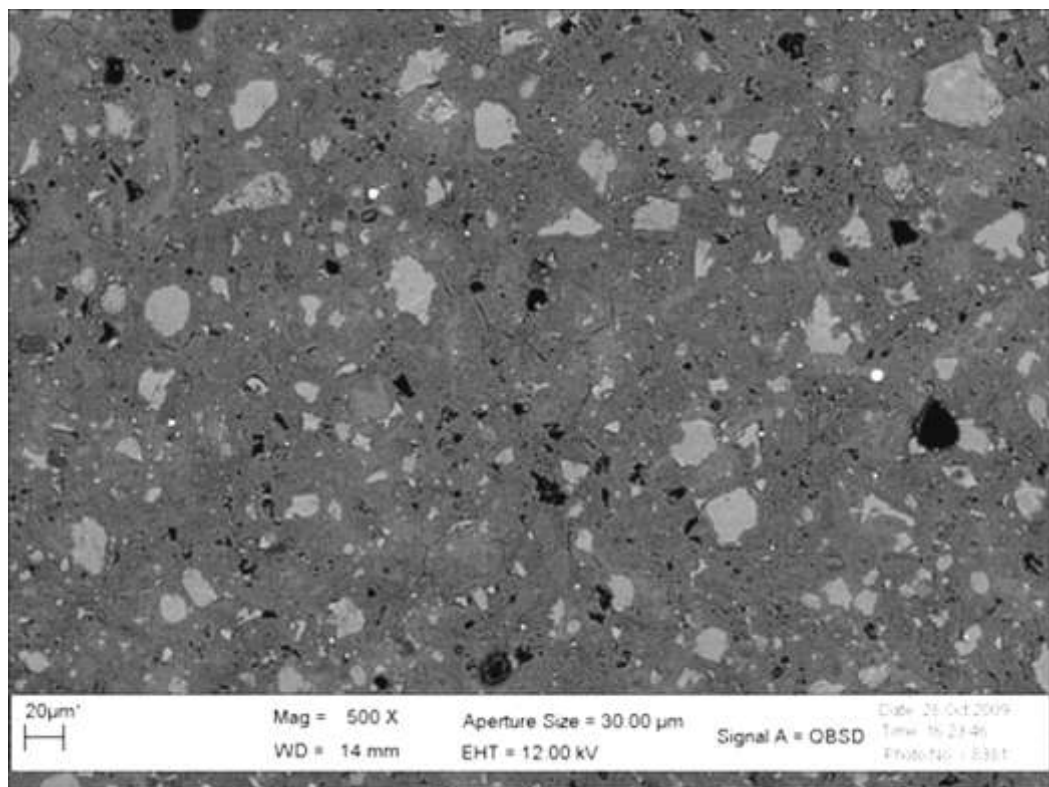


Figura 5.8: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44 com 3 (três) dias de idade.

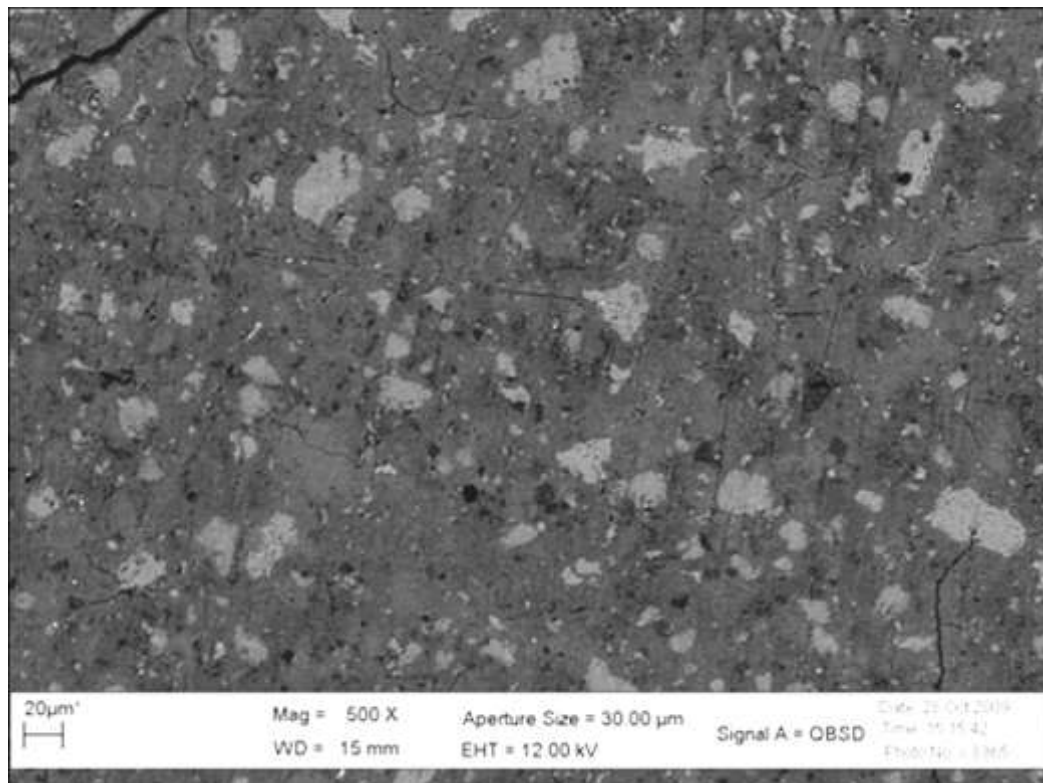


**Figura 5.9: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44 com 7 (sete) dias de idade.**

### Com pozolana

As Figura 5.10 a Figura 5.12 apresentam micrografias de pastas de cimento Portland, contendo 20% de pozolana em substituição (em massa) ao cimento, confeccionadas com uma relação água/aglomerante (a/a) igual a 0,44 com idades de um, três e sete dias, respectivamente.

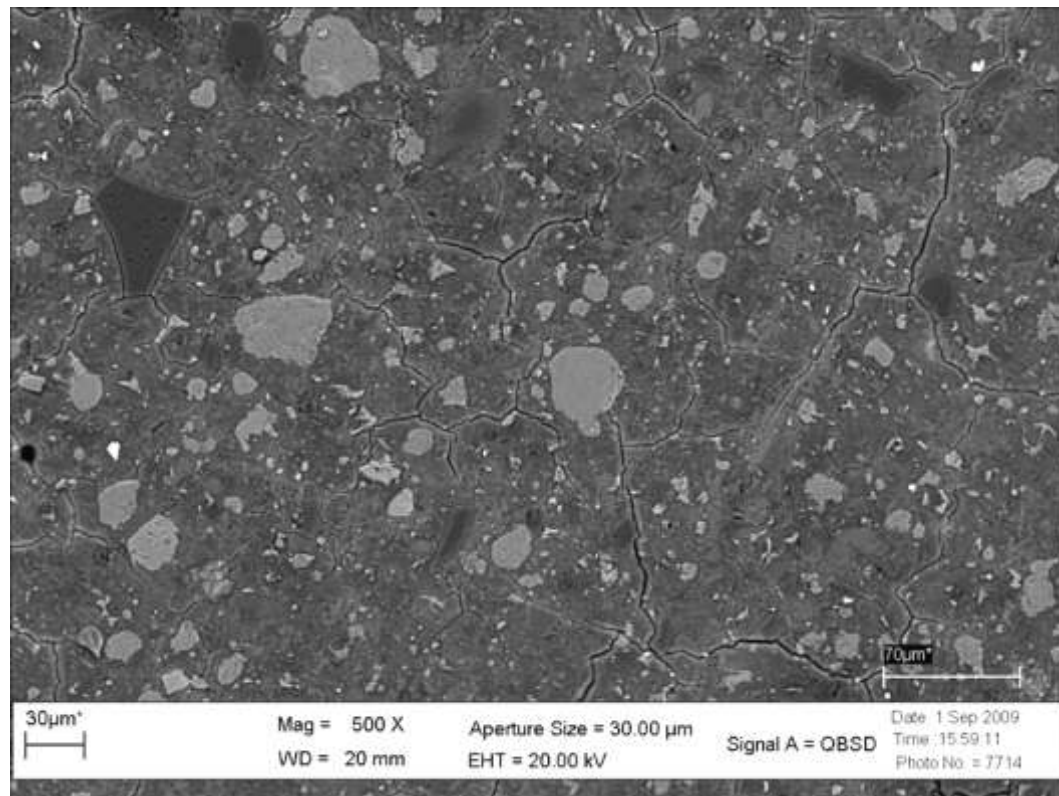


Figura 5.10: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44PZ com 1 (um) dia de idade.

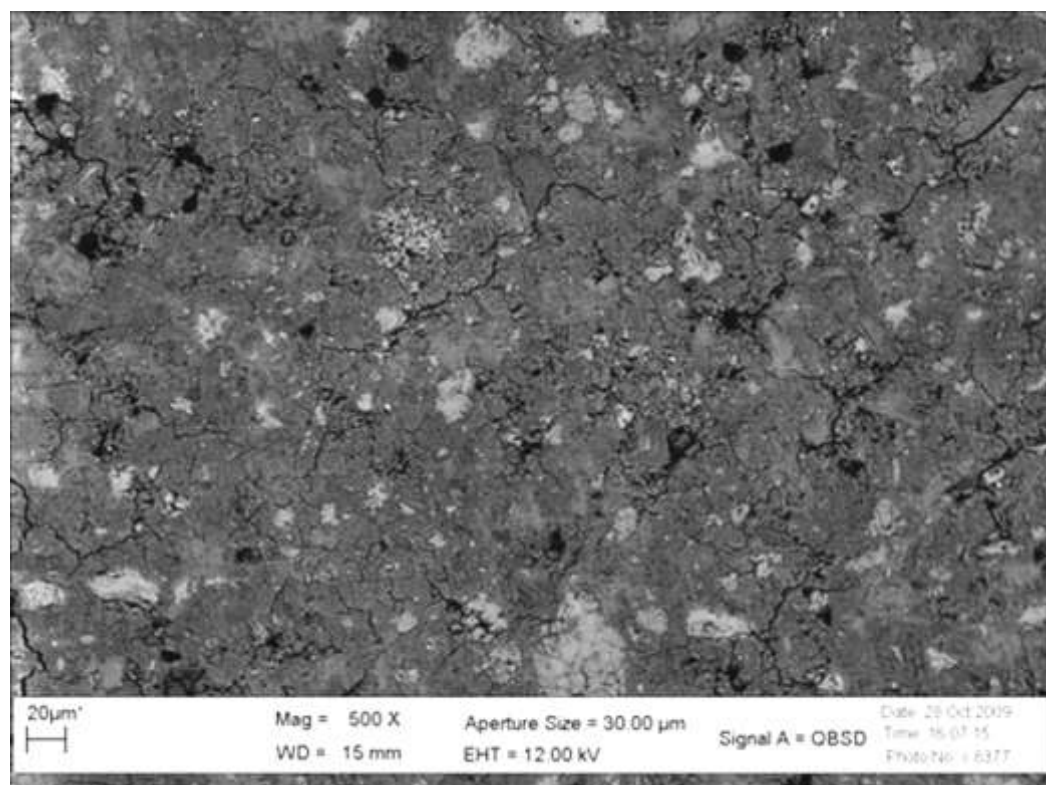


Figura 5.11: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44PZ com 3 (três) dias de idade.

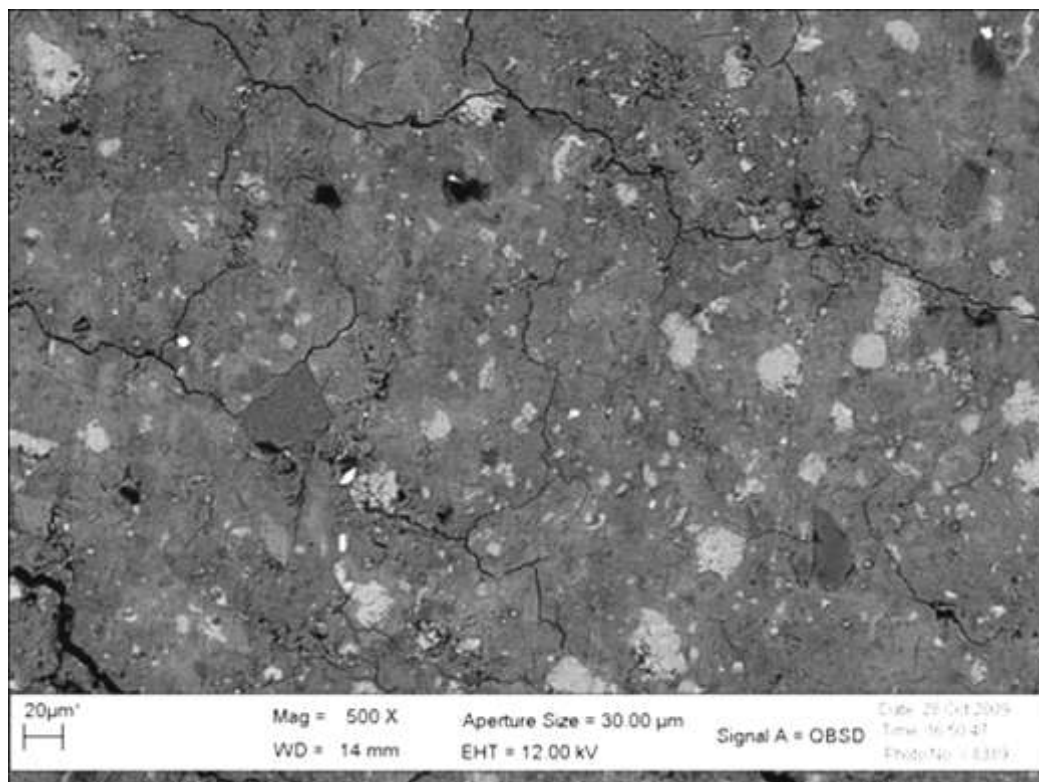


**Figura 5.12: Micrografia por elétrons retro espalhados da mistura M44PZ com 7 (sete) dias de idade.**

Pode-se constatar que o aumento da idade gera uma diminuição do tamanho dos grãos de clínquer parcialmente hidratados, sendo esta constatação mais pronunciada, quanto maior a idade.

O aumento da relação  $a/a$  também promove uma diminuição do tamanho dos grãos de clínquer parcialmente hidratados. No entanto, este fenômeno de redução ocorre de maneira mais acentuada nas primeiras idades.

Nas amostras contendo pozolana o refinamento do tamanho dos grãos de clínquer é ainda mais pronunciado bem como a dispersão dos mesmos.

Enquanto uma menor ocorrência de grãos de clínquer parcialmente hidratados possa ser observada para maiores teores água aglomerante, e na presença de pozolana, uma melhor homogeneidade da dispersão destes grãos pode ser constatada para menores fatores de  $a/a$ .

### **5.1.2 Análise da Distribuição de Regiões em Matrizes de Cimento Portland Hidratadas.**

Avaliando-se as micrografias das matrizes de cimento Portland hidratadas (Figura 5.1 a Figura 5.12) observa-se que a heterogeneidade de sua microestrutura encontra-se distribuída basicamente em cinco regiões, conforme descrito a seguir:

**Região A:** Caracterizada por pontos tipicamente constituídos da matriz hidratada de cimento, região tipicamente cinza escura nas micrografias ;

**Região B:** Região A contornada ricamente por grãos de clínquer parcialmente hidratados muito próximos, em torno de 10 $\mu$ m;

**Região C:** Interface entre os grãos de clínquer parcialmente hidratados e a matriz, seja ela caracterizada por uma região do tipo A ou B;

**Região D (Grão):** Caracterizada pelo grão de clínquer parcialmente hidratado;

**Região E (Defeitos):** Defeitos tais como poros e trincas, superiores a 5 $\mu$ m.

#### **Análise Micrográfica das Regiões.**

Buscando-se avaliar a eficácia do estudo de microdureza levando em consideração as diferentes regiões presentes em pastas de cimento Portland hidratadas, fez-se necessária uma quantificação qualitativa destas regiões segundo uma distribuição determinada pela malha estabelecida para o referido estudo segundo metodologia apresentada no subitem 3.2.4.

As Figura 5.13 a Figura 5.16 apresentam como foram caracterizadas as distribuições das referidas regiões para algumas das misturas analisadas, segundo a malha esquemática considerada. As demais figuras relativas a este estudo encontram-se apresentadas nos anexos.

Sem Pozolana

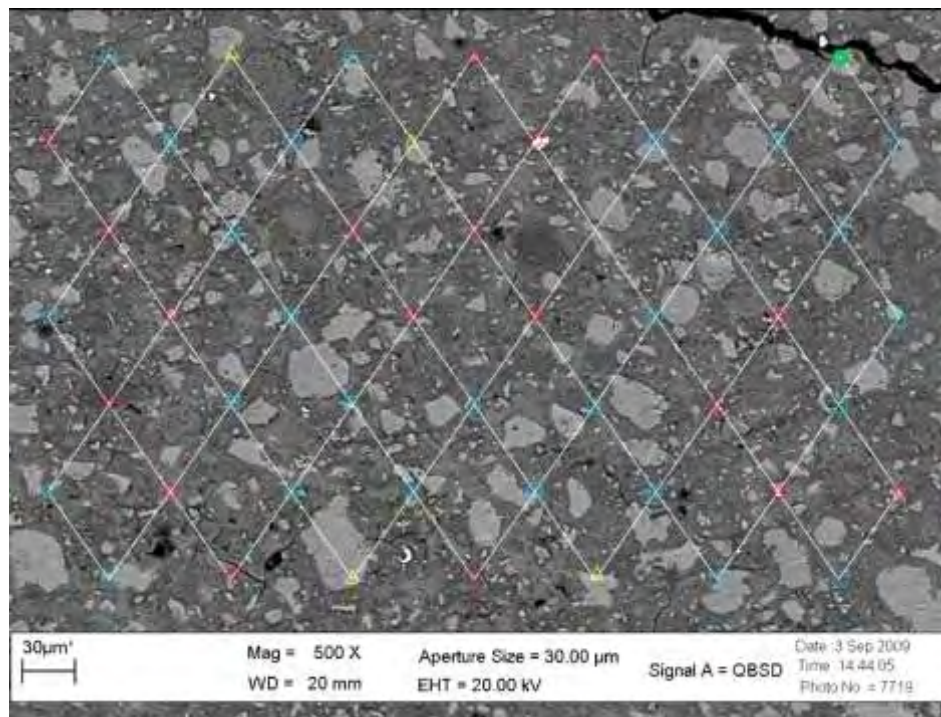


Figura 5.13: Malha esquemática para a identificação das regiões de interesse: (○) Região A; (□) Região B; (△) Região C; (sem marcação) Grão;; (⊕) Defeitos. Mistura M33 com 1 (um) dia de idade.

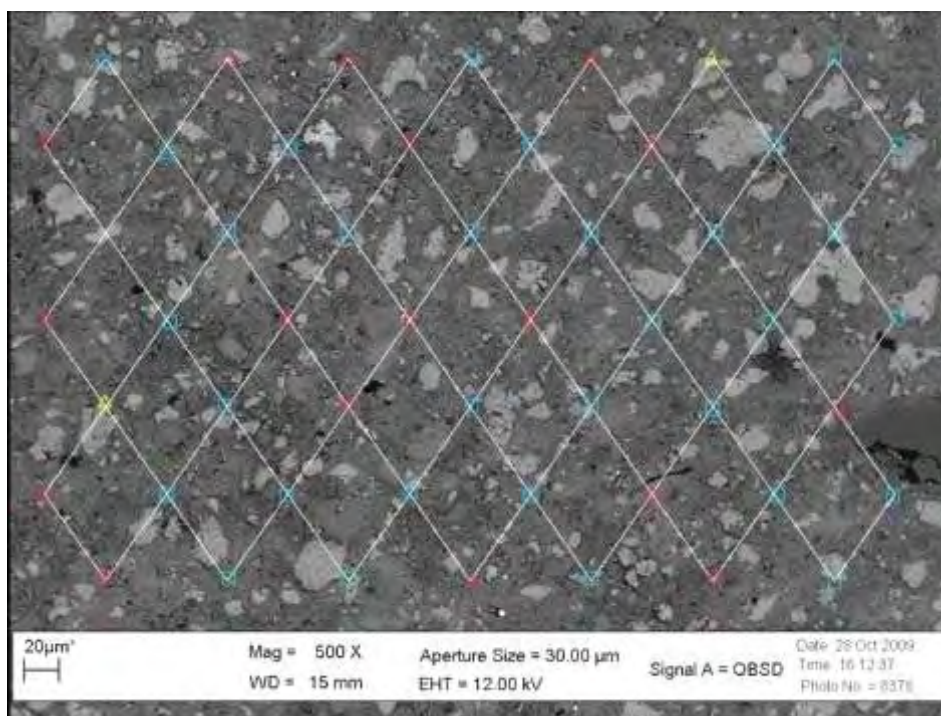


Figura 5.14: Malha esquemática para a identificação das regiões de interesse: (○) Região A; (□) Região B; (△) Região C; (sem marcação) Grão;; (⊕) Defeitos. Mistura M44 com 1 (um) dia de idade.

Com Pozolana

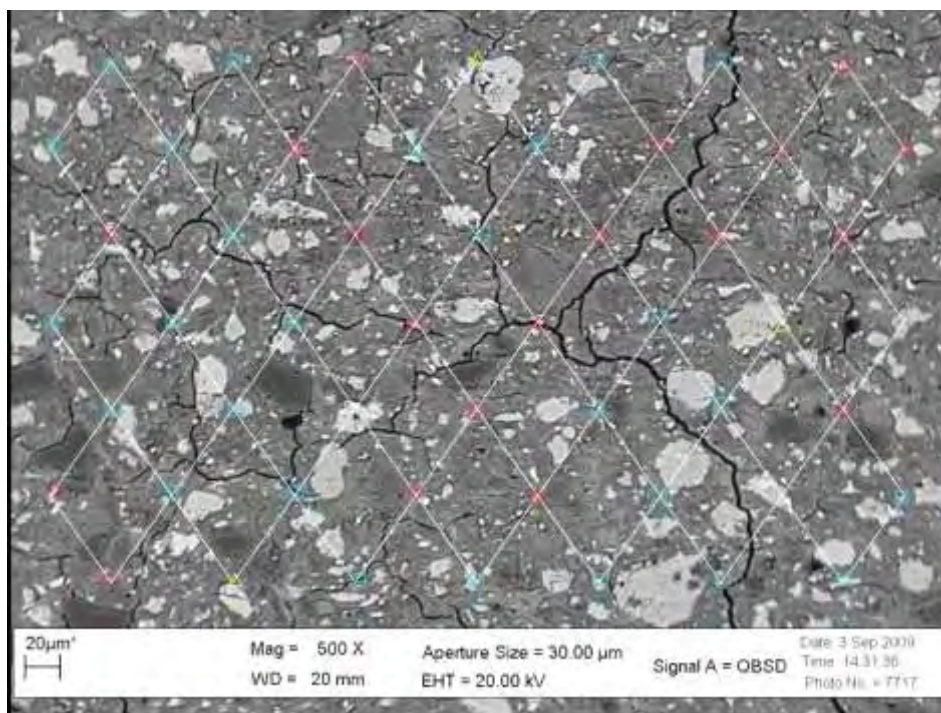


Figura 5.15: Malha esquemática para a identificação das regiões de interesse: (○) Região A; (□) Região B; (△) Região C; (sem marcação) Grão;; (⊕) Defeitos. Mistura M33PZ com 1 (um) dia de idade.

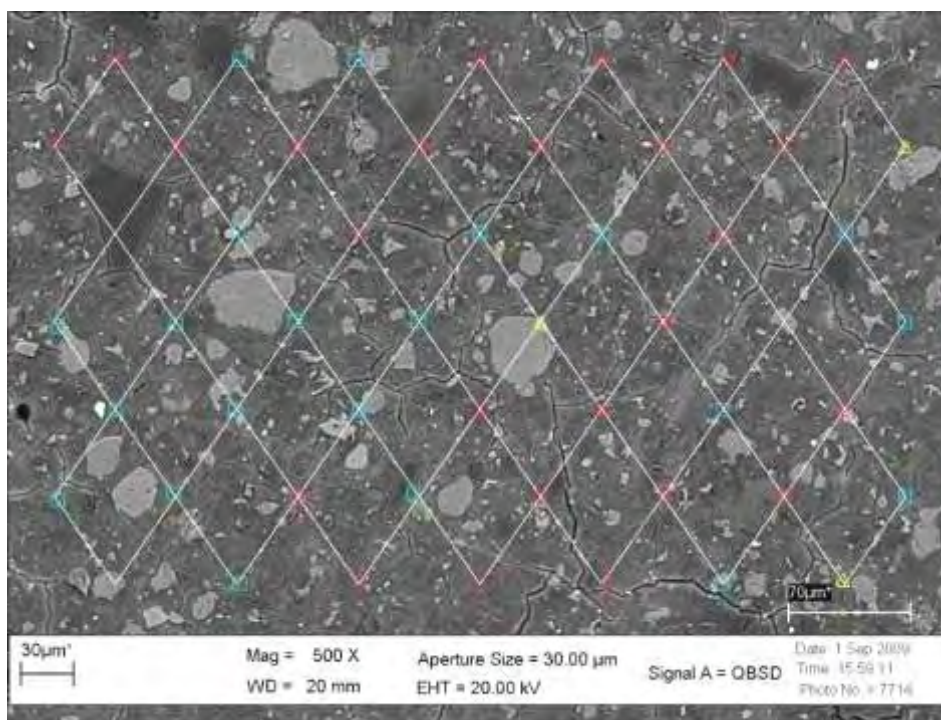


Figura 5.16: Malha esquemática para a identificação das regiões de interesse: (○) Região A; (□) Região B; (△) Região C; (sem marcação) Grão;; (⊕) Defeitos. Mistura M44PZ com 1 (um) dia de idade.

A Tabela 5.1 apresenta a variação da frequência de ocorrência visual dos pontos pertencentes à malha esquemática estabelecida segundo a região considerada e em função da idade para as diversas misturas analisadas. Uma melhor visualização do efeito da idade, relação  $a/a$  e presença da pozolana nestas distribuições pode ser vista nas Figura 5.17 a Figura 5.22.

**Tabela 5.1: Variação da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada.**

| Mistura | Idade (dias) | Frequência de Ocorrência Visual dos Pontos (%) |          |          |      |         |
|---------|--------------|------------------------------------------------|----------|----------|------|---------|
|         |              | Região A                                       | Região B | Região C | Grão | Defeito |
| M33     | 1            | 35                                             | 52       | 8        | 4    | 2       |
|         | 3            | 38                                             | 54       | 8        | 0    | 0       |
|         | 7            | 29                                             | 54       | 13       | 4    | 0       |
| M33PZ   | 1            | 37                                             | 52       | 6        | 6    | 0       |
|         | 3            | 38                                             | 52       | 8        | 0    | 2       |
|         | 7            | 52                                             | 38       | 4        | 6    | 0       |
| M44     | 1            | 33                                             | 62       | 4        | 2    | 0       |
|         | 3            | 35                                             | 48       | 10       | 4    | 4       |
|         | 7            | 33                                             | 54       | 6        | 6    | 2       |
| M44PZ   | 1            | 48                                             | 40       | 6        | 6    | 0       |
|         | 3            | 52                                             | 35       | 2        | 4    | 8       |
|         | 7            | 62                                             | 29       | 0        | 6    | 4       |

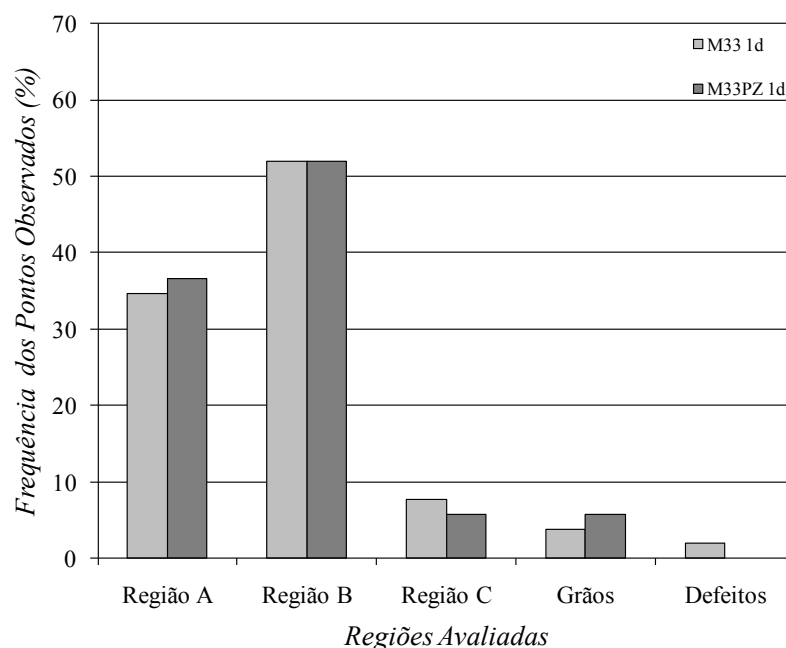


**Figura 5.17: Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação  $a/a$  0,33 com um dia de idade.**

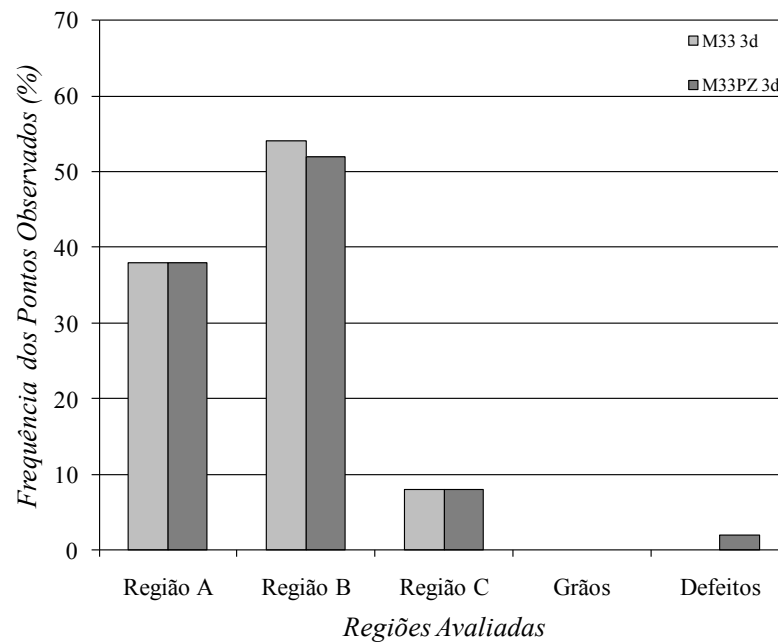


**Figura 5.18:** Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação  $a/a$  0,33 com um três dias de idade.

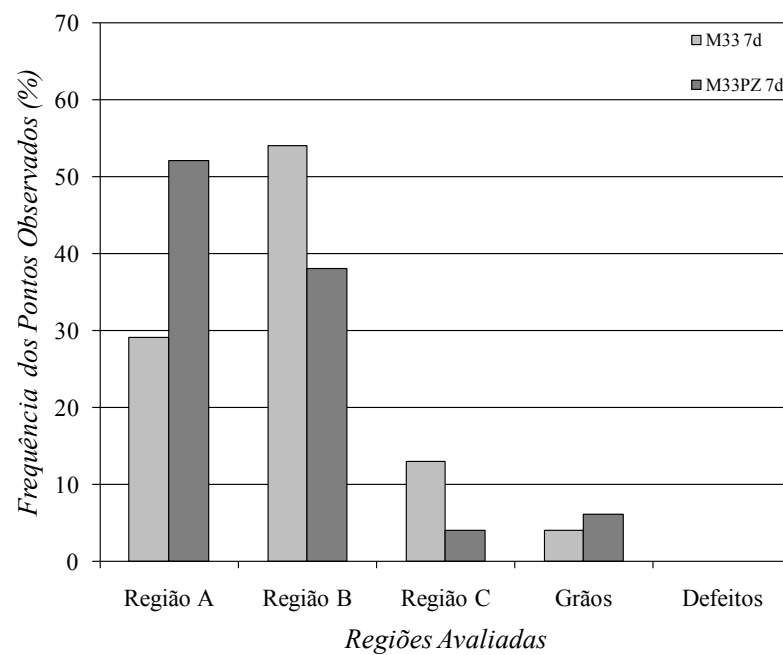


**Figura 5.19:** Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação  $a/a$  0,33 com sete dias de idade.

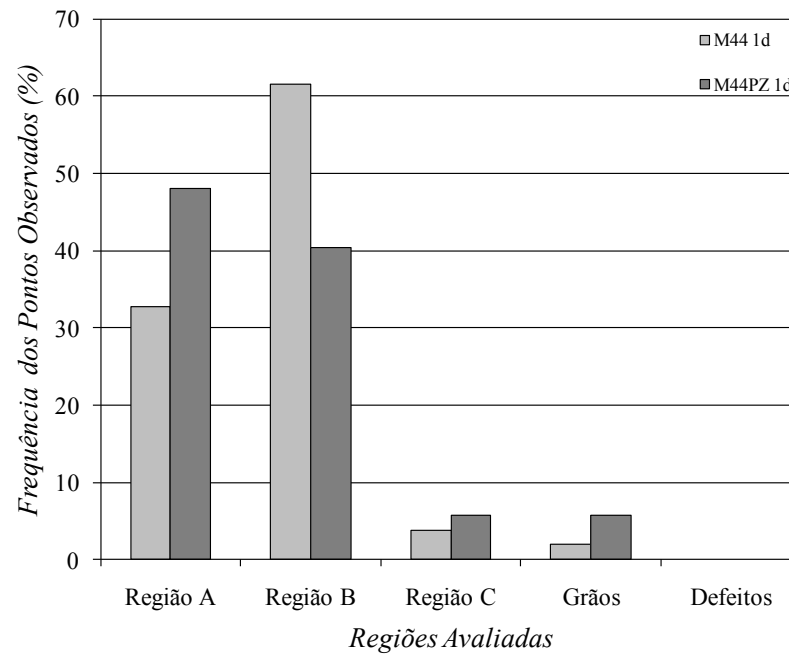


**Figura 5.20:** Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação  $a/a$  0,44 com um dia de idade.

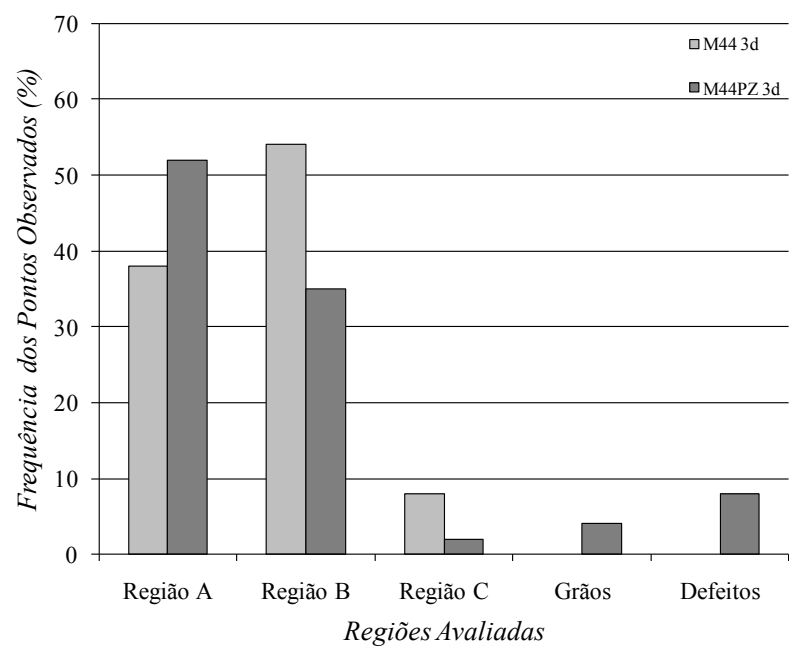


**Figura 5.21:** Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação  $a/a$  0,44 com três dias de idade.

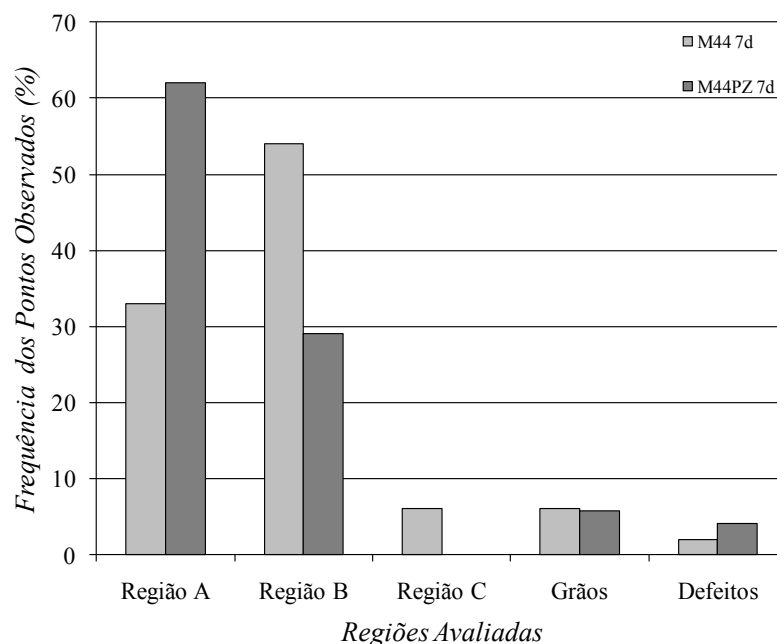


**Figura 5.22: Distribuição da frequência de ocorrência visual dos pontos nas misturas avaliadas segundo a região considerada para misturas com relação  $a/a$  0,44 com um sete dias de idade**

Pode ser observado que, independente da relação  $a/a$  e da idade, a frequência das regiões é predominantemente constituída de regiões de matriz sem ou com a proximidade de grãos, seguida de regiões de interface com grãos e/ou grãos de clínquer parcialmente hidratados e, por conseguinte, por regiões de defeito.

Para a menor relação  $a/a$  considerada (0,33) e nas primeiras idades, as pastas contendo pozolana foram equivalentes a pasta de controle, observação esta evidenciada, principalmente, pela frequência das regiões A e B. Na idade de 7 dias, na presença da pozolana, a frequência das regiões A aumentou significativamente.

Para a relação  $a/a$  de 0,44, a presença da pozolana proporcionou um aumento da região A em todas as idades devido, provavelmente, a uma maior avidéz de água da pozolana em razão de sua elevada finura. Isto também sugere que a reação pozolânica promove uma maior homogeneidade da matriz, uma vez que a região A caracteriza-se pela ausência de inclusões de grãos de clínquer parcialmente hidratados.

## ***Capítulo 6 – Caracterização Micromecânica de Pastas de Cimento Contendo Pozolana em Pequenas Idades***

---

### **6.1 Aspecto das Indentações em Função da Heterogeneidade de Pastas Hidratadas de Cimento Portland em Pequenas Idades.**

#### **6.1.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura**

As Figura 6.1 a Figura 6.8 apresentam as micrografias de indentações em diferentes regiões de pastas de cimento Portland hidratadas permitindo assim uma avaliação de suas diferentes morfologias.

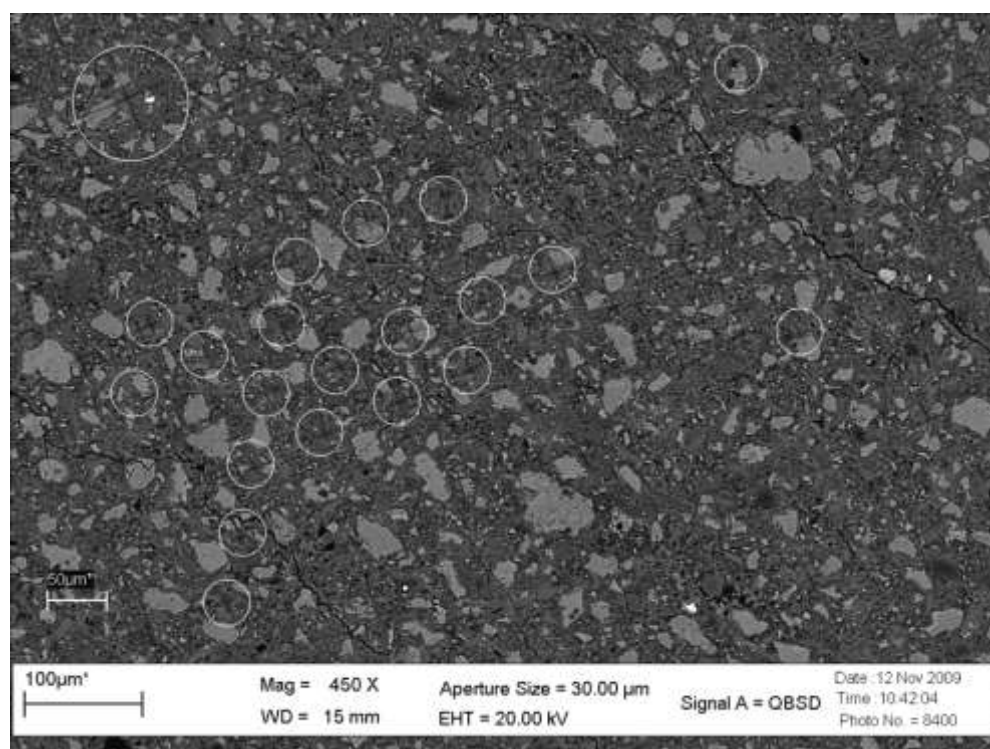


**Figura 6.1: Micrografia por elétrons retro espalhados da região indentada da amostra referente a mistura M33 com 1(um) dia de idade .**

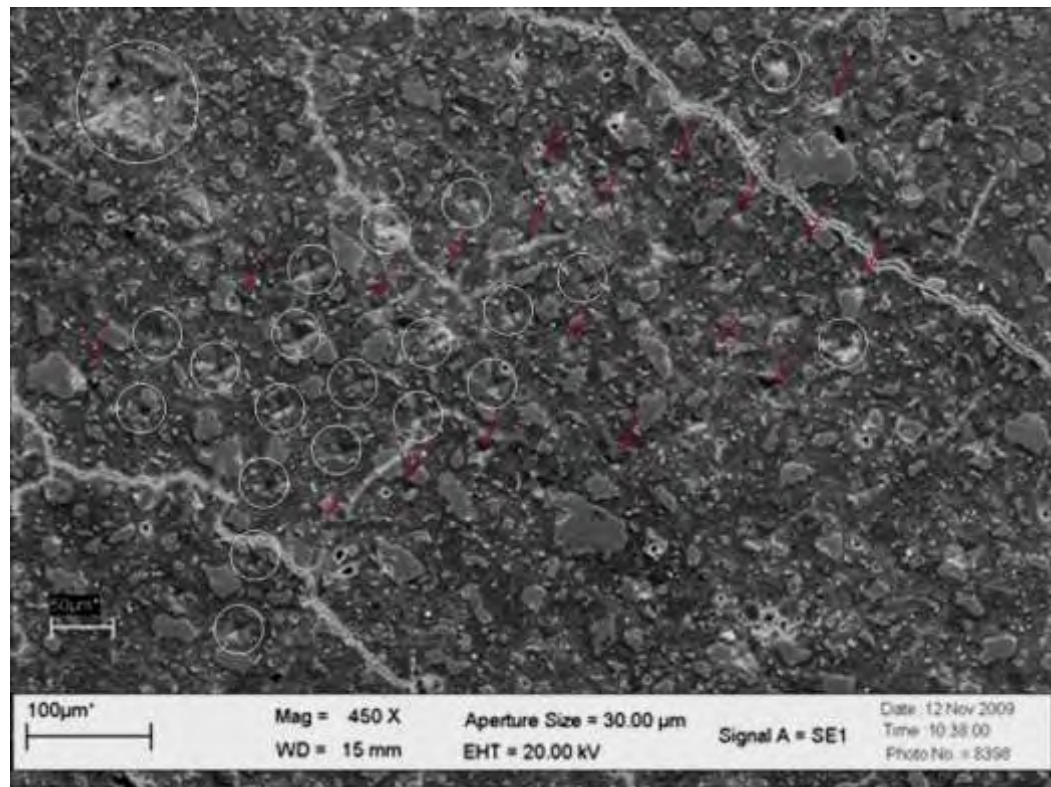


Figura 6.2: Micrografia por elétrons secundários da região indentada da amostra referente a mistura M33 com 1(um) dia de idade .

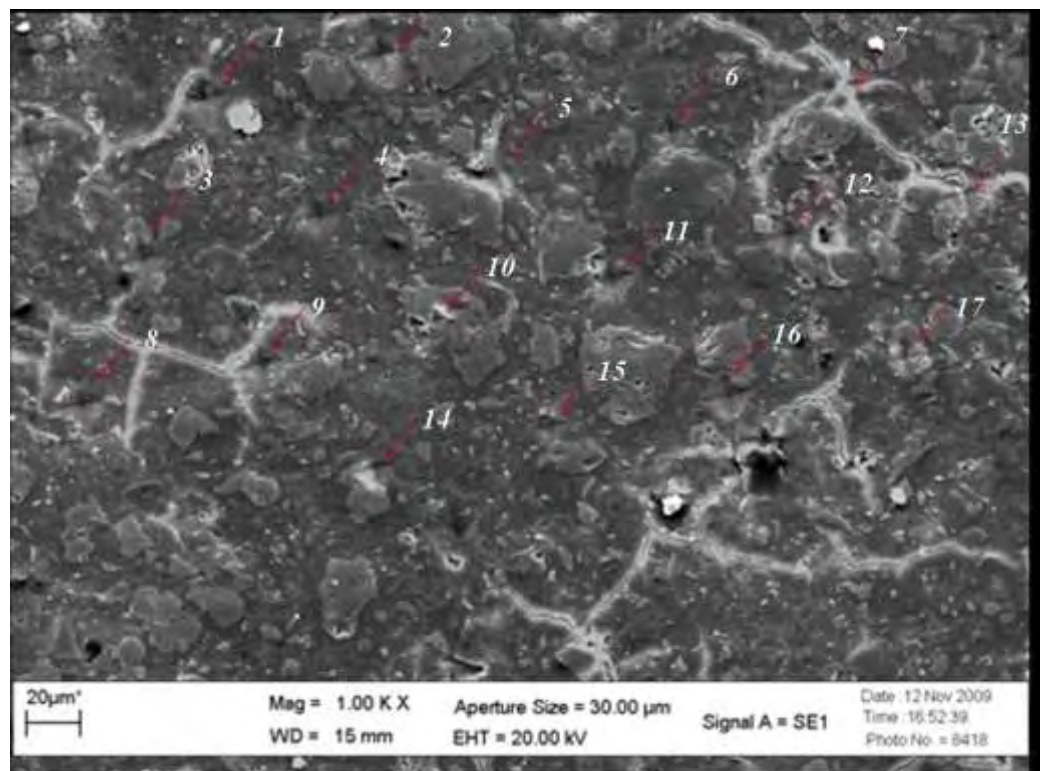


Figura 6.3: Micrografia por elétrons secundários da região indentada da amostra referente a mistura M33PZ com 1(um) dia de idade.

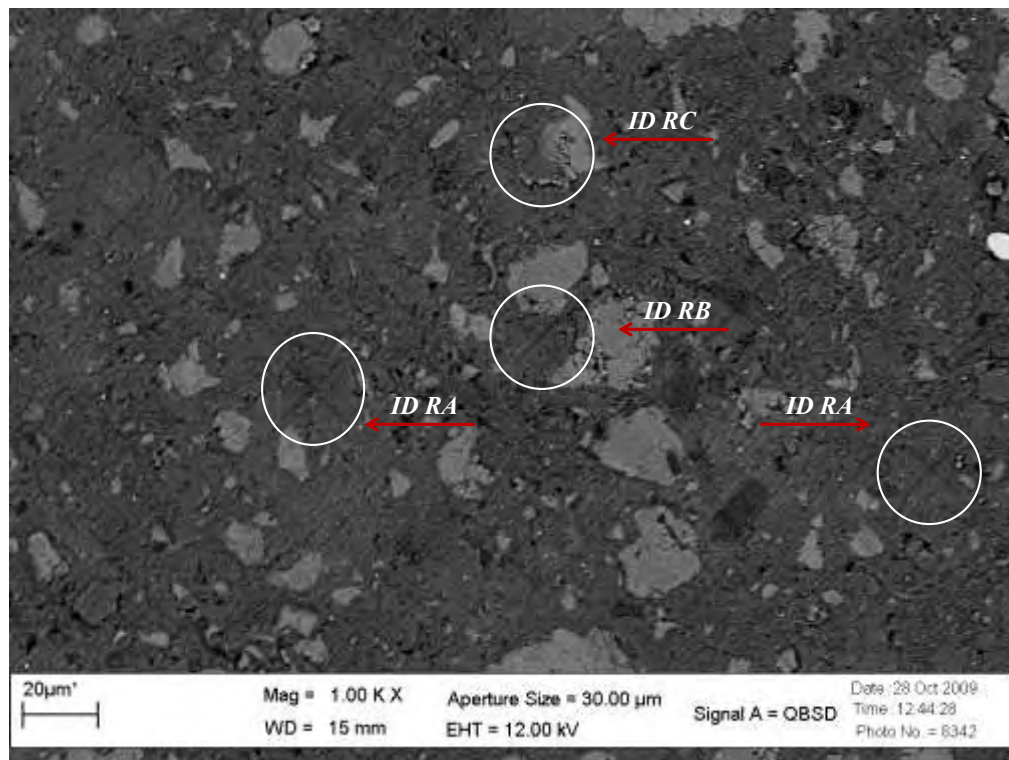


Figura 6.4: Micrografia por elétrons secundários da região indentada da mistura M44 com 1(um) dia de idade

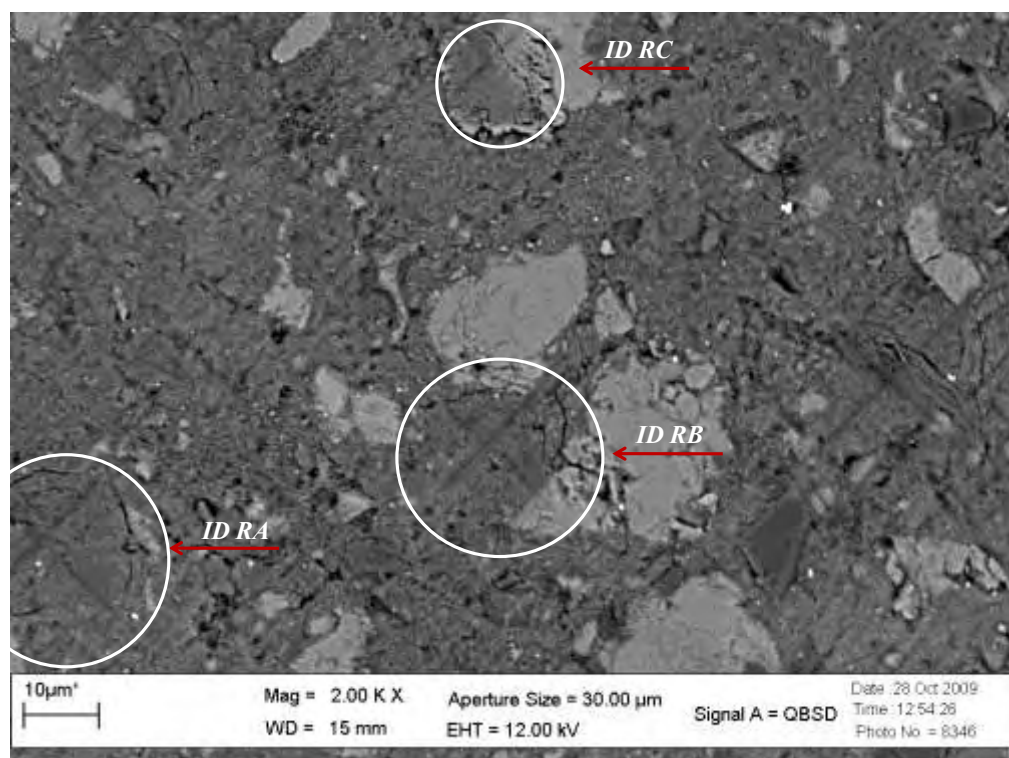


Figura 6.5: Micrografia por elétrons secundários da região indentada referente a mistura M44 com 1(um) dia de idade

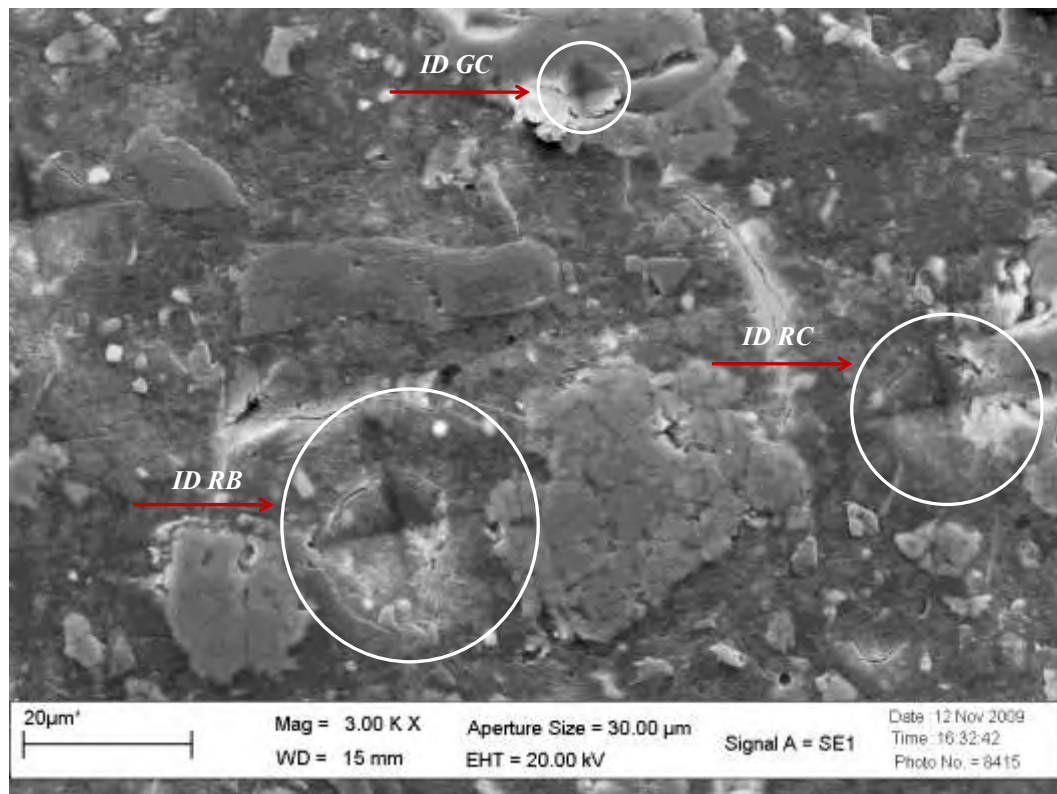


Figura 6.6: Micrografia por elétrons secundários da região indentada da amostra referente a mistura M33PZ com 1(um) dia de idade.

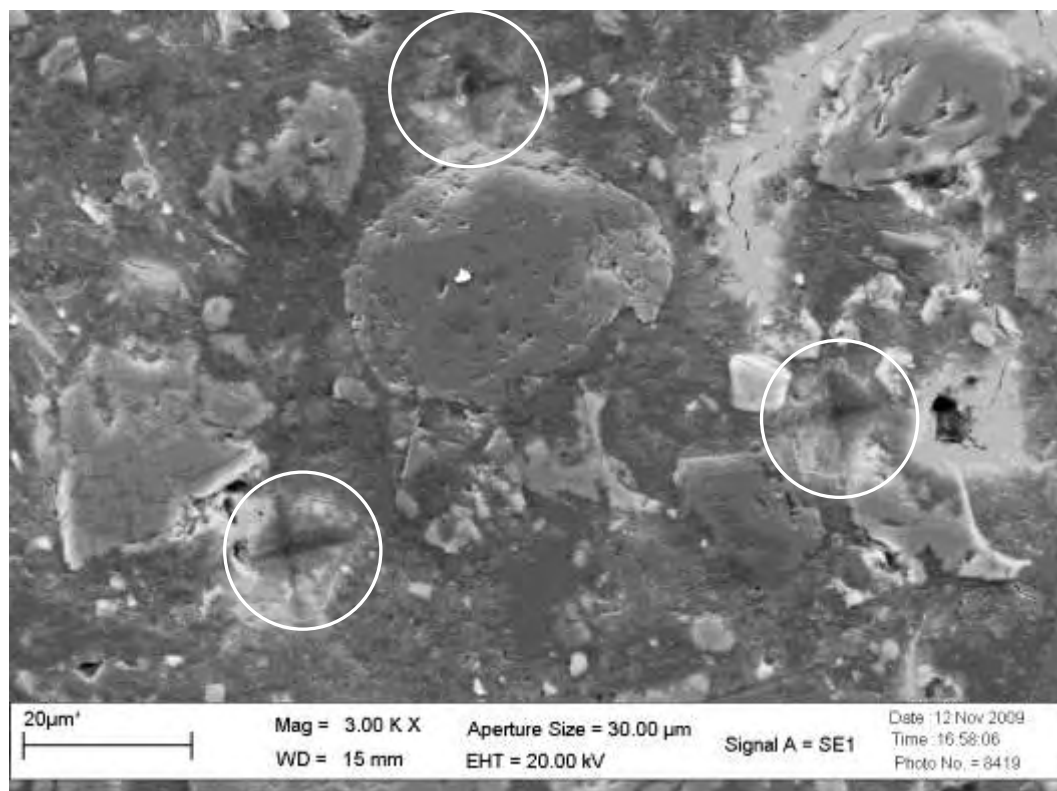


Figura 6.7: Micrografia por elétrons secundários da região indentada da amostra referente a mistura M33PZ com 1(um) dia de idade.

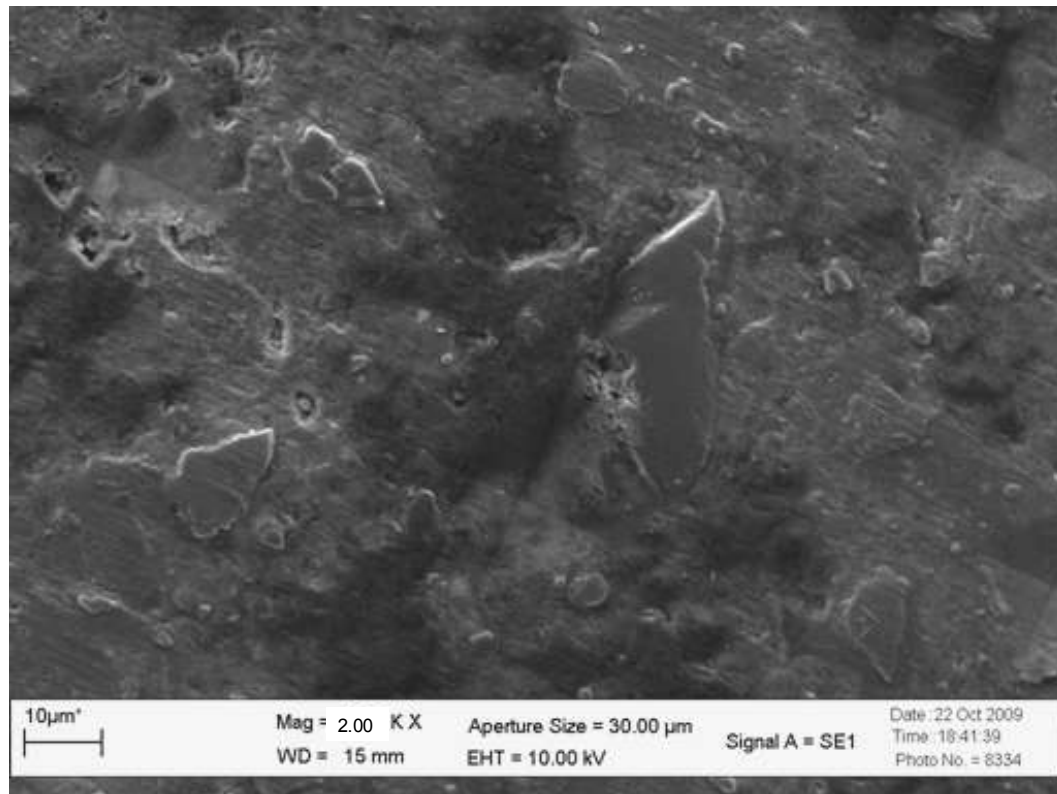


**Figura 6.8:** Micrografia por elétrons secundários da região indentada da amostra referente a mistura M44 com 3(três) dias de idade.

Observando estas figuras pode-se afirmar que, independente da relação  $a/a$ , idade, e presença da pozolana, o aspecto das diagonais das indentações é afetado por pelo menos dois fatores:

- (i) *Fatores externos à amostra:* quando os erros associados à leitura do tamanho das diagonais das indentações estão associados a dificuldade de foco; falta de contraste adequado; defeitos do paralelismo das amostras
- (ii) *Fatores intrínsecos da heterogeneidade da amostra:* Nas regiões mais homogêneas, como por exemplo, nas regiões A e nos grãos, os fatores externos tendem a prevalecer. No entanto, nas regiões de interface, onde há inclusão de fases de durezas distintas, a razão das diagonais tendem a exceder aos 10% associado ao erro característico das dificuldades de leitura.

### 6.1.2 Efeito da Idade e da Presença da Pozolana na Variação nas Dimensões das Diagonais Obtidas no Ensaio de Microdureza Vickers

As Figura 6.9 a Figura 6.14 apresentam a variação da dureza Vickers com a relação entre as diagonais medidas durante o ensaio, de pastas de cimento com relação a/a igual a 0,33. Nestas figuras as denominações HVD, HVd e HVM representam, respectivamente, valores de dureza determinados utilizando-se a maior diagonal, menor diagonal e média das diagonais medidas durante o ensaio.

#### Sem Pozolana

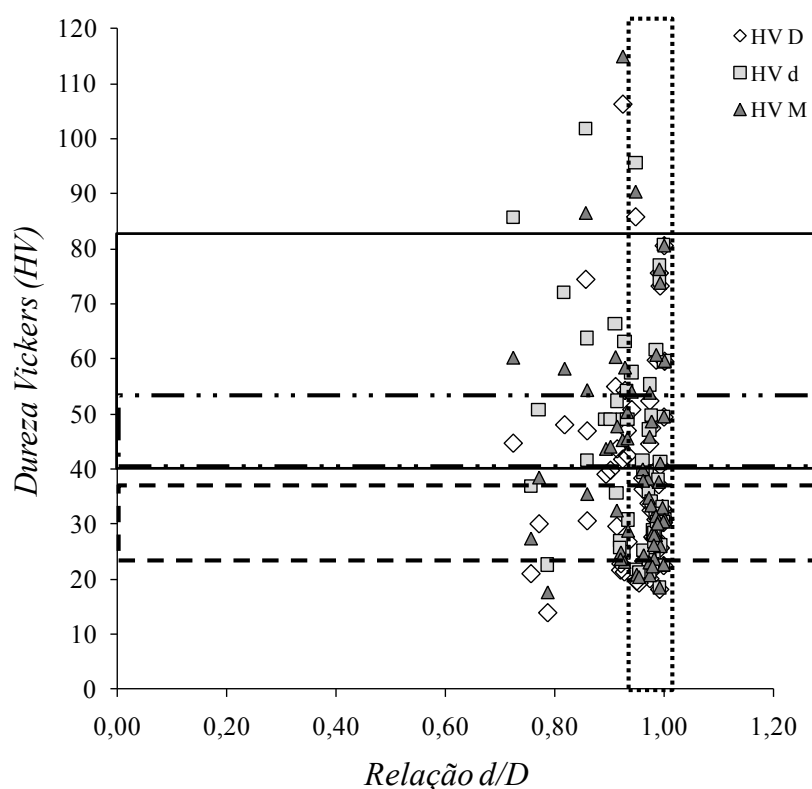


**Figura 6.9:** Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33 com 1 (um) dia de idade.

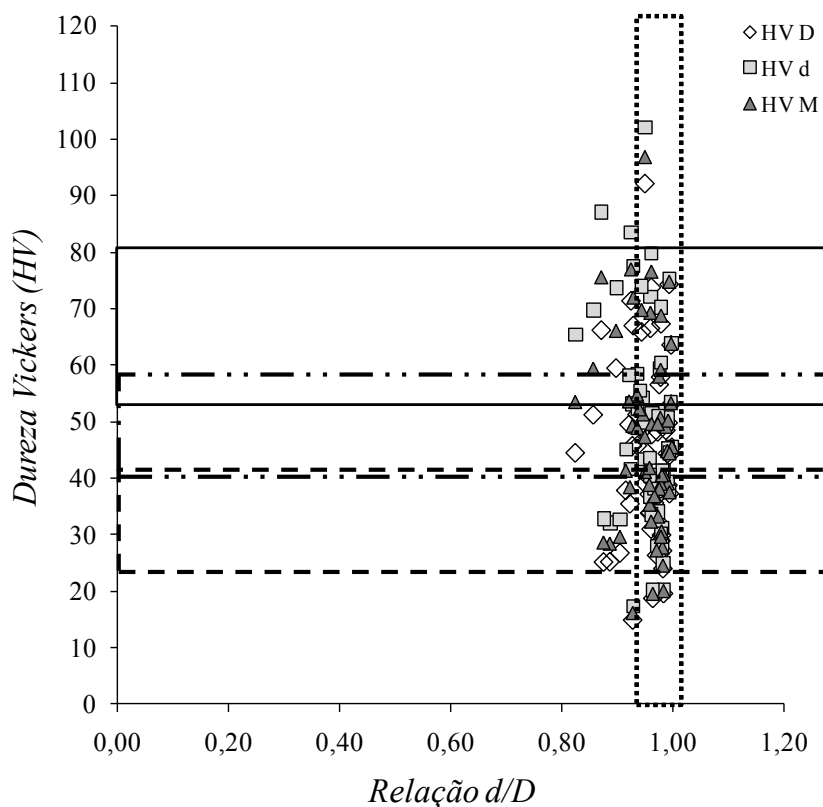


Figura 6.10: Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33 com 3 (três) dias de idade.

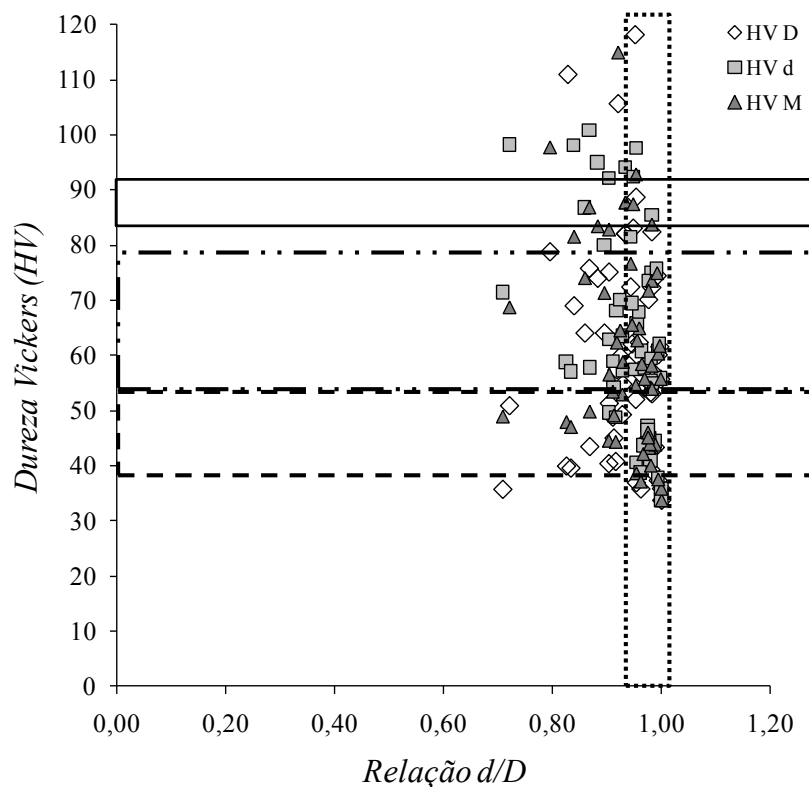


Figura 6.11: Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33 com 7 (sete) dias de idade.

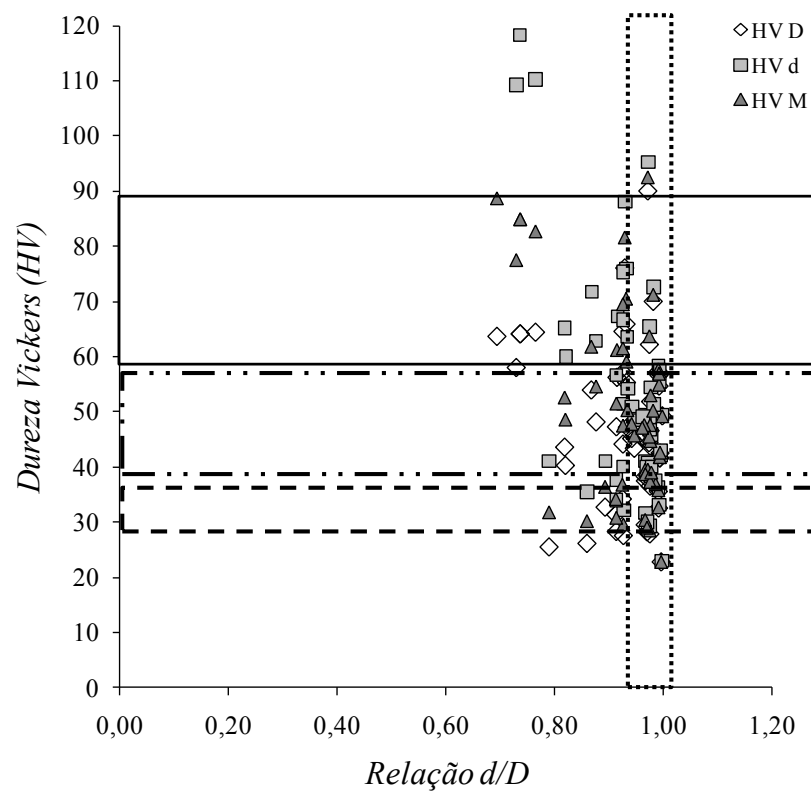
**Com Pozolana**

**Figura 6.12:** Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33PZ com 1 (um) dia de idade.

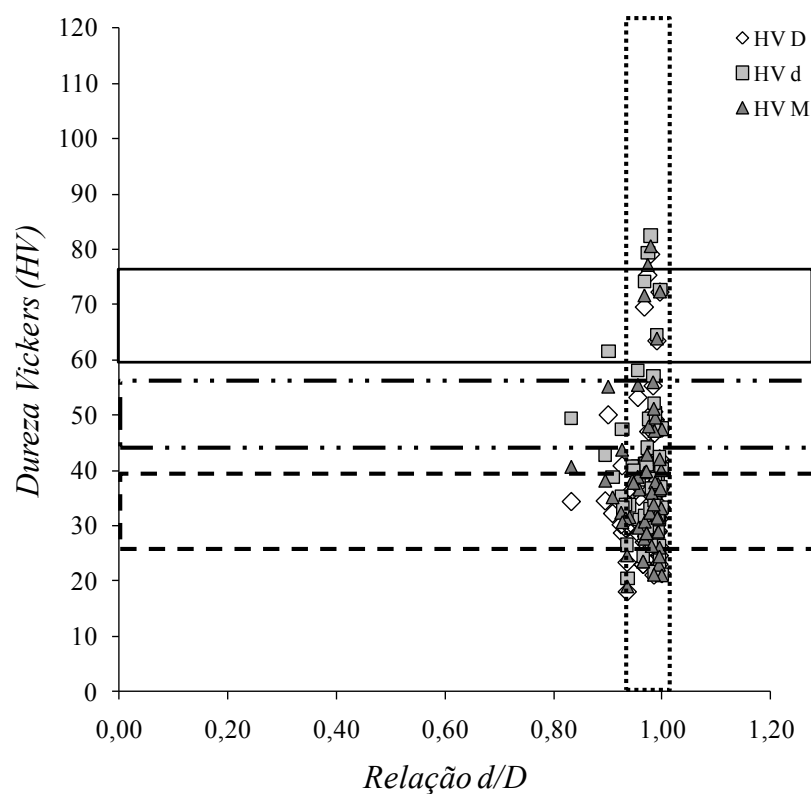


Figura 6.13: Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33PZ com 3 (três) dias de idade.

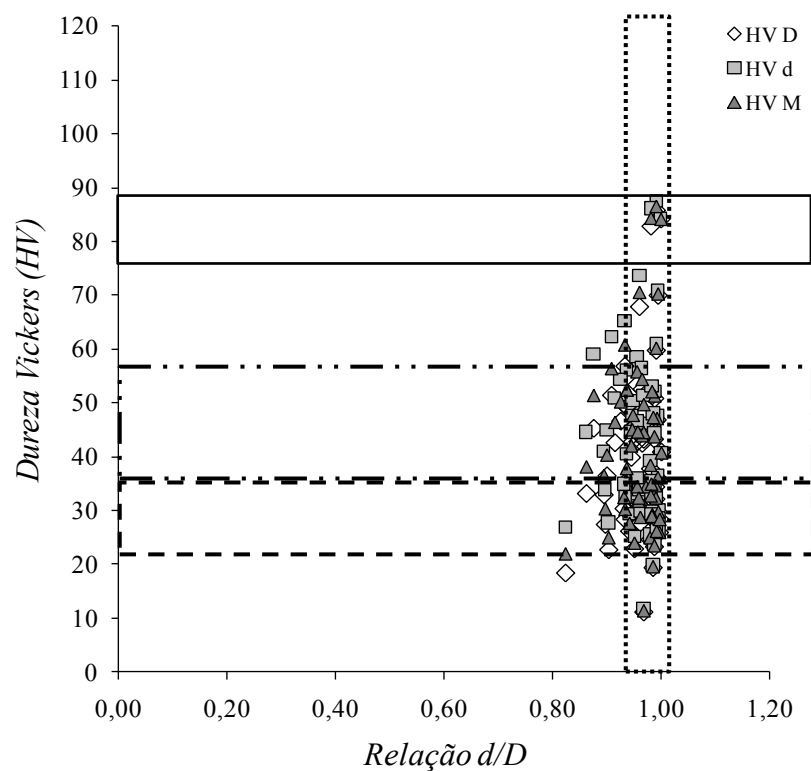


Figura 6.14: Variação da dureza Vickers em função da relação entre as diagonais medidas durante o ensaio. Mistura M33PZ com 7 (sete) dias de idade.

Observando-se estas figuras é possível perceber que o aumento da idade promove uma redução da variação da relação entre as diagonais, cujos valores tendem a serem distribuídos em torno da dureza característica de cada região, preservando-se os erros associados a fatores externos experimentais. A presença da pozolana potencializa esta redução, mesmo para primeiras idades.

Estas constatações podem estar associadas ao fato de que tanto a idade quanto a presença da pozolana afetam a distribuição das regiões das matrizes, principalmente com a redução do tamanho e da quantidade de grãos de clínquer parcialmente hidratados nas amostras, conforme discutido na seção 6.1.1. Desta forma, a diminuição destes grãos de maior dureza (ver Figura 6.7) reduz sua interferência na geometria da indentação (ver Figura 6.4).

## **6.2 Efeito da relação Água/Aglomerante (a/a), Idade e Presença da Pozolana na Microdureza de Pastas de Cimento Portland.**

### **6.2.1 Distribuições de Frequências da Microdureza Segundo as Regiões**

As Figura 6.15 a Figura 6.26 apresentam os histogramas de frequência da dureza Vickers de pastas de cimento hidratadas com e sem pozolana para duas idades e duas relações *a/a* distintas. Nestas figuras a linha preta contínua representa a fitagem dos valores de dureza segundo uma função Gaussiana simples, enquanto que as linhas em tonalidade cinza representam uma nova fitagem destes valores observando-se, no entanto, a existência de três regiões de durezas médias distintas perfeitamente distinguíveis no histograma considerado. A linha preta tracejada representa, por conseguinte, a função Gaussiana de três picos resultante.

Fator Água/Aglomerante 0,33

Sem Pozolana

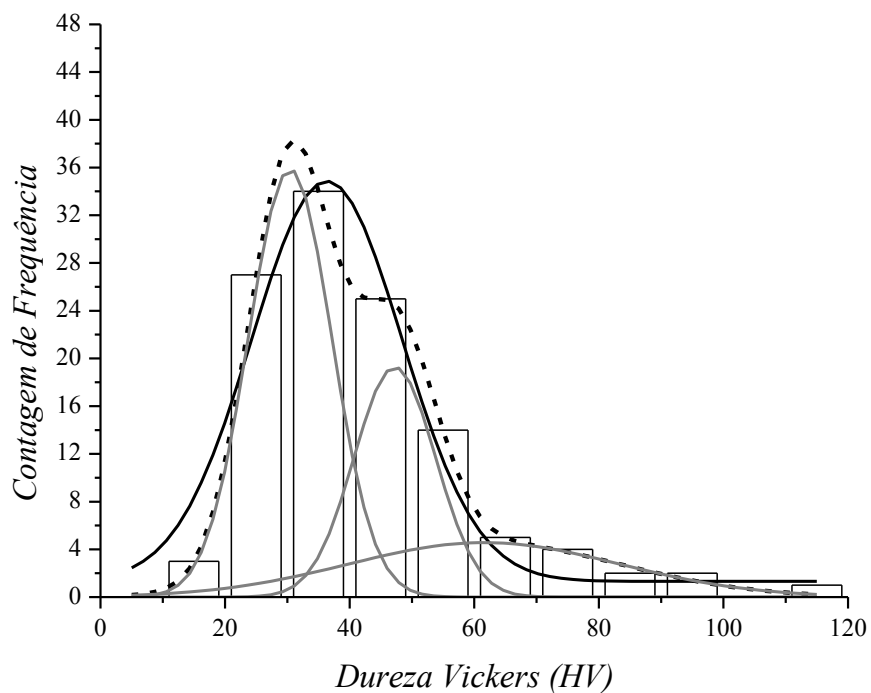


**Figura 6.15:** Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33 com 1(um) dia de idade.

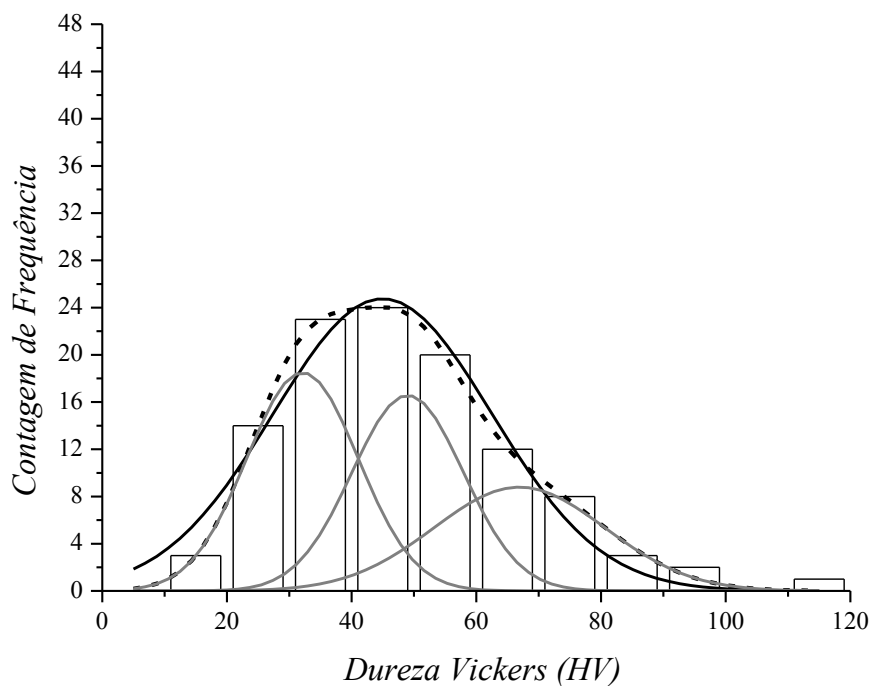


**Figura 6.16:** Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33 com 3(três) dias de idade.

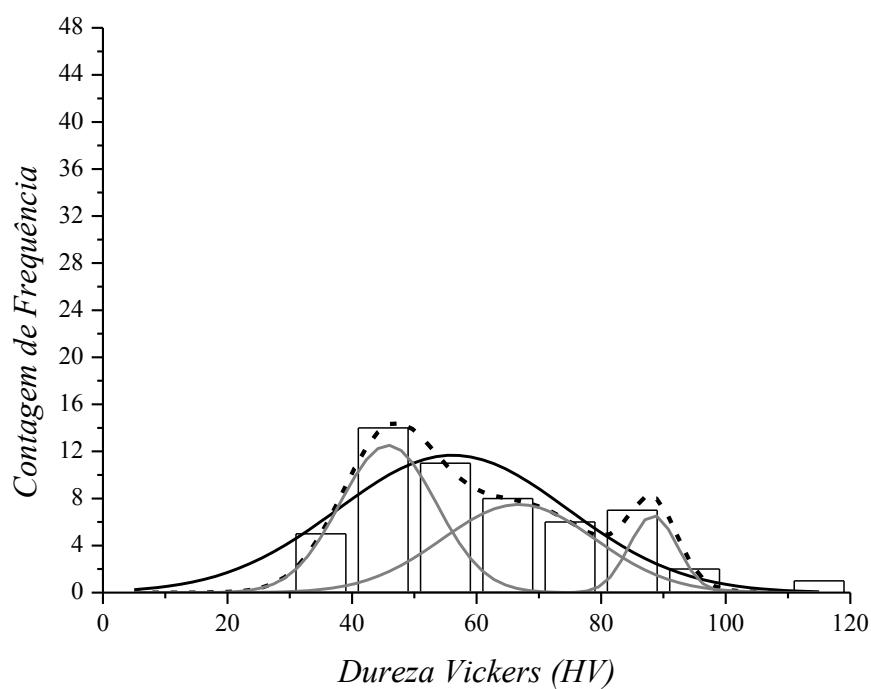


**Figura 6.17:** Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33 com 7(sete) dias de idade.

Com Pozolana

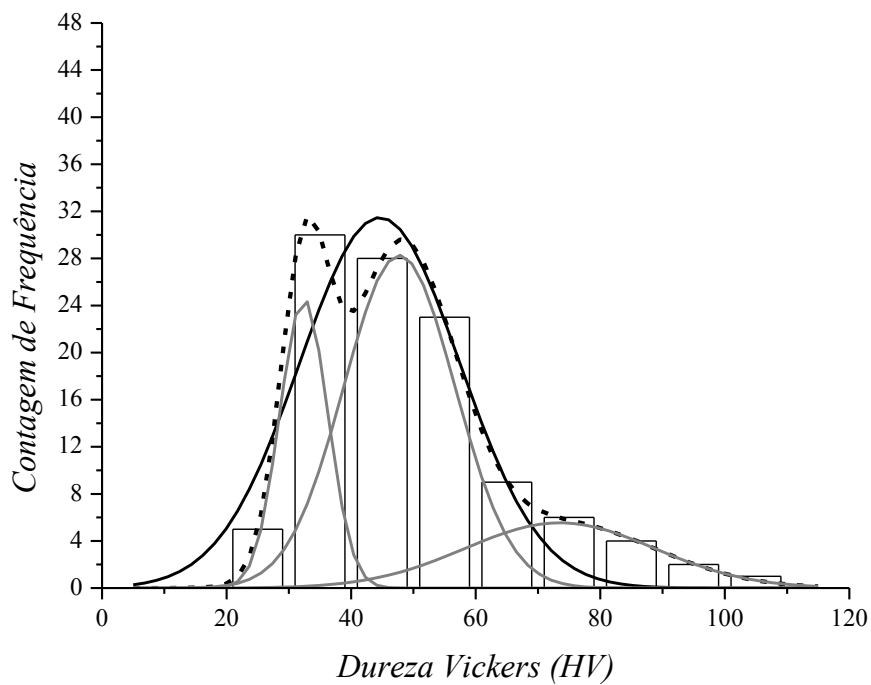


**Figura 6.18:** Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33PZ com 1(um) dia de idade.

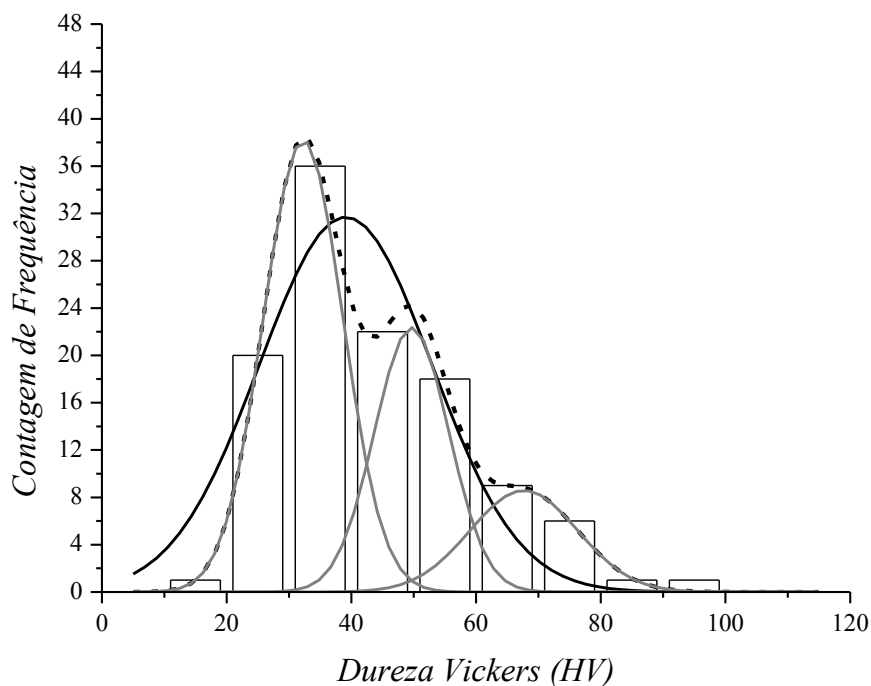


Figura 6.19: Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33PZ com 3(três) dias de idade.

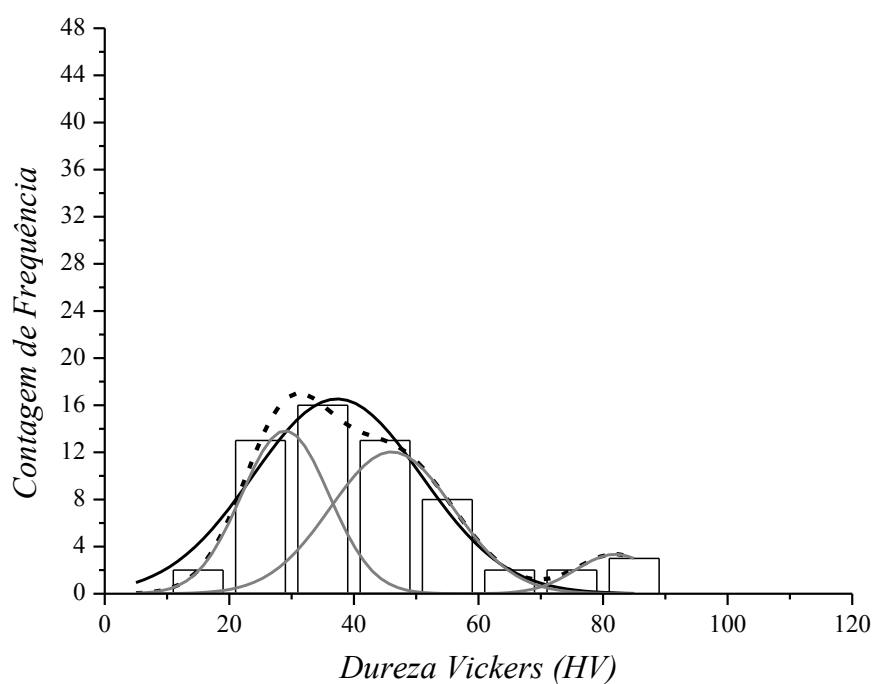


Figura 6.20: Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M33PZ com 7(sete) dias de idade.

Fator Água/Aglomerante 0,44

Sem Pozolana

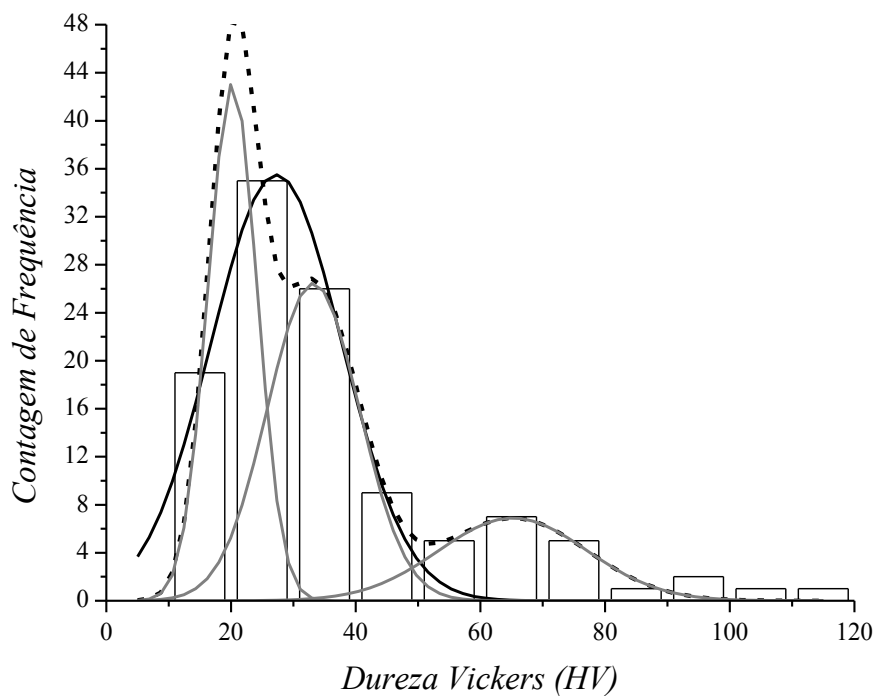


Figura 6.21: Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M44 com 1(um) dia de idade.

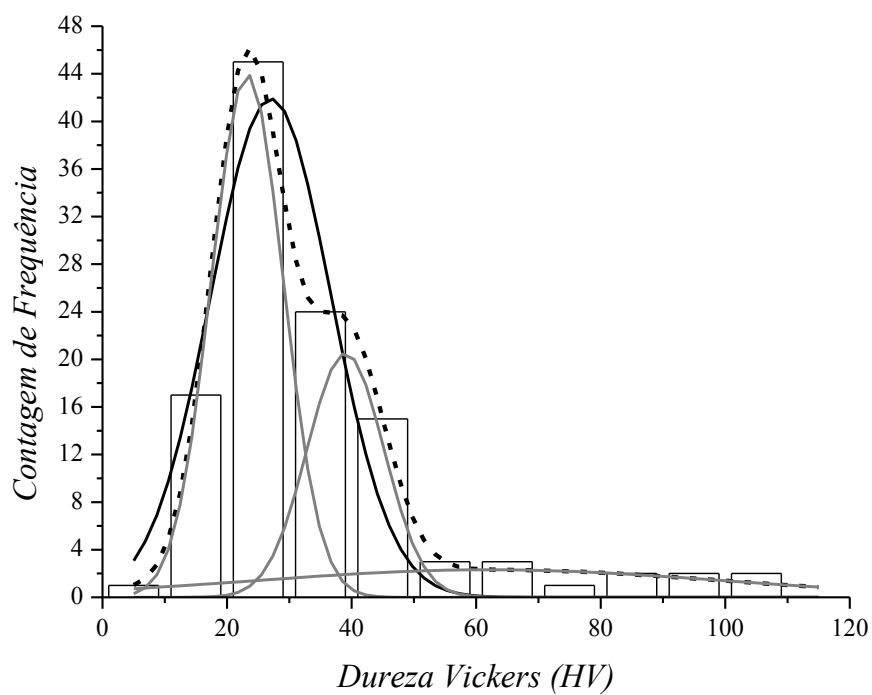


Figura 6.22: Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M44 com 3(três) dias de idade.

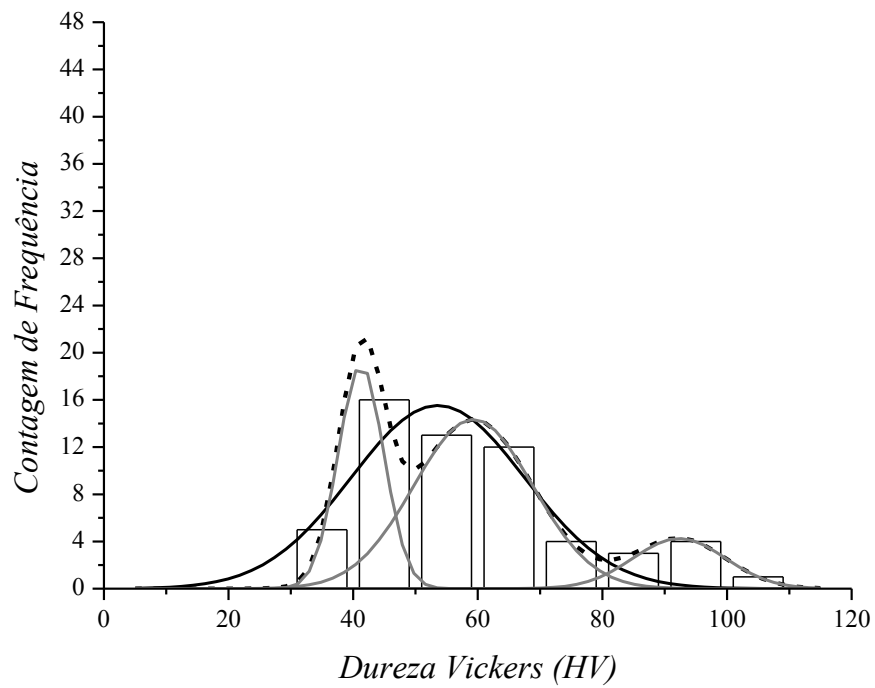


**Figura 6.23:** Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M44 com 7(sete) dias de idade.

Com Pozolana

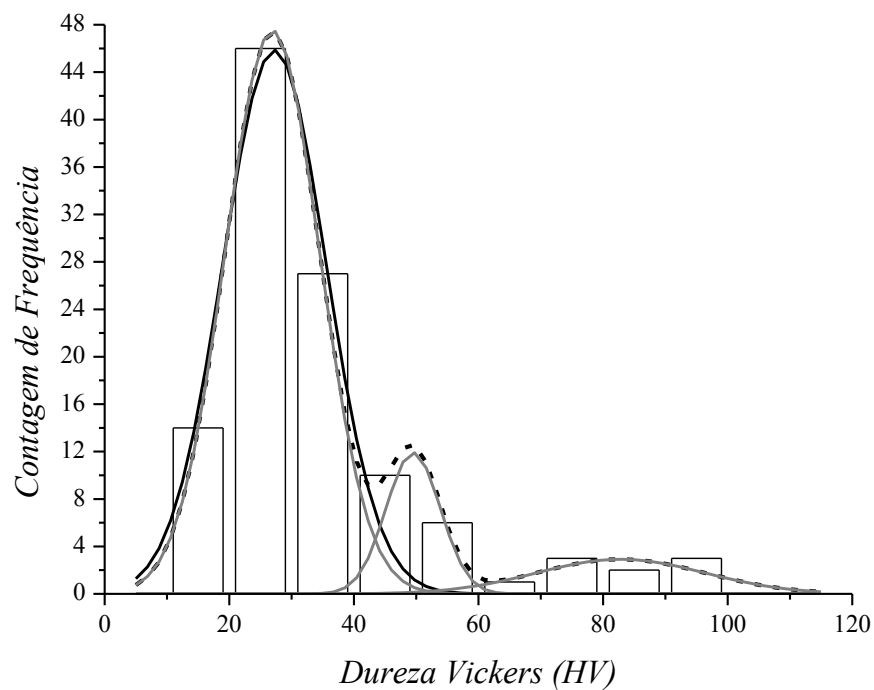


**Figura 6.24:** Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M44PZ com 1(um) dia de idade.

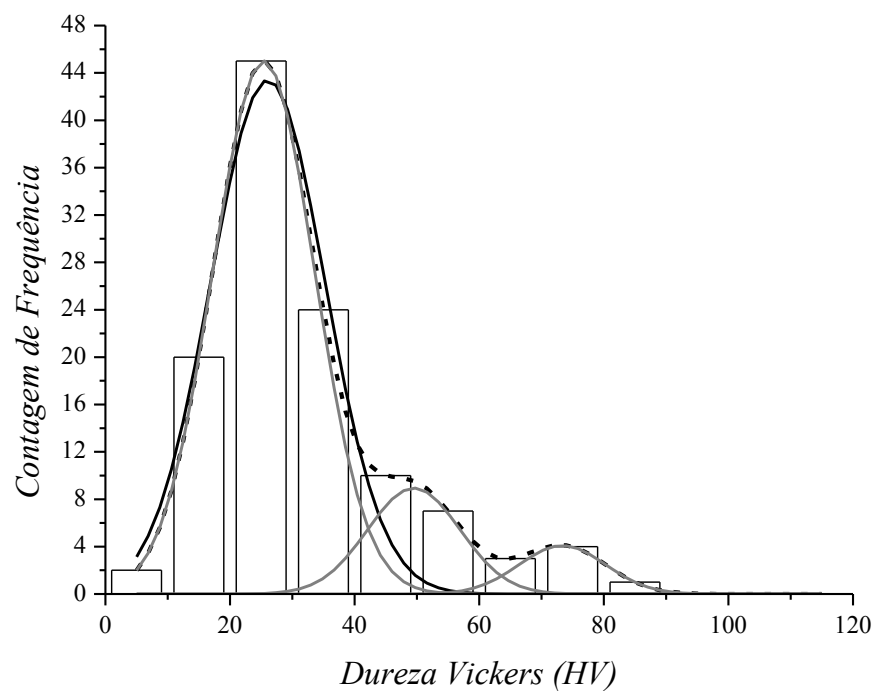


Figura 6.25: Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M44PZ com 3(três) dias de idade.

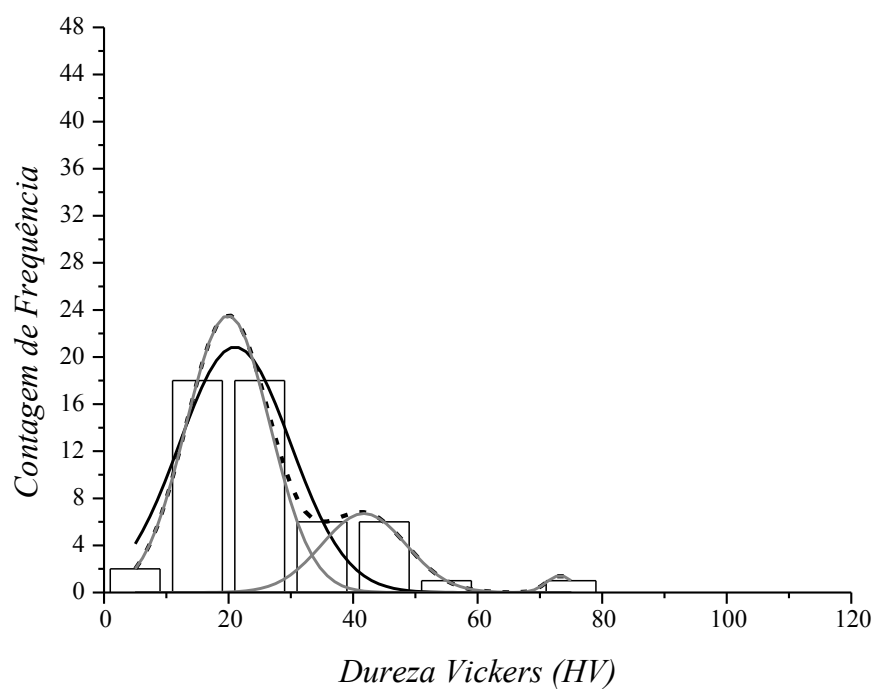


Figura 6.26: Histograma de Frequência da Dureza Vickers para mistura M44PZ com 7(sete) dias de idade.

**Tabela 6.1: Variação dos valores de dureza Vickers determinados segundo diversas abordagens : média global (HVM); centro de uma função Gaussiana simples (HVC) e centro dos diferentes picos relativos a uma função Gaussiana de três picos (HVPn, onde n é o número do pico considerado)**

| Mistura | Idade<br>(dias) | Dureza Vickers (HV) |           |          |           |           |
|---------|-----------------|---------------------|-----------|----------|-----------|-----------|
|         |                 | HVM                 | HVC       | HVP1     | HVP2      | HVP3      |
| M33     | 1               | 41,7±3,2            | 36,3±12,1 | 30,4±6,7 | 47,2±6,6  | 61,6±21,7 |
|         | 3               | 48,8±3,4            | 45,0±17,5 | 32,1±8,9 | 49,0±8,9  | 66,9±13,8 |
|         | 7               | 60,9±4,8            | 56,2±18,5 | 45,8±7,7 | 66,7±12,3 | 88,4±3,8  |
| M44     | 1               | 36,7±3,9            | 27,3±10,5 | 20,2±3,9 | 33,2±7,4  | 65,2±11,9 |
|         | 3               | 33,9±3,4            | 27,0±9,7  | 23,3±5,8 | 39,0±6,2  | 62,1±37,6 |
|         | 7               | 59,1±4,4            | 53,6±13,9 | 41,3±3,7 | 59,3±3,7  | 92,3±7,4  |
| M33PZ   | 1               | 50,3±3,3            | 44,6±12,9 | 32,4±3,9 | 47,7±8,9  | 73,5±15,3 |
|         | 3               | 43,5±2,8            | 39,1±13,8 | 32,3±6,4 | 49,7±6,0  | 67,7±8,6  |
|         | 7               | 41,5±4,1            | 37,3±13,5 | 29,0±7,0 | 46,1±9,9  | 82,0±6,4  |
| M44PZ   | 1               | 33,9±3,3            | 27,2±8,3  | 26,9±7,6 | 49,5±4,4  | 82,8±13,5 |
|         | 3               | 31,5±2,9            | 26,1±9,2  | 25,4±8,2 | 49,5±7,4  | 73,4±6,9  |
|         | 7               | 25,5±3,5            | 21,1±8,9  | 19,9±6,7 | 41,7±6,7  | 73,2±2,1  |

Independente de todos os parâmetros de interesse, as matrizes apresentam claramente uma distribuição caracterizada pela presença de três regiões, com durezas características, conforme discutido na seção 5. Porém, se faz necessário avaliar suas relações com os parâmetros de interesse e compará-las com abordagens tradicionais, que usam media globais ou distribuições simples de dureza para determinação dos efeitos de tais parâmetros nas matrizes de cimento.

## 6.2.2 Modelos Estatísticos de Correlação dos Valores de Dureza Determinados a Partir de Diversas Abordagens com os Parâmetros de Dosagem das Misturas.

A Tabela 6.2 e Tabela 6.3 apresentam o resumo da análise estatística multivariada do efeito dos parâmetros de dosagem e da idade nos valores de dureza Vickers das misturas estudadas determinados, respectivamente, segundo a abordagem da média global e segundo o centro de uma função Gaussiana simples.

### Média Global

**Tabela 6.2: Análise estatística multivariada do efeito dos parâmetros de dosagem das misturas e da idade nos valores de dureza determinados segundo a média global.**

Multiple Regression on DadosMultiSom:

Independent: Column(acteur) -> Column(Teor)  
Dependent: Column(HVM)

| Parameter   | Value     | Error    | t-Value  | Prob> t    |
|-------------|-----------|----------|----------|------------|
| Y-Intercept | 77.54903  | 7.65249  | 10.13383 | <0.0001    |
| acteur      | -33.14697 | 19.26497 | -1.72058 | 0.13611    |
| IdadeTeor   | -2.65146  | 0.42477  | -6.24203 | 7.83014E-4 |
| ac          | -98.85    | 19.26497 | -5.13107 | 0.00215    |
| Idade       | 0.9864    | 0.42477  | 2.32218  | 0.05927    |
| Teor        | 18.7485   | 7.65249  | 2.44999  | 0.04979    |

| R-Square(COD) | Adj. R-Square | Root-MSE(SD) |
|---------------|---------------|--------------|
| 0.93483       | 0.88053       | 3.67047      |

ANOVA Table:

| Item  | Degrees of Freedom | Sum of Squares | Mean Square | F Statistic |
|-------|--------------------|----------------|-------------|-------------|
| Model | 5                  | 1159.56534     | 231.91307   | 17.214      |
| Error | 6                  | 80.83413       | 13.47236    |             |
| Total | 11                 | 1240.39947     |             |             |

Prob>F

0.00168

### Centro de uma Gaussiana Simples

**Tabela 6.3: Análise estatística multivariada do efeito dos parâmetros de dosagem das misturas e da idade nos valores de dureza determinados segundo a o centro de uma distribuição Gaussiana Simples.**

Multiple Regression on DadosMultiSom:

Independent: Column(acteur) -> Column(Teor)  
Dependent: Column(HVC)

| Parameter   | Value      | Error   | t-Value  | Prob> t    |
|-------------|------------|---------|----------|------------|
| Y-Intercept | 81.77201   | 8.52659 | 9.59024  | <0.0001    |
| acteur      | -39.07273  | 21.4655 | -1.82026 | 0.11858    |
| IdadeTeor   | -2.55996   | 0.47329 | -5.40881 | 0.00165    |
| ac          | -128.70303 | 21.4655 | -5.99581 | 9.68077E-4 |
| Idade       | 1.41072    | 0.47329 | 2.98065  | 0.02462    |
| Teor        | 20.91917   | 8.52659 | 2.4534   | 0.04956    |

| R-Square(COD) | Adj. R-Square | Root-MSE(SD) |
|---------------|---------------|--------------|
| 0.93495       | 0.88075       | 4.08973      |

ANOVA Table:

| Item  | Degrees of Freedom | Sum of Squares | Mean Square | F Statistic |
|-------|--------------------|----------------|-------------|-------------|
| Model | 5                  | 1442.49347     | 288.49869   | 17.24866    |
| Error | 6                  | 100.35516      | 16.72586    |             |
| Total | 11                 | 1542.84863     |             |             |

Prob>F

0.00168

Embora ambas as abordagens, pela media global e pela medida do centro de uma função Gaussiana simples, correlacionem satisfatoriamente com todos os parâmetros de interesse, nota-se que a segunda abordagem fornece melhores índices de significância estatística.

Pode-se também constatar que a microdureza média aumenta significativamente com a idade e com a presença da pozolana, e reduz acentuadamente com o aumento da relação água/aglomerante e com as interações

entre a pozolana e a idade, devido a fatores da natureza cinética das reações química de hidratação, uma vez que tanto a reação pozolânica requer tempo para sua eficácia quanto o fenômeno de hidratação é alterado por sua presença e ao longo do tempo.

A Tabela 6.4 apresenta o resumo dos índices estatísticos obtidos a partir de uma análise estatística multivariada acerca do efeito dos parâmetros de dosagem das misturas e da idade nos valores de dureza determinados segundo duas abordagens distintas: (i) média global e (ii) das distribuições das regiões das pastas hidratadas.

**Tabela 6.4: Análise estatística multivariada do efeito dos parâmetros de dosagem das misturas e da idade nos valores de dureza determinados segundo as abordagens: (i) da média global e (ii) do centro do picos das diferentes regiões.**

| Índice Estatístico   | Parâmetro de Dosagem        | Abordagem    |          |          |          |
|----------------------|-----------------------------|--------------|----------|----------|----------|
|                      |                             | Média Global | Região A | Região B | Região C |
|                      | <i>Idade</i>                | 0,06         | 0,01     | 0,002    | 0,008    |
| Prob > /t/           | <i>Relação a/a</i>          | 0,002        | 0,001    | 0,003    | 0,65     |
|                      | <i>Presença da Pozolana</i> | 0,05         | 0,01     | 0,01     | 0,05     |
|                      |                             |              |          |          |          |
| <b>R<sup>2</sup></b> |                             | 0,93         | 0,92     | 0,92     | 0,75     |
| <b>F</b>             |                             | 17,2         | 19,6     | 19,0     | 5,1      |
| <b>Prob&gt;F</b>     |                             | 0,002        | 0,0007   | 0,0007   | 0,03     |

Os índices representativos dos modelos associados as regiões A e B, que representam regiões com características microestruturais de matriz de produtos hidratados, apresentam significância estatística com relação a todos os fatores estudados. Porém, estes modelos têm melhor associação com os parâmetros considerados do que os modelos obtidos a partir da abordagem da média global (abordagem mais popular nos estudos de microdureza de pastas de cimento) bem como a da gaussiana simples. Isto pode ser constatado através dos

menores valores da probabilidade de cada parâmetro ( $\text{Prob}>/t/$ ) e dos maiores valores de regressão multivariada ( $r^2$ ) e do coeficiente de Fisher (F). Isto significa que as análises feitas apenas com valores obtidos através de indentações feitas em regiões com características do tipo A e B tem maior possibilidade de conter informações acerca dos efeitos dos parâmetros em estudo nas propriedades micromecânicas das matrizes cimentícias avaliadas.

Como esperado, o modelo que representa o efeito dos parâmetros de interesse na microdureza de regiões na interface dos grãos (Região C) mostra que esta propriedade correlaciona satisfatoriamente com a idade e com a presença da pozolana. No entanto, a aparente contradição de que a relação  $a/a$  não seja significativa pode ser explicada pelo fato de que as medidas de interface acontecem independente dos tamanhos dos grãos bem como apresentam alto grau de variabilidade das diagonais (ver Figura 6.8), aumentando a incerteza dos valores de dureza, razão pela qual os picos característicos das regiões C serem tão largos (Figura 6.15 a Figura 6.26). No entanto, a presença da pozolana tende a favorecer regiões de interface com melhor definição desses picos (ver Figura 6.12 a Figura 6.14, e Figura 6.18 a Figura 6.20), devido ao fato de que esta presença torna a matriz mais homogênea pelo refinamento dos grãos de clínquer parcialmente hidratados (compare figuras Figura 5.3 com a Figura 5.6).

\

## ***Capítulo 7 – Avaliação do Dano na Região do Contato Pasta de Cimento-Tubo Metálico sob Diferentes Condições de Contato***

---

### **7.1 Apresentação dos Resultados**

Buscando uma avaliação do dano na região do contato pasta de cimento-tubo metálico, provocado pela submissão da região considerada a pressões elevadas, foram avaliadas as características micromecânicas e microestruturais da região próxima ao referido contato em sistemas compósitos sob diferentes condições de contato, conforme discriminado no item 3.2.5.

Os resultados da caracterização micromecânica, traduzidos em valores de microdureza Vickers, encontram-se resumidos na Tabela 7.1, os quais são apresentados em função da condição do contato e da distância do contato remanescente entre o cimento e o tubo.

A Figura 7.1 apresenta uma imagem de microscopia ótica ressaltando o aspecto das indentações ocasionadas pelo ensaio de microdureza Vickers na região do contato pasta de cimento-tubo metálico. A Figura 7.2 permite uma melhor visualização da variação dos dados referentes à Tabela 7.1.

**Tabela 7.1: Variação dos valores de dureza Vickers de pastas de cimento com e sem pozzolana em função da distância da superfície de contato pasta-tubo metálico para sistemas submetidos a diferentes condições de contato.**

| DI<br>( $\mu\text{m}$ ) | Dureza Vickers<br>(HV) |                 |                 |
|-------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
|                         | Condição de Contato    |                 |                 |
|                         | LS                     | LS              | NaCl            |
| 10                      | $23,5 \pm 3,1$         | $35,1 \pm 6,7$  | $41,6 \pm 5,2$  |
| 20                      | $39,1 \pm 8,5$         | $36,1 \pm 7,4$  | $55,0 \pm 6,7$  |
| 30                      | $45,3 \pm 7,4$         | $41,6 \pm 8,9$  | $58,2 \pm 9,0$  |
| 40                      | $39,6 \pm 6,6$         | $49,4 \pm 8,5$  | $58,8 \pm 10,9$ |
| 50                      | $45,3 \pm 5,9$         | $50,6 \pm 10,3$ | $52,4 \pm 7,5$  |
| 60                      | $38,7 \pm 5,3$         | $47,3 \pm 7,2$  | $52,7 \pm 7,1$  |
| 70                      | $39,7 \pm 5,5$         | $45,8 \pm 6,9$  | $54,3 \pm 10,5$ |
| 80                      | $41,1 \pm 7,1$         | $47,7 \pm 6,2$  | $44,9 \pm 4,0$  |
| 90                      | $38,2 \pm 3,6$         | $42,0 \pm 5,2$  | $58,4 \pm 6,6$  |
| 100                     | $41,5 \pm 7,8$         | $48,3 \pm 7,8$  | $49,4 \pm 9,7$  |
|                         | M44                    | M44PZ           | M44PZ           |
|                         |                        | Mistura         |                 |

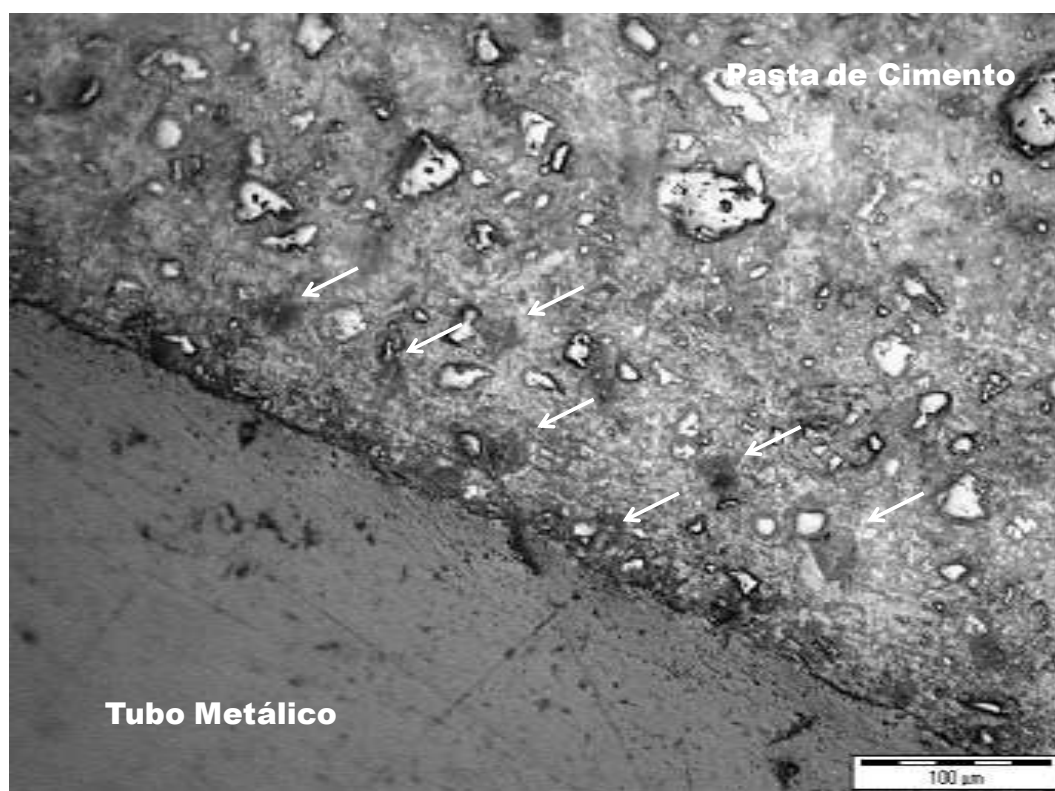


**Figura 7.1: Imagem de microscopia ótica ressaltando o aspecto das indentações ocasionadas pelo ensaio de microdureza Vickers na região do contato pasta de cimento-tubo metálico.**

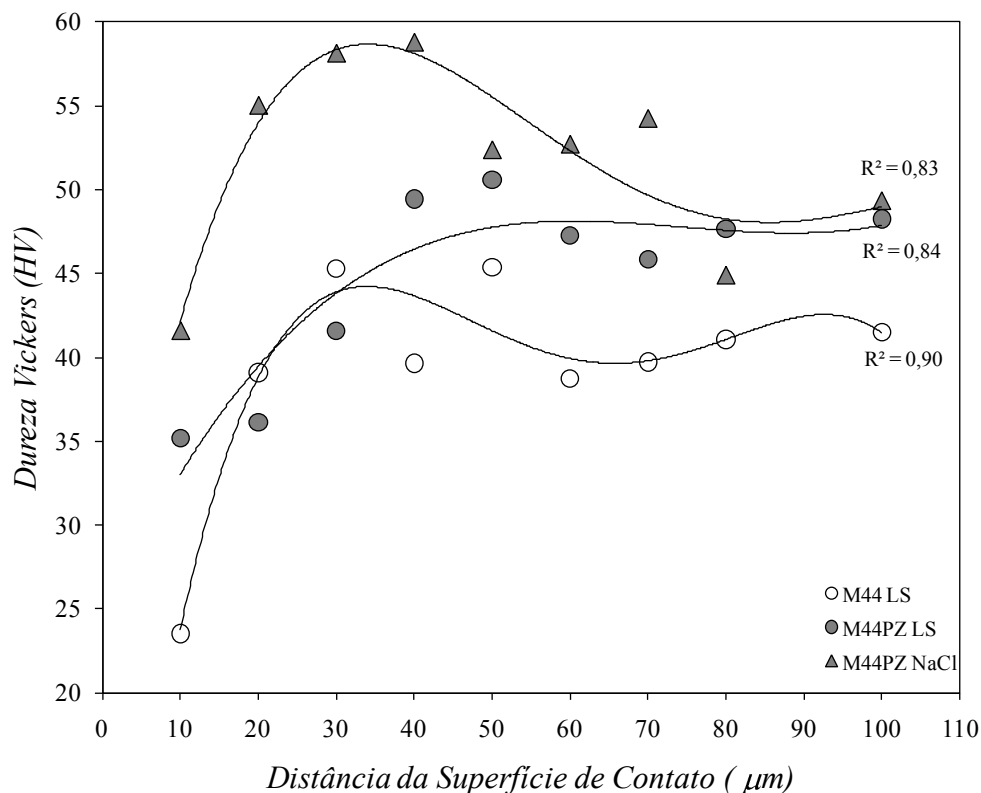


**Figura 7.2:** Efeito da presença da pozolana e da condição de contato do tubo na microdureza Vickers da região do contato pasta de cimento-tubo metálico de sistemas compósitos cimentícios com e sem pozolana.

Na figura acima observa-se que as microdurezas variam mais pronunciadamente em regiões próximas ao contato entre a pasta de cimento e o tubo metálico, independente do tratamento e da presença da pozolana. Observa-se ainda que, nas superfícies limpas e secas, as microdurezas tendem a se estabilizar a partir de valores referentes a pontos distantes 50 e 80 μm da referida superfície de contato para amostras sem e com pozolana, respectivamente. Na amostra cujo contato teve a presença do NaCl, as durezas médias foram bastante superiores aos da amostra sem e com pozolana, mesmo em distancias até 90 μm.

As figuras Figura 7.3 a Figura 7.7 apresentam micrografias de seções transversais das pastas de cimento após extraídas do sistema pasta de cimento-tubo metálico de regiões próximas à superfície de contato remanescente com o tubo (ver Figura 3.9), com diferentes matrizes e condições de contato, e idade igual a três dias.

Na Figura 7.3 e Figura 7.4 (em maior magnitude), pode-se constatar a existência de uma camada porosa próxima da região do contato com o aço, evidenciada pela ocorrência de regiões de coloração preta, em uma faixa de aproximadamente  $50\mu\text{m}$  a  $60\mu\text{m}$  (delineada com um contorno tracejado). Nesta região, também podem ser observados a presença de grãos de clínquer parcialmente hidratados (cinza claro). À medida que a matriz se distancia da superfície de contato, as distribuições típicas das regiões descritas na seção 5.1.1 e 5.1.2 podem ser verificadas, ou seja a presença de matriz, grãos parcialmente hidratados e, em menores proporções, defeitos (ver Figura 5.8).

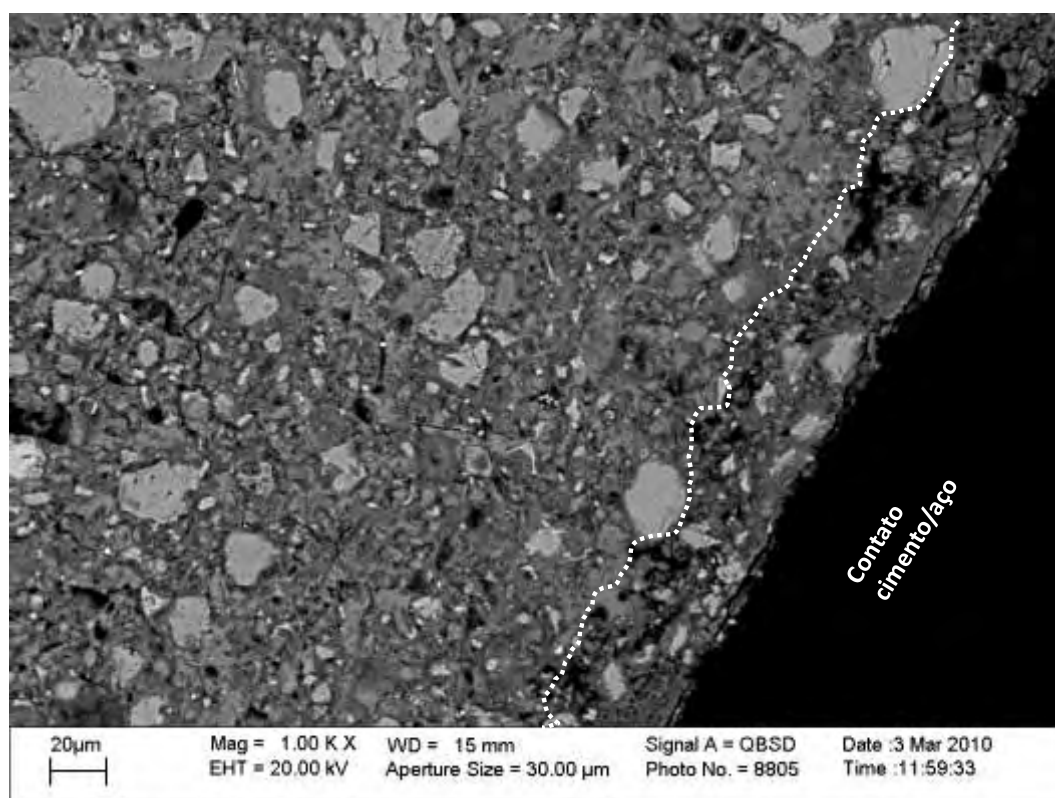


**Figura 7.3: Micrografia da seção transversal da pasta hidratada sem pozolana (M44), incluindo a superfície com condição de contato entre o cimento e o aço LS.**

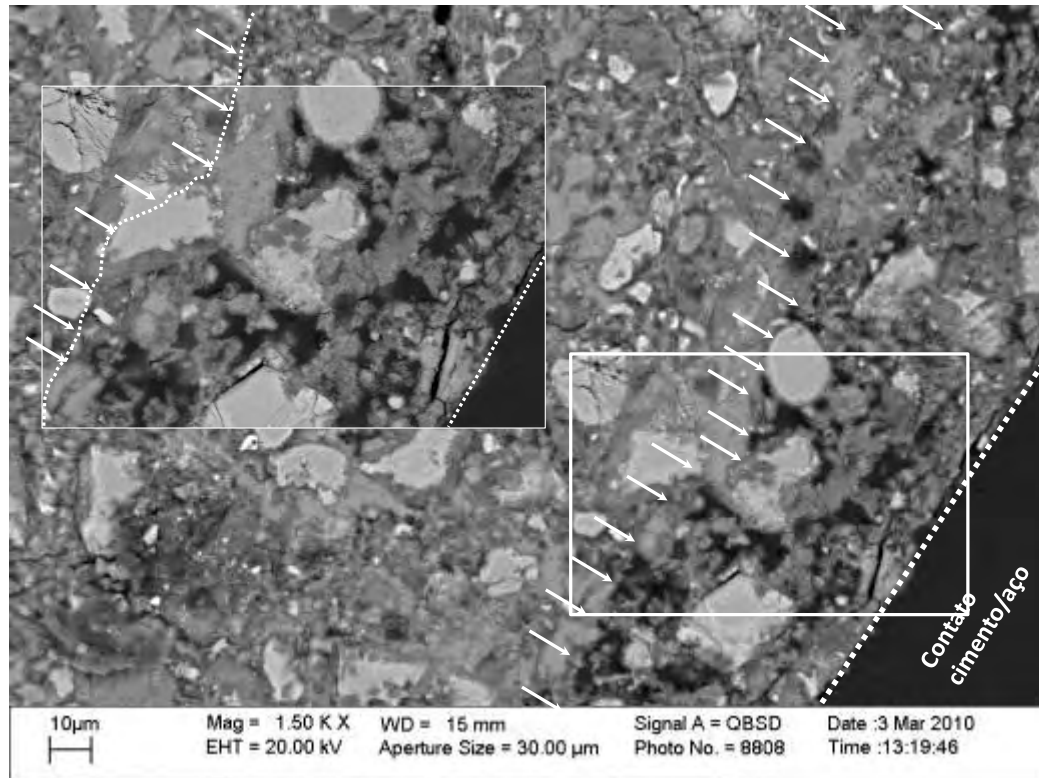


**Figura 7.4:** Micrografia da seção transversal de outra amostra de pasta hidratada sem pozolana (M44) com 3 dias, incluindo a superfície com condição de contato entre o cimento e o aço LS.

Na Figura 7.5, claramente se observa que a superfície próxima ao contato remanescente com o aço também apresenta a mesma região de característica extremamente porosa, com espessura em torno de 40 a 60µm, embora uma análise da microestrutura da pasta hidratada em áreas mais internas revela uma distribuição típica da pasta de cimento hidratada contendo pozolana, caracterizada pela ocorrência de uma matriz mais compacta com menor incidência de grãos de clínquer parcialmente hidratados com menores diâmetros (ver Figura 5.11).

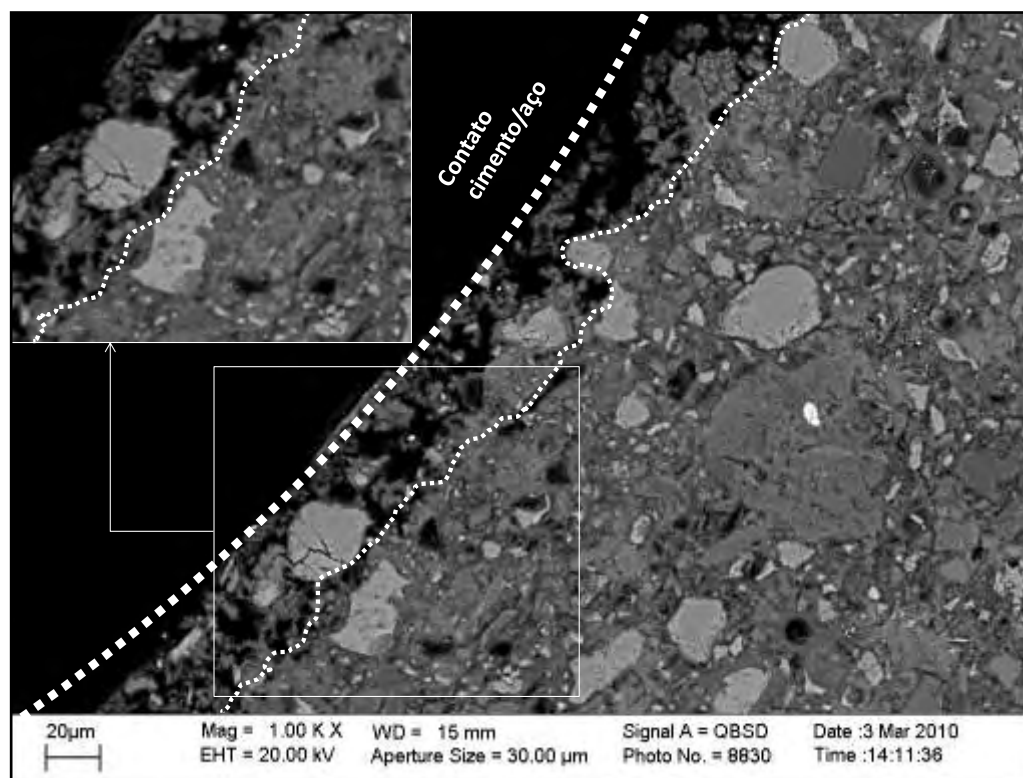


**Figura 7.5:** Micrografia da seção transversal de pasta hidratada com pozolana (M44PZ) com 3 dias, incluindo a superfície com condição de contato entre o cimento e o aço LS.

Na Figura 7.6 e Figura 7.7 observam-se as micrografias da seção transversal de duas regiões distintas das amostras de pastas contendo pozolana com relação  $a/a$  de 0,44 e idade de três dias, cuja superfície de contato do tubo metálico com a pasta foi borrifada com uma solução aquosa contendo 3% de cloreto de sódio. Como pode ser constatado, o efeito acelerador da hidratação do cimento Portland promovido pela presença deste sal acarretou na produção de uma camada superficial mais homogênea, caracterizada pela ausência da camada porosa observada nas amostras cuja superfície do aço foi apenas limpa e seca.

Ressalta-se também que embora seja possível constatar a presença de uma região destacada do corpo da matriz (Figura 7.7), esta não excedeu em espessura a valores entre 15 e 20µm. Nota-se também que há uma redução do tamanho do grão de clínquer parcialmente hidratado nesta região superficial, evidenciando um maior grau de hidratação na mesma.

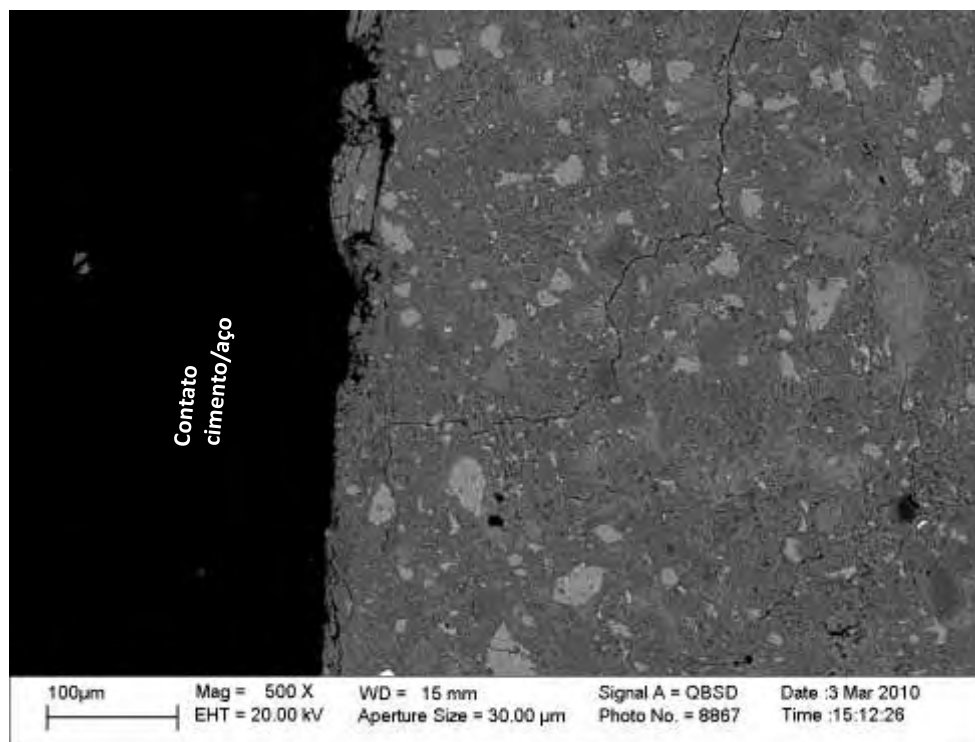


Figura 7.6: : Micrografia da seção transversal de pasta hidratada com pozolana (M44PZ) com 3 dias, incluindo a superfície com condição de contato entre o cimento e o aço com NaCl.

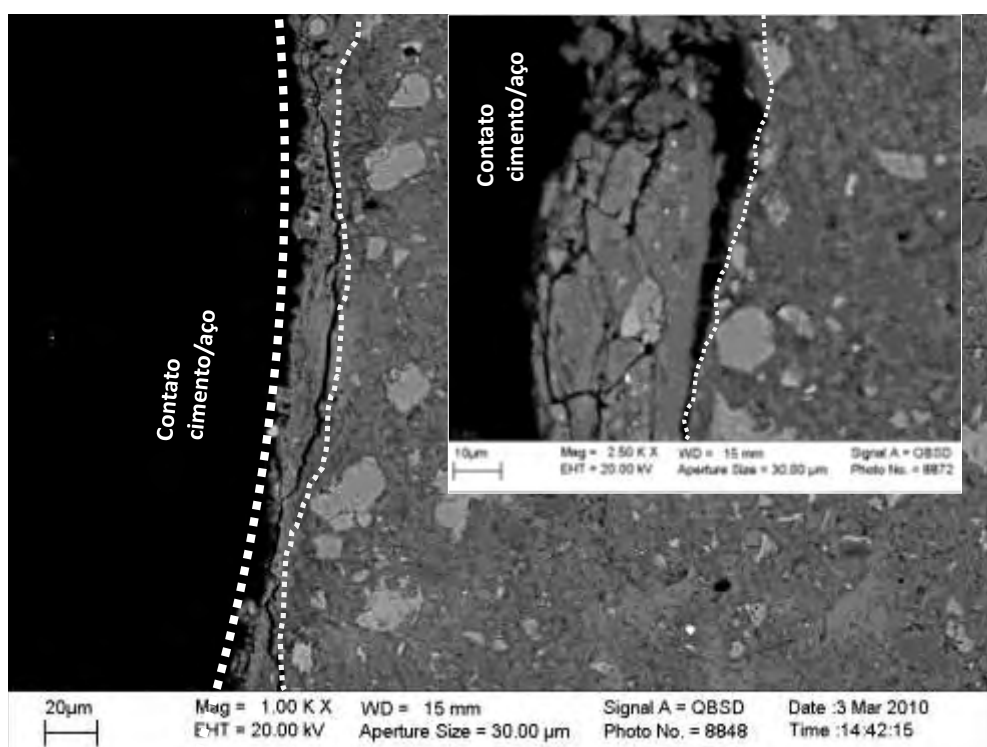


Figura 7.7: Micrografia da seção transversal de pasta hidratada com pozolana (M44PZ) com 3 dias, incluindo a superfície com condição de contato entre o cimento e o aço com NaCl.

As evidências sugerem que a condição de contato entre o tubo metálico e a pasta de cimento afeta a micromecânica da região de contato entre estes materiais através modificações no padrão de hidratação da pasta de cimento até uma certa distância em relação à superfície de contato entre estes materiais dependendo da atividade química do material de contato.

No caso do NaCl, sua atividade acelera os mecanismos de hidratação, evidenciados pela menor espessura da camada porosa e distribuição de grãos de clínquer parcialmente hidratados nesta região. A presença da pozolana potencializa a atividade química do NaCl pois os aluminados formados durante a reação pozolânica podem aumentar a capacidade de precipitação de sais contendo cloretos, tais como os sais de Friedel.

No caso das superfícies limpas e secas, esta condição de contato promove o acúmulo de um filme de água, oriunda da mistura com o cimento Portland, na superfície de contato, gerando regiões com maior relação água/cimento local.

## ***Capítulo 8 – Discussão dos Resultados***

---

### **8.1 Relação Estatística Entre os Valores de Microdureza e as Propriedades de Engenharia.**

As tabelas Tabela 8.1 a Tabela 8.4 apresentam um sumário das significâncias estatísticas entre a microdureza e propriedades de engenharia em função das abordagens: (i) da media global e (ii) das distribuições das regiões das pastas hidratadas conforme avaliadas neste trabalho. Tais índices estatísticos foram obtidos a partir dos resultados de análises estatísticas multivariadas.

**Tabela 8.1 Significância estatística entre as abordagens de microdureza com relação à Resistência à Compressão**

| Abordagem    | Prob > /t/ | R2   | F   | Prob>F |
|--------------|------------|------|-----|--------|
| Média Global | 0,07       | 0,3  | 4,1 | 0,07   |
| Região A     | 0,03       | 0,4  | 6,3 | 0,03   |
| Região B     | 0,01       | 0,5  | 8,0 | 0,01   |
| Região C     | 0,4        | 0,01 | 1,0 | 0,4    |

**Tabela 8.2 Significância estatística entre as abordagens de microdureza com relação à Frequência de Ressonância**

| Abordagem    | Prob > /t/ | R2   | F   | Prob>F |
|--------------|------------|------|-----|--------|
| Média Global | 0,05       | 0,3  | 5,0 | 0,05   |
| Região A     | 0,02       | 0,4  | 7,8 | 0,02   |
| Regiao B     | 0,01       | 0,5  | 9,5 | 0,01   |
| Regiao C     | 0,6        | 0,03 | 0,3 | 0,6    |

**Tabela 8.3 Significância estatística entre as abordagens de microdureza com relação ao Módulo de Elasticidade Dinâmico**

| Abordagem    | Prob > /t/ | R2   | F   | Prob>F |
|--------------|------------|------|-----|--------|
| Média Global | 0,04       | 0,4  | 5,9 | 0,04   |
| Região A     | 0,02       | 0,5  | 8,1 | 0,02   |
| Regiao B     | 0,01       | 0,5  | 8,9 | 0,01   |
| Regiao C     | 0,70       | 0,02 | 0,2 | 0.70   |

**Tabela 8.4 Significância estatística entre as abordagens de microdureza com relação à Taxa de Amortecimento**

| Abordagem    | Prob > /t/ | R2  | F    | Prob>F |
|--------------|------------|-----|------|--------|
| Média Global | 0,1        | 0,2 | 2,7  | 0,13   |
| Região A     | 0,04       | 0,4 | 5,7  | 0,04   |
| Regiao B     | 0,01       | 0,5 | 9,0  | 0,01   |
| Regiao C     | 0,3        | 0,1 | 1,20 | 0.3    |

As evidências sugerem que a abordagem que considera a dureza das regiões específicas de pastas de cimento Portland hidratadas, apresenta maior significância estatística do que a abordagem tradicional, na qual se despreza a heterogeneidade dessas matrizes.

Pode-se constatar através dos índices estatísticos apresentados nas tabelas que a dureza das regiões A e B têm relação com as propriedades mecânicas estudadas, enquanto que o mesmo não se observa para a região C. Isto pode estar associado à natureza das fases predominantes nestas regiões. Ora, uma vez que (i) a dureza da região B sempre teve melhor correlação com as propriedades mecânicas das matrizes e (ii) a região A se caracteriza pela matriz com menor influência da inclusão de grãos de clínquer parcialmente hidratados, pode-se inferir que:

- a) A região A está dominada pela ocorrência do silicato hidratado de cálcio exterior (outter product), tipicamente de menor densidade,

característico da hidratação por dissolução e precipitação que ocorre em maiores distâncias do grão de clínquer.

- b) A fase de CSH encontrada na região B (inner product) possui maior densidade, típico da hidratação que ocorre em menores distâncias do grão de clínquer.

Desta maneira, a significância estatística observada mediante as correlações entre os valores de microdureza e as propriedades mecânicas das pastas de cimento hidratadas em separado permite um melhor entendimento das variações microestruturais no contato entre o cimento e o aço. Isto confirma o papel predominante da qualidade do contato no desempenho mecânico desta região sobre as características individuais das pastas hidratadas isoladamente, uma vez que menores durezas foram observadas nas áreas próximas a este contato.

## ***Capítulo 9 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros***

---

### **9.1 Conclusões**

No presente trabalho buscou-se:

*“avaliar o papel da reação pozolânica em pastas hidratadas de cimento Portland nas variações das propriedades físicas, mecânicas e microestruturais da pasta e da região de contato do sistema tubo metálico-matriz cimentícia nas primeiras idades, utilizando técnicas microestruturais e não destrutivas”.*

Dentro do escopo deste trabalho, as seguintes conclusões puderam ser extraídas a partir dos resultados obtidos:

1. A atividade pozolânica do resíduo de cerâmica vermelha é suficiente para alterar as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de pastas de cimento Portland contendo 20% de substituição do cimento por este material, através da promoção de uma maior homogeneidade na estrutura das pastas hidratadas, contendo esta adição, mesmo em idades tão pequenas quanto as avaliadas.
2. A microdureza das pastas de cimento Portland sofre a influência da presença das diferentes regiões microestruturais característica deste tipo de material e da variação dos padrões de distribuição destas

regiões ocasionados por variações nos parâmetros de dosagem das pastas.

3. As variações características e propriedades microestruturais das pastas de cimento representadas pelas variações nos padrões de distribuição das diferentes regiões microestruturais presentes nestes compósitos correlacionam-se estatisticamente com os parâmetros de dosagem das pastas e com suas propriedades mecânicas.
4. O entendimento da técnica de microdureza aplicada a materiais de microestrutura complexa como pastas de cimento hidratadas permitiu entender o papel predominante da condição de contato entre o tubo metálico e a pasta de cimento sobre as propriedades da pasta em separado após a ocorrência de um dano mecânico.

Como conclusão geral para o presente trabalho afirma-se que:

*“A caracterização micromecânica de pastas de cimento e de seus contatos com outros materiais permite o desenvolvimento de estratégias mais eficientes para aumentar a eficácia de projeto, execução e vida útil de sistemas estruturais complexos tais como os poços de petróleo, permitindo também colaborar para o entendimento do papel das propriedades dos materiais constituintes em separado e de suas interações no comportamento global destes sistemas”.*

## **9.2 Sugestões para Trabalhos Futuros**

- a) Avaliar a região do contato entre compósitos cimentícios e superfícies metálicas em sistemas sujeitos a ambientes com temperatura e pressão variadas.
- b) Avaliar a região do contato entre compósitos cimentícios superfícies metálicas em sistemas submetidos a tratamentos superficiais diferenciados destas superfícies.
- c) Correlacionar parâmetros da hidratação de pastas de cimento Portland com propriedades da região do contato pasta-superfície metálica como tensão de aderência e capacidade de isolamento hidráulico.

## *Referências Bibliográficas*

---

ABBAS, R. et al., **Solutions for long-term zonal isolation**. Oilfield Review, autumn 2002. p. 16-23.

ALVES, S. M. S. **Desenvolvimento de compósitos resistentes através da substituição parcial do cimento por resíduo da indústria cerâmica**. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2002. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. 64p.

ARAÚJO, P.M. Etude par indentation interfaciale de l'adhérence du revêtement Ni-Cr projeté thermiquement: Influence de l'hydrogène et effets thermiques. Lille: Université des Sciences et Technologies de Lille, 2000. These. 179p.

ASBRIDGE, A.H.; C.L. PAGE; M.M. PAGE. **Effects of metakaolin, water/binder ratio and interfacial transition zones on the microhardness of cement mortars**. Cement and Concrete Research, 2002. 32(9): p. 1365-1369.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11581** – Determinação dos tempos de pega do cimento. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653** – Materiais pozolânicos – Especificação. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5751** – Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752** – Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6474** – Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214** – Areia normal para ensaio de cimento. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215** – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7223** – Concreto: determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone . Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778** – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – Índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779** – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBRNM 76** – Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 1998.

AY N.; ÜNAL, M. The use of waste ceramic tile in cement production. **Cement and Concrete Research** **30**, 2000. p. 497 – 499.

BARTOS, P. J. M. and W. ZHU. **Effect of microsilica and acrylic polymer treatment on the ageing of GRC**. Cement and Concrete Composites, 1996. 18(1): p. 31-39.

BEZERRA, U.T. **Compósitos Portland-Biopolímero para cimentação de poços de petróleo**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006. Tese de Doutorado do Curso de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Mecânica. 287p.

BRUFATO, C. *et al.* **From mud to cement - building gas wells**. Oilfield Review, 2003

BUCKLE, H. **L'essai de microdureté et ses applications**. Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de L'air, 1960

BUENFELD, N.R. NEWMAN, J.B. **The development and stability of surface layers on concrete exposed to sea-water**. Cement and Concrete Research V.16(5), 1986. p. 721-732.

CARPENTER, R. B.; BRADY, J. L.; C.G. BLOUNT. **Effects of temperature and cement admixes on bond strength**. Journal of Petroleum Technology, 1992. p. 880-886.

CARTER, L.G. and EVANS, G.W. **A study of cement-pipe bonding**. Journal of Petroleum Technology, 1964. p. 157-160

CHICOT, D.; P. DÉMARÉCAUX; J. LESAGE. **Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests**. Thin Solid Films, 1996. 283(1-2): p. 151-157.

CONSTANTINIDES, G. and F.-J. ULM. **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, 2004. 34(1): p. 67-80.

CONSTANTINIDES, G. et al. **Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: principles and validation**. Materials Science and Engineering, 2006. 430(1-2): p. 189-202.

CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J.; VLIET, K.V. **On the use of nanoindentation for cementitious materials**. Materials and Structures, 2003. 36: p. 191-196.

CORDEIRO, G. C. et al. **Caracterização de resíduo de tijolo cerâmico moído para uso como aditivo mineral em concretos e argamassas**. In: IBRACON – 2002, 44<sup>o</sup> Congresso Brasileiro do Concreto. **Anais...** Belo Horizonte - Mg, 2002.

De LARRARD, F. Concrete mixture proportioning: a scientific approach. **Modern concrete technology series, vol. 9**, E&FN SPON, London, 1999.

ECONOMIDES, J. M.; WATTERS, L. T. S.; DUN-NORMAN. **Petroleum Well Construction**. England: John Wiley & Sons Ltd, 1998.

EVANS, G. W.; and CARTER, L.G. **Bonding Studies of Cementing Compositions to Pipe and Formations** API Division of Production, 1962.

MASSAZA, F. Pozzolana and Pozzolanic Cements. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, P.C. Hewlett, Editor. 1998, Reed Educational and Professional Publishing Ltd.: Oxford.

FARIAS FILHO, João de; ROLIM, J. S.; TOLEDO FILHO, R. D. Potencialidades da metacaolinita e do tijolo queimado moído como substitutos parciais do cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, Pb. V.4 n.3 UFPB, 2000. p. 437-444.

FERREIRA, R. M.; JALALI, S. **Evaluation of tests commonly used for measuring concrete durability**. . In: Sustainable Construction Into the Next Millennium: Environmentally, Friendlily and Innovative Cement Based Materials. **Anais...** João Pessoa – Pb, 2000.

GERBERICH, W.W., et al. **Interpretations of indentation size effects**. Journal of Applied Mechanics, 2002. V.69. p. 433-442.

GLASSER, F. P. Chemistry of the alkali-aggregate reaction, in **The alkali aggregate reaction in concrete**. R. N. Swamy Editor. 1992, Blackie and Son Ltd: London. p. 336.

GLASSER, F. P.; KINDNESS, A.; STRONACH, S. A. Stability and solubility relationships in AFm phases: Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. **Cement and Concrete Research** 29(6), 1999. p. 861 – 866.

GLINICKI, M. A.; and M. ZIELINSKI. **Depth-sensing indentation method for evaluation of efficiency of secondary cementitious materials**. Cement and Concrete Research, 2004. 34(4): p. 721-724.

GONÇALVES, J. P. **Desenvolvimento e caracterização de concretos de baixo impacto ambiental contendo argila calcinada e areia artificial**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2005. Tese de Doutorado.

GONÇALVES, J.P., et al. **Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick**. Construction and Building Materials, 2009. 23(5): p. 1971-1979.

HARTSHORN, S.A., J.H. SHARP, AND R.N. SWAMY. **Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes**. Cement and Concrete Research, 1999. 29(8): p. 1331-1340.

IGARASHI, S.; A. BENTUR, and S. MINDESS. **Microhardness testing of cementitious materials**. Advanced Cement Based Materials, 1996. 4(2): p. 48-57.

IGARASHI, S.; A. BENTUR; and S. MINDESS. **The effect of processing on the bond and interfaces in steel fiber reinforced cement composites**. Cement and Concrete Composites, 1996. 18(5): p. 313-322.

JENNINGS, H.M., et al. **A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste**. Cement and Concrete Research, 2007. 37(3): p. 329-336.

JORDAN, R.W. **The effect of stress, frequency, curing, mix and age upon damping of concrete**. Magazine of Concrete Research, 1980. V.32: p. 195-205.

LAWN, B. and R. WILSHAW. **Review. Indentation fracture: principles and applications**. Journal of Materials Science, 1975. V.10: p. 1049-1081.

MARLOW, R.S. **Cement bonding characteristics in gas wells**. Journal of Petroleum Technology, 1989: p. 1146-1153.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2008.

NELSON, E. B. **Well Cementing**. Texas: Schlumberger Educational Services, 1990.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto**. 2 ed. São Paulo: PINI, 1997.

ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, P.C. Hewlett, Editor. 1998, Reed Educational and Professional Publishing Ltd.: Oxford.

O'FARREL, M.; WILD, S.; SABIR, B. B. Pore size distribution and compressive strength of waste clay brick mortar. **Cement & Concrete Composites** **23**, 2001. p. 81-91.

OLIVEIRA, M. P. **Estudo de um caulim calcinado do estado da Paraíba como material de substituição parcial do cimento Portland**. Campina Grande: Universidade Federal de campina Grande, 2004. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. 103p.

QUINN, G.D., R. GUETTINGS, and L.K. IVES. **A standard reference material for Vickers hardness of ceramics and hardmetals**. In: Hardness Measurements Theory and Application in Laboratories and Industries. National Institute for Standards and Technology: Washington, D.C. USA, 2004.

RADJY, F., C.W.R. **Internal friction and dynamic modulus transitions in hardened cement paste at low temperatures**. *Matériaux et Constructions*, 1969. V.2(7).

REVANKAR, G. Introduction to Hardness Testing. **ASM Handbook. V.8 Mechanical Testing and Evaluation**. ASM Handbook Committee, 2000.

RYU, J.S. and P.J.M. MONTEIRO. **Effect of specific gravity of coarse aggregate on interfacial transition zone, permeability and strength of concrete**. *British Ceramic Transactions*, 2002. V.101: p. 30-34.

SABIR, B. B.; WILD, S. **Temperature effects on the strength development in concrete containing fly ash-metakaolin blended cements**. In: Sunstainble Construction Into the Next Millenium: Enviromentally, Friendilly and Innovative Cement Based Materials. **Anais...** João Pessoa – Pb, 2000.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites** **23**, 2001. p. 441-454.

SAGWAL, K. **Review: Indentation size effect, indentation cracks and microhardness measurement of brittle crystalline solids - some basic concepts and trends**. *Crystallography Research Technology*, 2009. 44: p. 1019-1037.

SATO, N. M. N. **Análise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concretos**. São Paulo: PCC USP, 1998. Tese de Doutorado.

SETO, W.W. **Vibrações mecânicas**. Rio de Janeiro: Editora McGraw-Hill do Brasil, LTDA, 1971.

SCRIVENER, K.L. **Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification.** Cement and Concrete Composites, 2004. 26(8): p. 935-945.

SPOONER, D.C. and J.W. GOUGILL. **A quantitative assessment of damage sustained in concrete during compressive load.** Magazine of Concrete Research 1975. V. 27: p. 151-160.

SPOONER, D.C., C.D. POMEROY, and J.W. DOUGILL. **Damage and energy dissipation in cement pastes in compression.** Magazine of Concrete Research, 1976. V.28: p. 21-29.

SWAMY, N. and G. RIGBY. **Dynamic properties of hardened paste, mortar and concrete.** Matériaux et Constructions, 1971. 4: p. 13-40.

SWAMY, R. N. **Sustainable concrete for infrastructure regeneration and reconstruction.** In: Sustainable Construction Into the Next Millenium: Enviromentally, Friendilly and Innovative Cement Based Materials. **Anais...** João Pessoa – Pb, 2000.

SWAMY, R.N. **Damping mechanisms in cementitious systems.** In: Conference Organised by Society for Earthquake and Civil Engineering Dinamics. Willey Interscience, 1971.

TAYLOR H. F. W. **Cement chemistry.** London: Academic Press Limited, 1990.

THOMAS, J.E. *et al.* Fundamentos da engenharia de petróleo. 1ed. Rio de Janeiro: Interciência/ Petrobrás, 2001.

TIMOSHENKO, S.P. **Teoria da elasticidade.** Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A, 1980

TOLEDO FILHO, R. D. et al. **Desenvolvimento de concretos de baixo impacto ambiental utilizando materiais cimentícios de baixo consumo de energia e emissão de CO<sub>2</sub>.** In: IBRACON –2002, 44<sup>o</sup> Congresso Brasileiro do Concreto. **Anais...** Belo Horizonte - Mg, 2002.

TOLEDO FILHO, R. D. et al. Potential of crushed waste calcined-clay brick as a partial replacement of Portland cement. **American Concrete Institute**, 2001 - ACI SP-202, p. 147-160

TORRES, S. M. **The influence of chloride on the thaumasite form of sulfate attack in mortars containing calcium carbonate.** Sheffield: Faculty of Engineering. University of Sheffield, 2004. Thesis presented for the degree of doctor of philosophy. 263p.

TRTIK, P.; MÜNCH, B.; LURA, P. **A critical examination of statistical nanoindentation on model materials and hardened cement pastes based on virtual experiments**. Cement and Concrete Composites, 2009. 31(10): p. 705-714.

TURANLI, L.; UZAL, B.; BEKTAS, F. Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements. **Cement and Concrete Research** 35, 2005. p. 1106 – 1111.

ULM, F.-J., et al. **Does microstructure matter for statistical nanoindentation techniques?** Cement and Concrete Composites. 32(1): p. 92-99.

VELEZ, K., et al. **Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker**. Cement and Concrete Research, 2001. 31(4): p. 555-561.

VIEIRA, A.P.; TORRES, S.P.; BARBOSA, N.P. **Imobilização de resíduos urbanos: cerâmica vermelha como produto de substituição parcial do cimento Portland**. In: Brasil NOCMAT 2006. Anais... Salvador – BA, 2006.

VIEIRA, A.P.; TORRES, S.P.; BARBOSA, N.P. **Aproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha em concretos: comportamento mecânico e alcalinidade**. In: Brasil NOCMAT 2006. Anais... Salvador – BA, 2006.

VIEIRA, A.P.; TORRES, S.P.; BARBOSA, N.P. **Considerações sobre o aproveitamento do resíduo de cerâmica vermelha moído como pozolana em concretos**. In: VI Simpósio EPUSP sobre Estruturas de Concreto. Anais... São Paulo – SP, 2006

GERBERICH, W.W., et al. **Interpretations of indentation size effects**. Journal of Applied Mechanics, 2002. V.69. p. 433-442.

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1989. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrografia. 191p.

ZHU, W. and P.J.M. BARTOS. **Application of depth-sensing microindentation testing to study of interfacial transition zone in reinforced concrete**. Cement and Concrete Research, 2000. 30(8): p. 1299-1304.