

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE CONSTRUÇÃO CIVIL
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

CARLOS HENRIQUE RIBEIRO MAGRI
RHANNA BERTON

**EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE CIMENTO NO DESEMPENHO
DE MATRIZES E COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2016

CARLOS HENRIQUE RIBEIRO MAGRI
RHANNA BERTON

EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE CIMENTO NO DESEMPENHO DE MATRIZES E COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Engenharia Civil do Departamento Acadêmico de Construção Civil – DACOC – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel.

Profa. Dra. Eliane Betânia Carvalho Costa

CURITIBA
2016

FOLHA DE APROVAÇÃO

EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE CIMENTO NO DESEMPENHO DE MATRIZES E COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

Por

CARLOS HENRIQUE RIBEIRO MAGRI
RHANNA BERTON

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, defendido e aprovado em 23 de novembro de 2016, pela seguinte banca de avaliação:

Profa. Orientador – Eliane Betânia Carvalho Costa, Dra.
UTFPR

Prof. Wellington Mazer, Dr.
UTFPR

Prof. Arthur Medeiros, Dr.
UTFPR

OBS.: O documento assinado encontra-se em posse da coordenação do curso.

*Aos que amamos,
que nos deram forças para chegar até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Eis que mais uma etapa de nossas vidas chega ao fim. Neste momento, olhando para o início desta jornada e vislumbrando todo o caminho percorrido até aqui, somos tomados por um profundo sentimento de gratidão.

Aos nossos pais, pela vida, pelo amor incondicional, apoio, força e suporte. Sem vocês, não existiria nem ao menos um caminho a ser percorrido. Aos nossos amigos, pelo incentivo, compreensão e alegria. Obrigada por tornarem o caminho mais leve. Aos nossos professores, pelo conhecimento, paciência e doação. Sem vocês, ainda estaríamos no ponto de partida. Em especial, à nossa orientadora Eliane, pela motivação, empenho, disponibilidade e pelo auxílio em absolutamente tudo que foi necessário. Obrigada por representar um norte neste trabalho e por fazer dele uma realidade. A todos vocês, nosso muitíssimo obrigado. Este trabalho é resultado do exemplo, força e confiança que cada um nos transmitiu.

A Deus, autor dos nossos caminhos, graças pela força e por nos conduzir nesta jornada.

Por fim, nossa gratidão um ao outro. Juntos, embarcamos neste desafio e somamos forças para seguir em frente. Foi um prazer.

RESUMO

BERTON, R.; MAGRI C. H. R. **Efeito da redução do teor de cimento no desempenho de matrizes e compósitos cimentícios**. 2016. 64 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

O presente trabalho tem como objetivo analisar o efeito da substituição parcial do cimento por materiais finos – calcário e nanossílica – no desempenho de matrizes e compósitos cimentícios. O interesse pela redução da utilização do cimento deve-se ao grande impacto ambiental provocado por sua fabricação: intenso uso de recursos naturais e significativa emissão de dióxido de carbono prejudiciais ao aquecimento global. O calcário, material não reativo, possui conhecido efeito positivo no preenchimento de vazios; e a nanossílica, além dos efeitos físicos, é um material pozolânico e reage com compostos do cimento formando um produto mais resistente. Para estudo dos efeitos da substituição do cimento, avaliou-se a influência da sua substituição por teores de 5%, 25%, 45% e 65% por calcário e pelo teor de 2% de nanossílica, avulsa e combinada com 25% do primeiro material. O efeito da aglomeração de partículas foi minimizado pela adição de dispersante a base de poliacrilato num teor de 0,02% em relação à massa total de sólidos. O teor de água foi determinado pelo modelo de Powers. As argamassas foram avaliadas no estado fresco por ensaios de densidade de massa, teor de ar incorporado e índice de consistência. No estado endurecido, foram realizados ensaios de porosidade e resistência à compressão. O desempenho mecânico da interface argamassa-granito foi avaliado pela resistência de aderência à tração aos 28 dias. Os resultados obtidos mostram que a substituição do cimento por finos calcários tem mais impacto para a resistência à compressão do que para a resistência de aderência à tração. No entanto, pode ser vantajosa em ambos os casos, desde que verificado o desempenho mecânico requerido para aplicação em argamassas ou em sistemas de revestimentos. A incorporação de nanossílica não contribuiu de maneira significativa para o desempenho mecânico, provavelmente devido à pouca idade dos compostos ensaiados.

Palavras-chave: **Cimento; calcário; nanossílica; finos; desempenho mecânico.**

ABSTRACT

BERTON, R.; MAGRI C. H. R. **The effect of reducing cement content on the performance of matrix and cement composites.** 2016. 64 p. Final course assignment – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

The main purpose of this research is to investigate the effect of partial replacement of cement by fine particles materials – limestone and nanosilica – on the performance of cementitious matrices and composites. The concern in reducing the use of cement is due to the great environmental impact of its production: the use of high amount of natural resources and carbon dioxide emissions that contributes to the increase of global warming. The limestone is an inert material known by its positive effect of the filling voids and nanosilica that besides this physical effect has a pozzolanic activity. It reacts with the hydrated products of cement to produce compounds more resistant than the original. For the evaluate the effects of cement reduction, mortars were made with 5%; 25%; 45% and 65% of limestone and with the 2% of nanossilica in replacement of weight cement. The use of nanossilica was evaluated alone and in combination with 25% of limestone – both content were in replacement of weight cement. The agglomeration effect was reduced by the adding 0.02% of polycarboxylate-based dispersing admixture in relation to total weight of solids. The water content was determined by Powers' model. Mortars were evaluated by bulk density, air content by gravimetric method and flow table test in the fresh state. Porosity and compressive strength test were developed in hardened state. The mechanical performance of granite-mortar interface was evaluated by bond strength at 28 days. The results showed that the replacement of cement by limestone fines has more impact to compressive strength of mortar than bond strength of mortar-granite interface. However, the use of this may be advantageous in both cases, if the mechanical performance required to the application in mortar or in a rendering systems is verified. The use of nanosilica did not contribute significantly to the mechanical performance, probably it occurred due to the age of the mortars evaluated.

Keywords: **Cement; limestone; nanosilica; mechanical performance.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estimativa da produção mundial de cimento até 2050.....	12
Figura 2 - Fluxograma do processo de fabricação do cimento Portland.....	17
Figura 3 - Processos envolvidos na hidratação do cimento Portland	20
Figura 4 - Representação esquemática do efeito filler proporcionado a adição de partículas finas numa dada matriz de partículas	22
Figura 5 - Representação esquemática da hipótese do efeito de aumento da hidratação do cimento com a presença de partículas finas na matriz	22
Figura 6 - Relação entre a energia de moagem e a área superficial do clínquer e do calcário	24
Figura 7 - Comparação da distribuição granulométrica de partículas de cimento Portland, cinza volante e sílica ativa condensada	26
Figura 8 – Relação entre o tamanho e a área superficial das partículas.....	27
Figura 9 - Representação esquemática do efeito do aditivo dispersante em matrizes cimentícias	30
Figura 10 - Efeito do aditivo dispersante: repulsão entre as partículas	31
Figura 11 - Policarboxilato éter de sódio	32
Figura 12 - Influência da relação água/cimento e grau de hidratação na porosidade capilar e total da pasta de cimento	34
Figura 13 - Relação entre a resistência à compressão e logaritmo da porosidade de compactos de pasta de cimento para diferentes tratamentos de pressão e alta temperatura	35
Figura 14 - Distribuição discreta granulométrica do cimento e do calcário utilizados	40
Figura 15 - Distribuição discreta granulométrica da areia utilizada	41
Figura 16 - Absorção de água em função da raiz quadrada do tempo imerso.	42
Figura 17 - Traço unitário em massa das argamassas estudadas.	44
Figura 18 - Ensaio de resistência de aderência à tração. Na ordem: vista lateral do dinamômetro de tração acoplado às pastilhas; vista superior nas mesmas condições e pastilhas coladas aos corpos de prova aderidos ao substrato granítico.....	46
Figura 19 - Relação entre resistência à compressão e relação água/cimento	49
Figura 20 - Relação entre a porosidade e a relação água/cimento das argamassas estudadas.....	50

Figura 21 - Relação entre a resistência à compressão e o teor de substituição do cimento das amostras estudadas.....	51
Figura 22 - Resistência de aderência à tração (MPa) x Teor de substituição do cimento das argamassas estudadas.....	53
Figura 23 - Índice de ligante ($\text{kg/m}^3 \cdot \text{MPa}$) obtido para os valores de resistência à compressão x Teor de substituição do cimento (%).....	54
Figura 24 - Índice de ligante ($\text{kg/m}^3 \cdot \text{MPa}$) obtido para os valores de resistência de aderência à tração x Teor de substituição do cimento (%).....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais constituintes do cimento Portland	19
Tabela 2 - Características dos principais compostos do cimento Portland.....	19
Tabela 3 - Comparação entre matrizes cimentícias com e sem adição de material pozolânico na formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H)	23
Tabela 4 - Tipos de cimento Portland normatizados no Brasil	25
Tabela 5 - Composição química do cimento e do calcário utilizado na produção das argamassas.....	39
Tabela 6 - Propriedades físicas da areia, cimento e calcário utilizados na produção das argamassas	40
Tabela 7 - Diâmetros equivalentes (μm)	41
Tabela 8 - Porosidade e coeficiente de absorção de água do granito estudado	43
Tabela 9 - Traço unitário em massa das matrizes cimentícias estudadas	44
Tabela 10 - Caracterização das argamassas no estado fresco.....	48
Tabela 11 - Caracterização das argamassas no estado endurecido.....	49
Tabela 12 - Valores médios e coeficientes de variação da resistência de aderência à tração aos 28 dias das argamassas estudadas aplicadas em substrato granítico	52
Tabela 14 - Avaliação da eficiência do uso de ligante para as argamassas e sistemas estudados quantificada pelo índice de ligante (<i>IL</i>)	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo geral	14
1.1.2 Objetivos específicos.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 CIMENTO PORTLAND	16
2.1.1 Produção do cimento.....	16
2.1.2 Composição do cimento	18
2.1.3 Hidratação do cimento.....	20
2.2 ADIÇÕES MINERAIS	21
2.2.1 Calcário.....	23
2.2.2 Sílica ativa	25
2.3 DISPERSÃO DE PARTÍCULAS	28
2.3.1 Aditivos dispersantes.....	30
2.4 DESEMPENHO MECÂNICO DE MATRIZES E COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS...33	
2.4.1 Influência da relação água/cimento na porosidade	33
2.4.2 Influência dos finos na porosidade e no desempenho mecânico	35
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL – MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	38
3.1.1 Particulados.....	38
3.1.2 Substrato	42
3.2 PRODUÇÃO DAS ARGAMASSAS	43
3.2.1 Mistura.....	44
3.2.2 Moldagem e cura dos corpos de prova	45
3.3 MÉTODOS DE ENSAIO	45
3.3.1 Avaliação das argamassas no estado endurecido	45
3.3.2 Eficiência do uso de ligante.....	47
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	48
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS NO ESTADO FRESCO	48

4.2 COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS ARGAMASSAS	48
4.3 RESISTÊNCIA DE ADERÊNCIA À TRAÇÃO	52
4.4 EFICIÊNCIA DO USO DE LIGANTE	54
5 CONCLUSÃO	57
5.1 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1 INTRODUÇÃO

O cimento é um dos produtos mais consumidos no planeta, amplamente empregado na produção de compósitos cimentícios, tais como concretos e argamassas. No ano de 2014, a produção mundial de cimento foi de 4,3 bilhões de toneladas, o que corresponde a mais de 500 kg per capita (CEMBUREAU, 2015). Nesse mesmo ano, no Brasil, a produção atingiu a marca de 71,3 milhões de toneladas (SNIC, 2016). Até 2050, estima-se um aumento de aproximadamente 4 milhões de toneladas por ano, conforme mostrado na Figura 1, principalmente nos países em desenvolvimento que carecem de maior demanda por infraestrutura e habitação (SCHNEIDER *et al.*, 2011; IMBABI; CARRIGAN; MCKENNA, 2012).

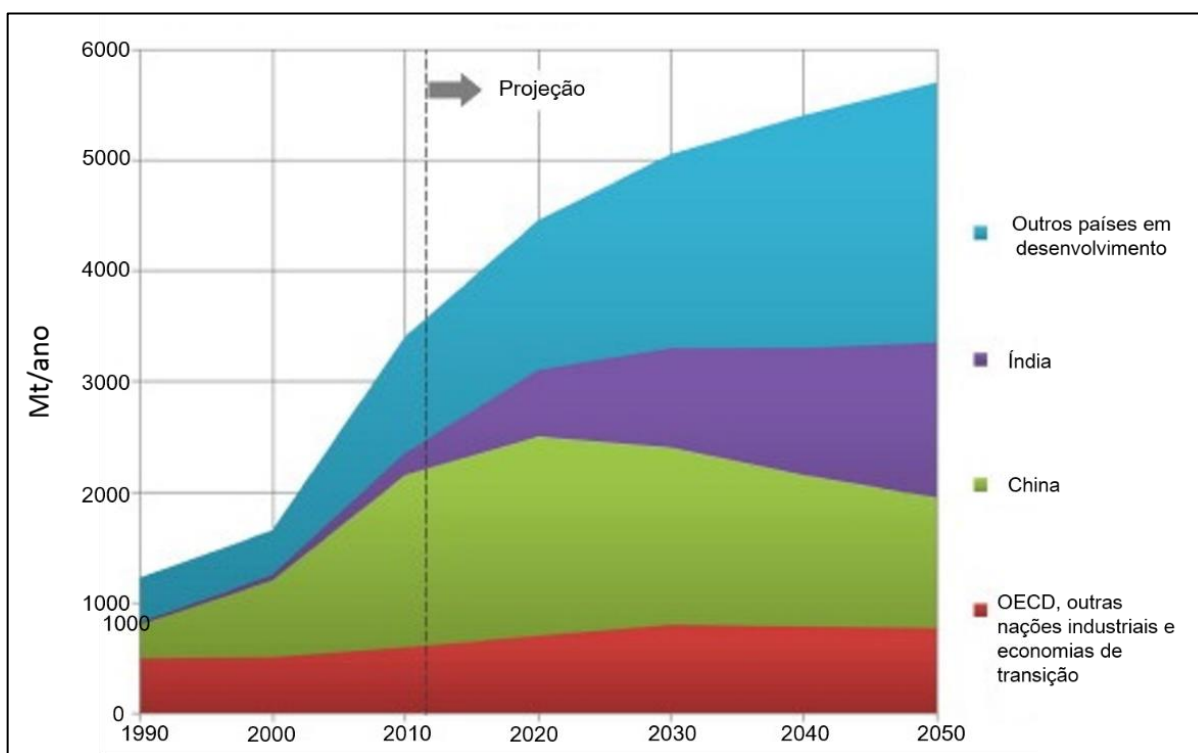


Figura 1 - Estimativa da produção mundial de cimento até 2050

Fonte: Imbabi; Carrigan; Mckenna (2012).

Segundo Isaia e Gastaldini (2004) cada tonelada de cimento produzido requer a extração de 1,65 t de matéria prima; gera aproximadamente 1000 kg de gás carbônico (CO₂) por tonelada de clínquer, o que corresponde a 6% do total deste gás emitido anualmente na atmosfera; e representa 2% do consumo energético mundial. Esses dados trazem consigo um alerta sobre a importância da diminuição do consumo

de cimento, pois além de possuir um consumo energético e emissão de poluentes significativos durante sua produção é o custo mais representativo nos produtos em que está presente na composição.

A substituição do cimento por materiais alternativos é uma prática favorável a indústria, pois proporciona materiais com custo mais baixo e menor impacto ambiental, constituindo-se numa estratégia para mitigação do CO₂. Quantidades crescentes de substituição do cimento tornam-se cada vez mais necessárias. Na Europa, há vários tipos de cimento com até 35% de calcário, entretanto o teor médio empregado mundialmente ainda é inferior a 5% (EN 197-1, 2000), como por exemplo, o CPV no Brasil. Como uma alternativa para a redução de cimento, pode-se citar a substituição parcial por partículas reativas e/ou não reativas durante a produção de argamassas e concretos. Segundo Vieira *et al.* (1997) a utilização de pozolanas, como por exemplo a sílica ativa, nos concretos de cimento Portland têm apresentado inúmeros benefícios às suas propriedades, tanto em relação à sua reologia no estado fresco quanto ao comportamento mecânico e de durabilidade no estado endurecido. A incorporação deste tipo de material torna a microestrutura do concreto mais densa e compacta, resultando num material com desempenho superior ao convencional.

Os materiais não reativos, quando utilizados, têm como principal função o efeito físico, atuando no preenchimento de vazios – denominado “efeito filler” – e como agentes de nucleação acelerando as reações de hidratação (TAYLOR, 1990; BOSILJKOV, 2003). Estudos mostram que a substituição de 15% a 20% do cimento por carbonato de cálcio não altera significativamente a resistência à compressão do concreto, mesmo quando não é feito o controle da área superficial e da distribuição granulométrica. Em teores superiores, há uma redução das propriedades mecânicas devido ao efeito de diluição (NEHDI; MINDESS; AİTCIN, 1996; TSIVILIS *et al.*, 2000; BENTZ *et al.*, 2009).

Ambos os tipos de partículas, reativas e não reativas, podem melhorar o desempenho de compósitos cimentícios pela diminuição da porosidade do sistema. Há uma relação inversa entre porosidade e resistência (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Assim, a incorporação de partículas com granulometria menor ou equivalente ao cimento, cerca de 10 µm e 15 µm (VOIGT, 2010), desde que dispersas, diminui a porosidade do sistema e melhora a aderência na interface matriz-substrato (zona de transição) pelo aumento da área de contato (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003; MOOSBERG-BUSTNES; LAGERBLAD; FORSSBERG, 2004). A inserção de

materiais finos é altamente importante, pois promove uma melhor compactação e preenchimento dos vazios existentes entre grãos (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009).

Um dos grandes desafios para a incorporação de finos em matrizes cimentícias é garantir a dispersão adequada durante a mistura. A incorporação de finos aumenta as forças de coesão entre as partículas, dificultando a dispersão da matriz e, conseqüentemente, provocando a segregação de fases (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009). Para se evitar este efeito, faz-se necessária a utilização de aditivos dispersantes, os quais promovem a desaglomeração e a dispersão das partículas.

Levando em consideração as inúmeras vantagens envolvidas na redução do cimento, o presente trabalho tem como objetivo analisar o efeito da substituição parcial do cimento por teores de finos, reativos e/ou não reativos, com granulometria e dispersão controlada, no desempenho de compósitos cimentícios.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral da pesquisa é avaliar o efeito da redução do teor de cimento no desempenho de matrizes e compósitos cimentícios.

1.1.2 Objetivos específicos

- Analisar a influência do teor de carbonato de cálcio em substituição ao cimento nas propriedades mecânicas das argamassas: resistência à compressão e aderência argamassa-substrato;
- Verificar os efeitos da incorporação da nanossílica no desempenho mecânico das argamassas;
- Analisar as diferenças obtidas nas propriedades das argamassas produzidas com e sem o uso das partículas reativas e/ou não reativas de forma isolada ou quando combinadas;
- Comparar os resultados de porosidade teórica calculada (Modelo de Powers) para definição do teor de água da mistura com os valores obtidos experimentalmente pelo ensaio de porosidade total (Princípio de Arquimedes);

- Medir a eficiência do uso de ligante das matrizes e dos compósitos estudados pelos indicadores propostos por Damineli *et al.* (2010).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os compósitos cimentícios são materiais multifásicos constituídos por uma matriz (cimento, água, aditivos e outros finos), fases sólidas (agregados, fibras, cerâmicas de revestimento, alvenarias, armaduras) e das interações entre ambas as fases (interface ou zona de transição) (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012). O conhecimento e o domínio da tecnologia na formulação de materiais cimentícios vêm se aprimorando ao longo do tempo, possibilitando uma melhoria no desempenho destes materiais, tornando-os mais resistentes e duráveis. O uso de partículas cada vez menores, afim de reduzir a porosidade do sistema, destaca-se dentre as técnicas utilizadas, pois além dos benefícios técnicos, pode trazer vantagens do ponto de vista econômico e ambiental.

Neste capítulo serão tecidas considerações a respeito da inserção de finos em substituição ao cimento Portland, abordando os principais conceitos e impactos na utilização desses em matrizes e compósitos cimentícios. Será dada ênfase no uso de calcário, adição considerada inerte; e da nanossílica, adição pozolânica, que serão empregados no desenvolvimento da pesquisa.

2.1 CIMENTO PORTLAND

O cimento pode ser definido como um pó fino com propriedades aglomerantes, formado a partir da mistura homogênea de clínquer Portland, gipsita e adições, os quais são finamente moídos e, em contato com a água, desenvolvem propriedades adesivas capazes de ligar fragmentos de minerais entre si de modo a formar um produto compacto resistente à ação da água. É o elemento principal na formação das matrizes utilizadas tanto em argamassas quanto em concretos, pois atua como ligante e é o responsável pela resistência mecânica e, conseqüentemente, pelo desempenho dos compósitos cimentícios (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.1.1 Produção do cimento

O processo de produção do cimento tem início com a obtenção do clínquer, cuja matéria prima é uma mistura de calcário e argila. As matérias primas são extraídas de seu meio natural, britadas, moídas e, posteriormente, submetidas à

calcinação num forno com temperatura até 1450°C. Entre 850°C e 950°C, ocorre a liberação de gás carbônico para o ambiente devido à decomposição do carbonato de cálcio. A partir desta temperatura até a máxima, o óxido de cálcio (CaO) começa a associar-se com os demais óxidos, provenientes de adições como argila ou minério de ferro. A etapa de calcinação é seguida por um resfriamento brusco, até cerca de 80°C, formando o clínquer, que inicialmente apresenta-se em forma de pelotas. Tal resfriamento contribui para que os cristais dos compostos formados na clinquerização permaneçam de forma desordenada e, conseqüentemente, mais reativos com a água (GLASSER, 1989).

Após o resfriamento, o clínquer é transportado juntamente com as demais matérias primas, variáveis em função do tipo de cimento, para a moagem final, a fim de obter-se a finura desejada para o material. Além disso, o sulfato de cálcio é adicionado com o propósito de retardar a pega instantânea do clínquer Portland moído, atribuída à alta reatividade do óxido de alumínio. Cerca de 5% em massa de sulfato de cálcio ou gipsita ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é acrescentada à mistura. Os materiais são novamente moídos formando uma massa pulverulenta e homogênea. Por fim, esse pó fino é armazenado em silos e destinado ao ensacamento e distribuição (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Na Figura 2 apresenta-se um fluxograma simplificado do processo de fabricação de cimento Portland.

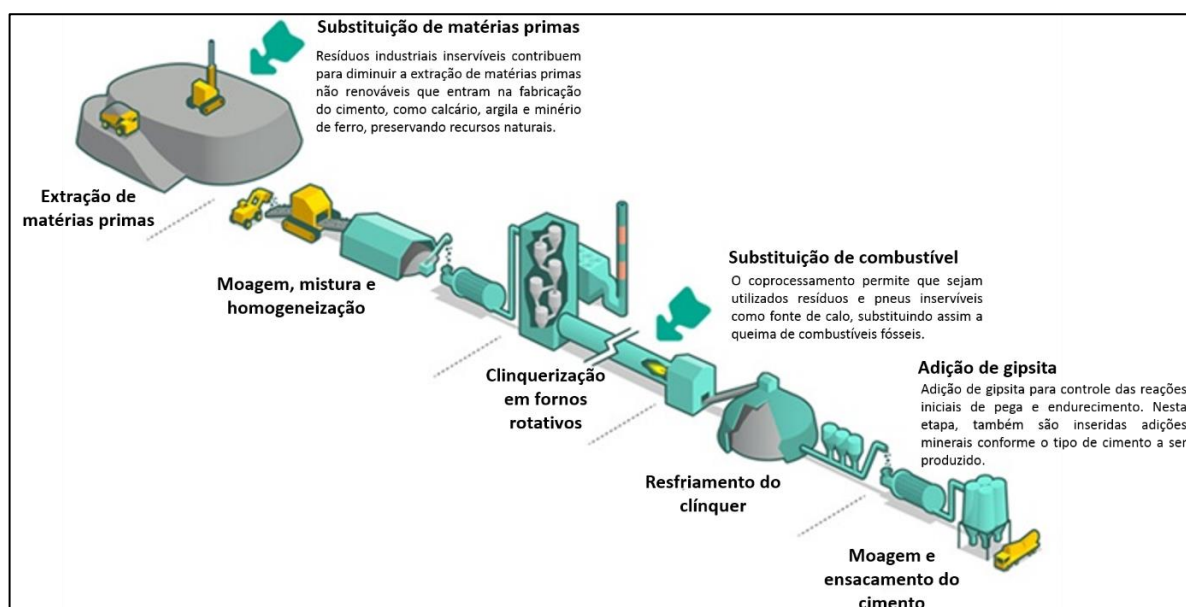


Figura 2 - Fluxograma do processo de fabricação do cimento Portland
Fonte: Adaptado da Votorantim Cimentos (2016).

O processo de produção do cimento emite cerca de 1000 kg de CO₂ por tonelada de clínquer moído, gerado pela decomposição do calcário e pela queima do combustível fóssil. Para cada tonelada de cimento produzido são necessárias 1,65 t de matéria prima e 5,5 GJ de energia (ISAIA; GASTALDINI, 2004). No Brasil, foram produzidos 71,3 milhões de toneladas de cimento em 2014 (SNIC, 2016). Estes números revelam o impacto ambiental provocado pela indústria do cimento, evidenciando o intenso uso de recursos naturais e a significativa contribuição na emissão de gases prejudiciais ao aquecimento global. Dada a necessidade de diminuir o impacto ambiental do cimento, durante a moagem final é permitido a adição de materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto forno e/ou materiais carbonáticos aos cimentos comerciais.

Nos últimos anos, a indústria de cimento brasileira tem obtido resultados significativos mediante a escolha de processos de produção mais eficientes e com menor consumo energético. Por exemplo, o consumo médio de energia por tonelada de cimento produzido no país é da ordem de 107 kW/h enquanto nos Estados Unidos esse consumo é de 146 kW/h. Além destes processos, o uso de adições minerais adicionadas ao clínquer também contribuiu para a redução das emissões de CO₂/t de cimento produzido. Assim, o fator de emissão de CO₂ da indústria brasileira é cerca de 610 kg de CO₂/t de cimento inferior à de países como a Inglaterra (839 kgCO₂/ t cimento) e a China (848 kgCO₂/t cimento) (CIMENTO.ORG, 2016).

2.1.2 Composição do cimento

O cimento Portland comum é constituído por uma mistura de clínquer e sulfato de cálcio numa proporção de 95:5%. Após a calcinação do clínquer ocorre também a formação dos silicatos e dos aluminatos de cálcio (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Os principais constituintes do cimento Portland estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais constituintes do cimento Portland

Composto	Abreviação	Nome do composto
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Silicato tricálcico
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Silicato dicálcico
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Aluminato tricálcico
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Ferroaluminato tetracálcico
CaSO_4	CS	Sulfoaluminato de cálcio

Fonte: Mehta e Monteiro (2014).

Nota: Em química do cimento, diferente da nomenclatura dos símbolos químicos tradicionais, utilizam-se apenas a inicial dos óxidos para designação dos compostos. Tal como segue: CaO – C; SiO_2 – S; Al_2O_3 – A; Fe_2O_3 – F; MgO – M; SO_3 – S; H_2O – H.

Cada um dos compostos do cimento contribui de maneira diferente para suas propriedades finais e, consecutivamente, das matrizes cimentícias, conforme pode-se verificar na Tabela 2.

Tabela 2 - Características dos principais compostos do cimento Portland

Composto	Resistência mecânica	Calor de hidratação	Velocidade de hidratação
C_3S	Alta inicial	Médio	Média
C_2S	Alta final	Pequeno	Lenta
C_3A	Nenhuma	Grande	Rápida
C_4AF	Nenhuma	Pequeno	Rápida

Fonte: Taylor (1990).

O silicato tricálcico (C_3S) é o responsável pela resistência em todas as idades, especialmente até o fim do primeiro mês de cura (28 dias). O silicato dicálcico (C_2S) adquire maior importância no ganho de resistência em idades mais avançadas, superiores a um ano. O ferro aluminato de cálcio (C_4AF) e o aluminato tricálcico (C_3A) são os responsáveis pelo início de pega, devido à alta velocidade de hidratação que oferecem aos compostos. O aluminato tricálcico em nada contribui para a resistência mecânica, entretanto é o que mais colabora para o calor de hidratação, pois quando o cimento é hidratado os compostos em estado de alta energia reagem com água para adquirir estados estáveis de baixa energia. O silicato tricálcico é o segundo componente em importância no processo de liberação de calor (TAYLOR, 1990; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.1.3 Hidratação do cimento

O cimento Portland anidro não desenvolve a capacidade ligante, apenas adquire a propriedade adesiva quando misturado à água. Isto acontece porque a reação química do cimento com a água, comumente chamada de hidratação do cimento, gera produtos que possuem características de pega e endurecimento (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Na Figura 3, observa-se de maneira simplificada o processo de hidratação do cimento Portland. Conhecer os processos que ocorrem na hidratação do cimento, bem como os componentes resultantes é importante quando pretende-se adicionar outros materiais junto a ele.

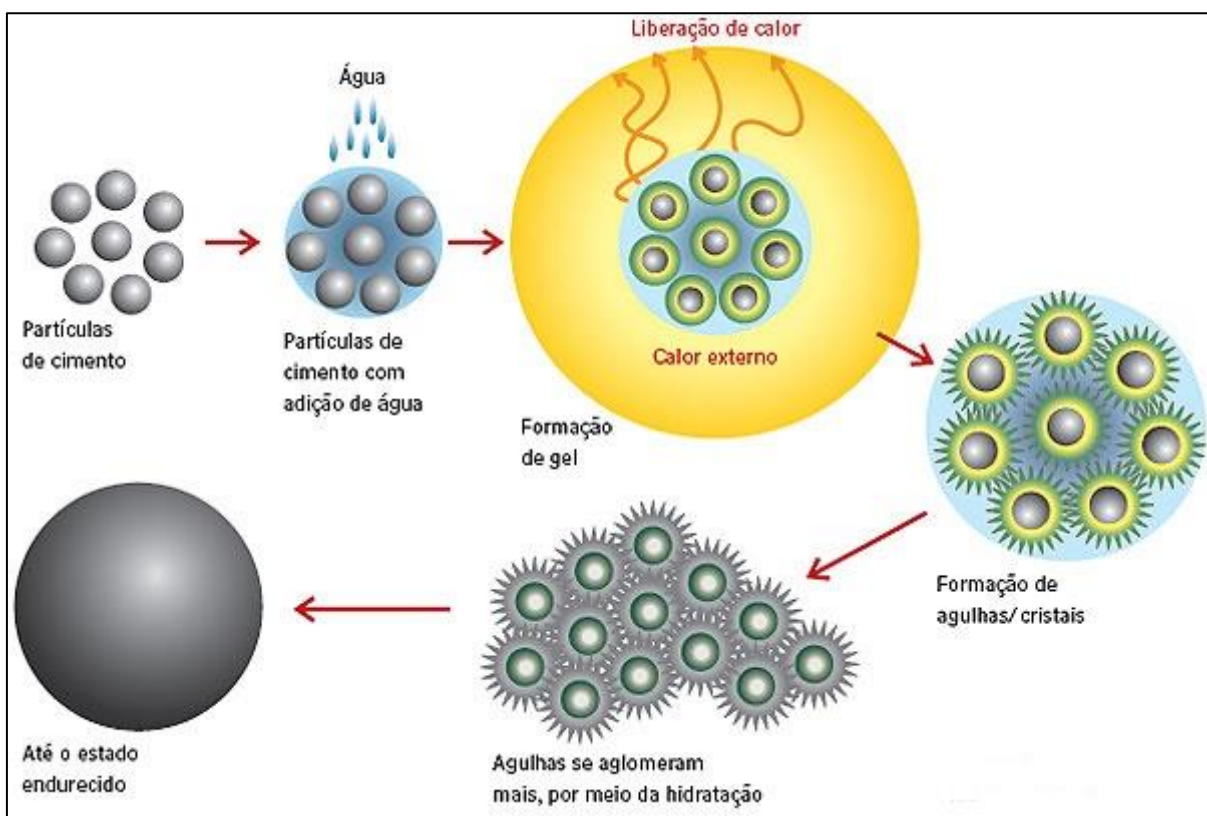


Figura 3 - Processos envolvidos na hidratação do cimento Portland
Fonte: Mehta e Monteiro (2014).

Conforme demonstrado anteriormente, os aluminatos e silicatos são os principais componentes do cimento. Os aluminatos e ferroaluminatos hidratam mais rapidamente que os silicatos, juntamente com a adição de sulfato de cálcio, para formar os sulfoaluminatos, resultando no enrijecimento, na pega e na resistência inicial da matriz. Os silicatos de cálcio reagem formando hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e

silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que são os responsáveis pelo endurecimento e resistência do material (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Além da composição química, a finura do cimento é outro fator que influencia a sua reação com a água. Geralmente, quanto mais fino o cimento mais rápido ele reagirá. Para uma dada composição, a taxa de reatividade e a resistência podem ser aumentadas por meio de uma moagem mais fina do material, porém o custo e o calor liberado durante a hidratação limitam a finura (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.2 ADIÇÕES MINERAIS

A fim de reduzir o teor de cimento nas matrizes cimentícias e consecutivamente otimizar o desempenho mecânico, reduzir a agressividade ambiental envolvida em seu processo de fabricação e diminuir o custo final, é possível acrescentar adições minerais às composições, seja durante o processo de fabricação do cimento ou durante a mistura das matrizes cimentícias.

Para Nehdi, Mindess e Aitcin (1998) as adições minerais fornecem grande contribuição para a preservação ambiental, pois em sua maioria tratam-se de subprodutos industriais. A incorporação dessas nas matrizes cimentícias para redução do consumo de cimento colabora para a redução das emissões de gás carbônico lançadas na atmosfera durante a produção do material, contribuindo com a preservação de matérias primas e a economia de energia.

Estudos de Isaia e Gastaldini (2004) mostraram resultados satisfatórios em termos de durabilidade do concreto na medida que se aumenta o teor de adições minerais. O resultado mais expressivo foi para uma substituição de 90% de cimento Portland por materiais pozolânicos (escória alto-forno e cinza volante). Este concreto apresentou reduções de 5% no custo, 58% no consumo de energia, 81% na emissão de CO₂ e aumento de 34% no índice de durabilidade, em relação ao concreto produzido com 100% de cimento Portland (CP V – ARI). A pesquisa mostrou que os ganhos ambientais, técnicos e econômicos são expressivos quando o cimento é substituído pela adição mineral.

As adições minerais, finamente moídas, quando inseridas na matriz podem desenvolver o efeito físico, químico ou ambos. O efeito físico consiste no preenchimento dos vazios deixados pelas partículas maiores, melhorando o

empacotamento do sistema, sendo denominado efeito filler, conforme mostrado na Figura 4.

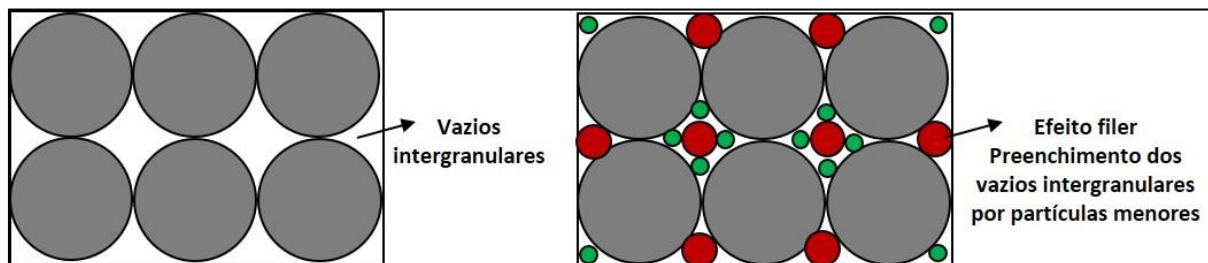


Figura 4 - Representação esquemática do efeito fíler proporcionado a adição de partículas finas numa dada matriz de partículas

Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* (2000).

As partículas finas também atuam como agente de nucleação, participando na ativação química do cimento. De acordo com Lawrence, Cyr e Ringot (2003), a espessura da camada dos compostos hidratados formados em torno dos grãos de cimento é reduzida quando são adicionadas partículas finas na matriz, conforme mostrado na Figura 5. Com essa redução, a hidratação dos grãos de cimento anidro é facilitada, levando ao acréscimo de produtos hidratados e ao aumento da resistência inicial.

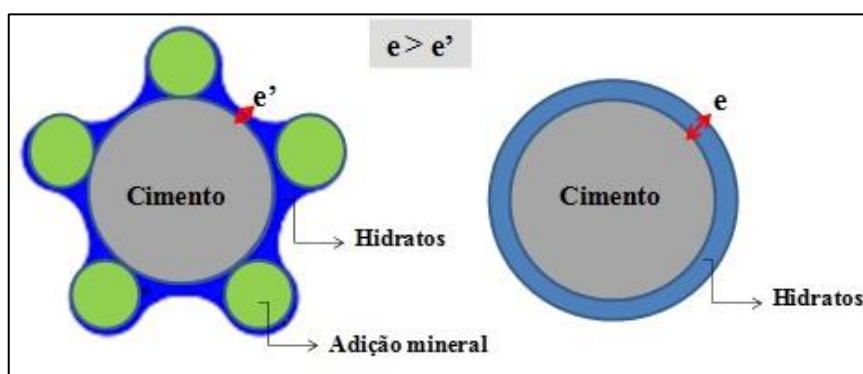


Figura 5 - Representação esquemática da hipótese do efeito de aumento da hidratação do cimento com a presença de partículas finas na matriz

Fonte: Lawrence; Cyr; Ringot (2003).

O efeito químico é caracterizado pelas reações decorrentes dos constituintes da adição reativa, como por exemplo, os materiais pozolânicos com os compostos hidratados. De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014), as pozolanas são materiais silicosos ou silicoaluminosos que apresentam pouco ou nenhum valor cimentício intrínseco. Entretanto, quando finamente moídos, na presença de umidade e após

reagirem com o hidróxido de cálcio liberado na reação de hidratação do cimento, em temperatura ambiente, formam compostos com propriedades cimentícias (C–S–H).

A reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio é denominada reação pozolânica. A Tabela 3 apresenta as reações de hidratação de uma matriz cimentícia produzida com cimento Portland comum e outra com a adição de material pozolânico.

Tabela 3 - Comparação entre matrizes cimentícias com e sem adição de material pozolânico na formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H)

Formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H)	
Matriz cimentícia produzida com cimento Portland comum	Matriz cimentícia com incorporação de material pozolânico
Reação rápida	Reação lenta – ocorre após a formação de hidróxido de cálcio
C_3S ou $C_2S + H \rightarrow C - S - H + CH$	$Pozolana + CH + H \rightarrow C - S - H$

Fonte: Mehta e Monteiro (2014).

Para Mehta e Monteiro (2014), a importância técnica do uso de pozolanas se dá principalmente por três motivos. Sabendo-se que a reação de hidratação do cimento Portland com adição de pozolana tem como principal vantagem a hidratação ocorrer de forma lenta, o primeiro motivo é resultado da lenta taxa de liberação de calor e lento desenvolvimento da resistência. O segundo diz respeito à durabilidade da matriz endurecida frente à sulfatos e outros agentes agressivos, pois a reação pozolânica reduz a quantidade de hidróxido de cálcio para ser lixiviado. Por fim, o terceiro destaca o melhor desempenho frente à resistência e permeabilidade da pasta endurecida, pois o produto da reação (C-S-H) promove uma diminuição da porosidade e torna a microestrutura do concreto mais densa e compacta, resultando em um material com melhor desempenho e menos permeável.

2.2.1 Calcário

O calcário, tal como as demais adições minerais, tem sido adicionado ao cimento durante o processo de produção ou posteriormente nas matrizes cimentícias. Trata-se de um material constituído essencialmente por carbonato de cálcio ($CaCO_3$) podendo conter traços de dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$). O calcário possui menor dureza em relação ao clínquer, desta forma quando adicionado ao cimento durante o processo de produção, irá apresentar granulometria mais fina, com partículas entre 5 e 20 μm (HAWKINS; TENNIS; DETWILER, 2003; HOOTON; NOKKEN; THOMAS,

2008). Na Figura 6, observa-se o aumento da energia de moagem para a obtenção de um clínquer com área específica similar à do calcário.

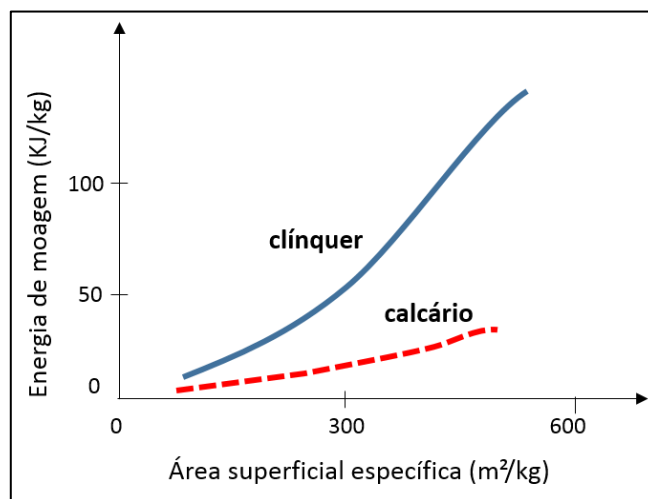


Figura 6 - Relação entre a energia de moagem e a área superficial do clínquer e do calcário
Fonte: Hooton; Nokken; Thomas (2008).

O calcário é definido como um material não reativo, cuja principal ação é física, sendo, por isso, comumente denominado fíler calcário. Devido à sua finura, promove um melhor preenchimento de vazios nas matrizes cimentícias e atua como agente de nucleação, acelerando as reações da hidratação do cimento e contribuindo para o aumento da resistência inicial (TAYLOR, 1990; BOSILJKOV, 2003). Além do efeito físico, alguns autores indicam uma possível ação química, pois em temperaturas normais o carbonato de cálcio pode reagir com sulfoaluminato formando monocarboaluminato, aumentando o volume de sólidos do sistema (MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007). No entanto, segundo Damidot *et al.*, 2011 a quantidade de carbonato de cálcio que pode reagir é limitada pelo teor de sulfato e alumina presentes no cimento.

O Brasil dispõe de oito tipos básicos normalizados de cimento Portland. Excluindo o cimento Portland comum (CP I), praticamente ausente no mercado e utilizado apenas como referência por suas características e propriedades, todos os demais tipos básicos de cimento Portland disponíveis no mercado brasileiro possuem adições de fíler calcário normalizada, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Tipos de cimento Portland normatizados no Brasil

Nome Técnico do Cimento Portland	Sigla	Classes	Conteúdo dos componentes (%)			
			Clínquer + Gipsita	Escória	Pozolana	Fíler Calcário
Comum	CPI	25, 32, 40	100	0		
Comum com adição	CPI-S	25, 32, 40	00-95	1-5		
Composto com Pozolana	CPII-E	25, 32, 40	94-56	6-34	0	0-10
Composto com Fíler	CPII-F	25, 32, 40	94-76	0	6-14	0-10
Alto-Forno	CPIII	25, 32, 40	94-90	0	0	6-10
Pozolânico	CPIV	25, 32	65-25	35-70	0	0-5
Alta Resistência Inicial	CPV-ARI	-	85-45	0	15-50	0-5
Resistente a Sulfatos	RS	25, 32, 40	100-95	0	0	0-5
Baixo Calor de Hidratação	BC	25, 32, 40	(*)			
Branco Estrutural**	CPB	25, 32, 40	-	-	-	-

Fonte: Battagin (2011).

Notas: * A composição depende do tipo original do qual é derivado.

** Outro tipo de cimento branco é também produzido: Cimento Portland Branco não estrutural (CPB).

Estudos mostram que a substituição de 15% a 20% de cimento Portland por calcário moído não altera significativamente a resistência à compressão de concretos, mesmo quando não é feito o controle da área superficial e da distribuição granulométrica (NEHDI; MINDESS; AİTCIN 1996; TSIVILIS *et al.*, 2000; BENTZ *et al.*, 2009).

Costa *et al.* (2016) avaliaram a influência do teor de calcário em substituição ao cimento no desempenho mecânico de argamassas e da interface argamassa-bloco cerâmico. Os autores verificaram que a substituição em teores de até 30% por calcário com distribuição granulométrica inferior à do cimento, propiciou um aumento de 18% da resistência de aderência argamassa-substrato em relação a argamassa sem calcário. Porém, houve redução da aderência para o teor de substituição de 60%. Neste caso, os autores verificaram que se torna necessário a adição de aditivos dispersantes para obtenção de um mesmo valor de resistência de aderência.

2.2.2 Sílica ativa

Segundo Mehta e Monteiro (2014) a sílica ativa é um subproduto resultante de fornos a arco e de indução das indústrias de silício metálico e ligas de ferro silício.

O vapor de dióxido de silício (SiO_2) é gerado na produção de silício por meio da redução de quartzo em temperaturas de até 2000 °C. Em temperaturas mais baixas, o (SiO_2) oxida e se condensa em partículas esféricas minúsculas. A sílica ativa apresenta distribuição granulométrica das partículas cem vezes mais fina que o cimento Portland comum e as cinzas volantes típicas. Esta comparação de granulometria pode ser observada na Figura 7.

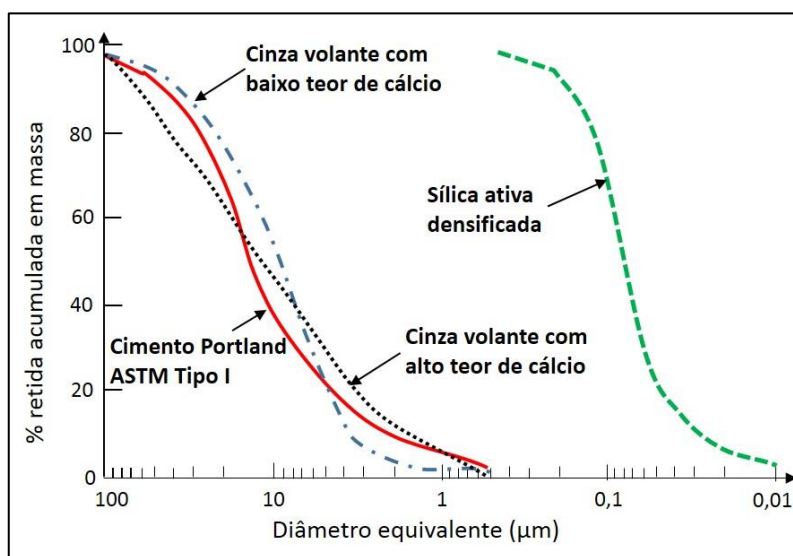


Figura 7 - Comparação da distribuição granulométrica de partículas de cimento Portland, cinza volante e sílica ativa condensada
Fonte: Mehta e Monteiro (2014).

Em virtude de apresentar granulometria mais fina quando comparada a outros materiais, a sílica ativa pode gerar benefícios quando utilizada em matrizes cimentícias, atuando no preenchimento dos vazios entre o cimento e o agregado. Com uma menor relação entre o volume de vazios e do material, ocorre o aumento da resistência mecânica e a redução da porosidade e da permeabilidade, que resultam em uma maior resistência aos agentes agressivos (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O tipo de forno, o tipo de liga formada e a composição química das matérias primas irão influenciar na composição química, cor e distribuição granulométrica da sílica. As indústrias que produzem ligas com o teor de silício na ordem de 75% geram rejeitos com teores de dióxido de silício entre 85 a 90%. Enquanto isso, nas indústrias que adotam um teor de silício menor, 50%, o subproduto gerado contém um teor de sílica menor, tornando-o menos reativo, ou seja, com menor índice de pozolanicidade (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.2.2.1 Nanossílica

Para Sobolev *et al.* (2009) as sílicas nanocoloidais podem apresentar diversos tamanhos e diferentes aplicações em função do processo de obtenção. A nanossílica pode ser obtida a partir de dois métodos principais, a saber: o primeiro, por meio do processo sol-gel, no qual o pH da mistura entre os materiais que dão origem à sílica é alterado por uma base ou ácido formando o gel da sílica. Na sequência, esse gel formado é envelhecido, filtrado e tratado de modo a produzir uma dispersão concentrada (QUERCIA; BROUWERS, 2010). O desempenho dessas nanopartículas depende das condições dos reagentes, do meio da reação (básico ou ácido) e da temperatura do tratamento térmico (SOBOLEV *et al.*, 2009). O segundo método é denominado vaporização da sílica, onde o processo de obtenção é idêntico ao da sílica ativa, citado anteriormente no item 2.2.2

A principal diferença entre a sílica ativa e a nanossílica é a granulometria que apresentam, visto que o tamanho típico das partículas de sílica ativa fica entre 200 e 1000 nm, enquanto que o da nanossílica encontra-se entre 3 e 150 nm (DELGADO *et al.*, 2012). Conforme é possível verificar na Figura 8, a nanossílica possui uma grande área de superfície específica quando comparada com as matérias primas tradicionais.

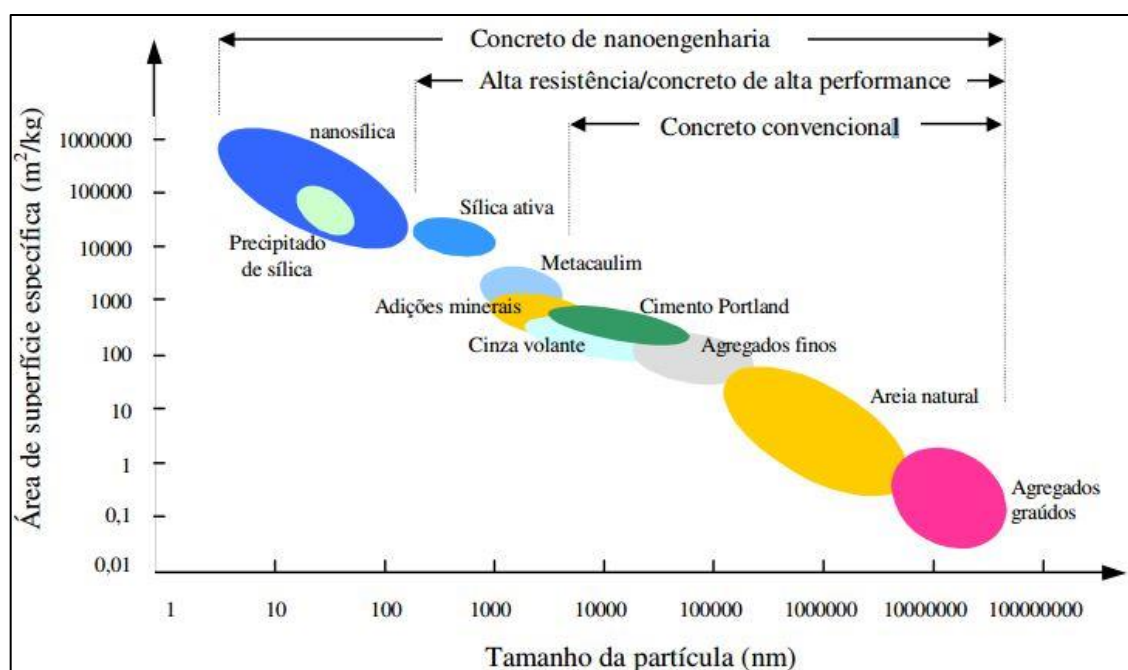


Figura 8 – Relação entre o tamanho e a área superficial das partículas
Fonte: Sobolev *et al.* (2009).

De acordo com Sobolev *et al.* (2009) as características físicas da nanossílica colaboram significativamente para bons resultados provenientes da sua adição em argamassas e concretos. Por apresentar granulometria extremamente reduzida, ela é capaz de preencher vazios mesmo nas pastas mais densas. Segundo Acciona (2009) parte da diminuição da porosidade é explicada pela finura das partículas da adição, mas a própria reação pozolânica também contribui. O composto gerado consiste em cadeias de silicatos que se expandem quando formados, preenchendo os vazios e, conseqüentemente, diminuindo a porosidade e aumentando ainda mais a resistência e a durabilidade do material.

Entretanto, é importante destacar que o uso da nanossílica não deve ser feito em grandes quantidades para não gerar efeitos prejudiciais às matrizes cimentícias, como o aumento excessivo da demanda por água e a formação de aglomerados. Nili *et al.* (2010) avaliaram concretos com nanossílica em teores de 0%, 1,5%, 3% e 4,5%, e concluíram que o uso de grandes quantidades da adição não é favorável ao aumento da resistência à compressão, uma vez que o melhor resultado foi observado no concreto com 1,5% de nanossílica em relação à massa de cimento. Segundo revisão bibliográfica realizada por Aggarwal *et al.* (2015), diversos autores estabelecem que teores até 2% de substituição proporcionam melhorias significativas nas propriedades mecânicas das matrizes cimentícias.

2.3 DISPERSÃO DE PARTÍCULAS

O uso de partículas finas pode causar dificuldades na obtenção de matrizes e compósitos com menor porosidade, devido à tendência de aglomeração. Tal tendência surge em virtude do aumento das forças coesivas interparticulares, pois há um aumento da relação entre a área superficial e o volume das partículas. Este efeito de aglomeração tende a inibir a coordenação espacial que leva às maiores densidades de empacotamento¹ (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Geralmente, o fenômeno da aglomeração ocorre com partículas inferiores a 1 µm. Entretanto, partículas maiores também podem apresentar tal comportamento.

¹ A densidade de empacotamento está relacionada ao volume de sólidos em uma unidade de volume total. Assim, um material com densidade de empacotamento máxima teórica corresponderia a um valor igual a 1 (um), indicando ausência de vazios. Na realidade, isto é impossível, devido ao formato irregular das partículas em misturas granulares como argamassas e concretos (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A dispersão inadequada pode alterar a granulometria inicialmente prevista. As partículas mais finas podem aglomerar-se, aumentando-se o diâmetro. Isso leva a formação de produtos com maior incidência de defeitos e com microestruturas heterogêneas e, conseqüentemente, menos resistentes, pois os aglomerados formados são partículas ocas. Além disso, esta porosidade interna também gera uma maior demanda por água na mistura (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Segundo Aitcin, Jolicoeur e MacGregor (1994) as partículas de cimento apresentam uma grande tendência à aglomeração quando entram em contato com um líquido tão polar quanto a água, devido a vários tipos de interação: forças de atração interparticular (forças de Van der Waals), forças eletrostáticas entre posições de sítios com cargas opostas e forte interação ou ligação envolvendo as moléculas de água ou hidratos. Assumir tal estrutura aglomerada implica na retenção de certa quantidade da água de mistura e, com isso, na geração de uma rede aberta de canais entre as partículas. Essa rede de vazios pode aprisionar parte da água que, por essa razão, fica indisponível para hidratar a superfície das partículas de cimento e para fluidificar a mistura.

Em virtude disso, para a obtenção de sistemas com maior densidade de empacotamento, deve-se sempre levar em consideração a dispersão das partículas finas. Para se obter suspensões dispersas, as forças de repulsão entre as partículas devem superar as forças de atração. Assim, o uso de dispersantes torna-se necessário para inibir as forças de atração entre as partículas, possibilitando a preparação de suspensões homogêneas com alta concentração de sólidos (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Na Figura 9 é apresentada uma representação esquemática dos efeitos do aditivo dispersante em matrizes cimentícias.

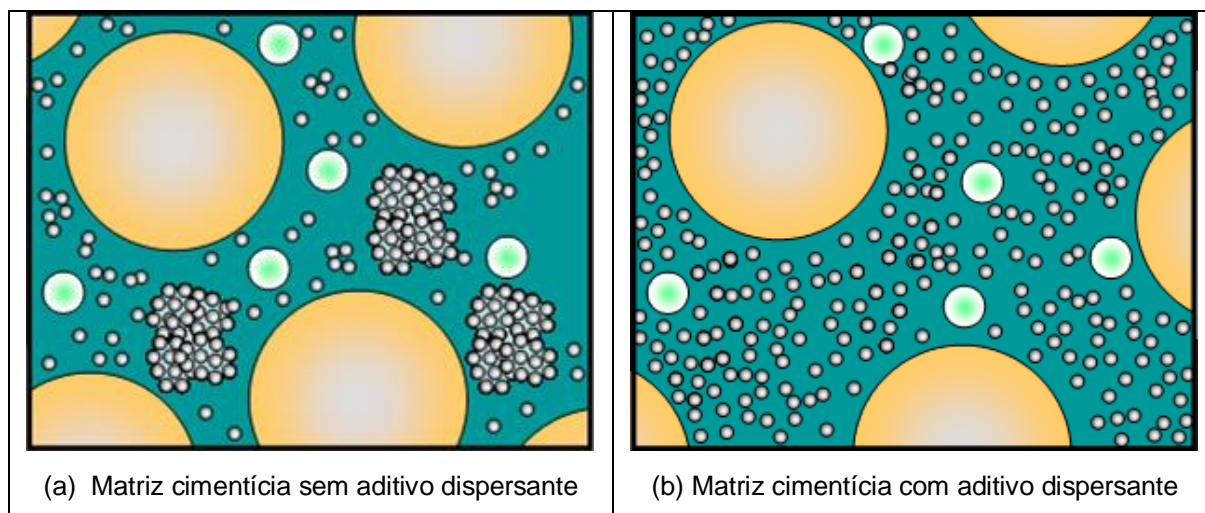


Figura 9 - Representação esquemática do efeito do aditivo dispersante em matrizes cimentícias
Fonte: Antunes (2008).

Esses aditivos são eficientes na desaglomeração das estruturas de partículas de cimento, evitando uma ligação prematura, minimizando a quantidade de água necessária para uma trabalhabilidade adequada (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009).

Matrizes dispersas apresentam menor viscosidade, pois as partículas encontram-se individualizadas, sendo pouco influenciadas pela ação da gravidade, permitindo que permaneçam homogêneas e estáveis por um maior período de tempo (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

2.3.1 Aditivos dispersantes

Os aditivos dispersantes, conhecidos como superplastificantes ou redutores de água de alta eficiência, são materiais que quando incorporados aos materiais cimentícios em pequenas quantidades, durante o processo de mistura, modificam as propriedades no estado fresco ou endurecido (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Geralmente, a quantidade adicionada desse aditivo é limitada a teores em torno de 0,5% da massa do cimento, podendo ser aumentada em função do tipo de material cimentício a ser produzido, como por exemplo, em concretos de alto desempenho (HOVER, 1998).

O uso de aditivos dispersantes é considerado um dos mais importantes avanços na tecnologia de materiais cimentícios, visto as vantagens que podem trazer aos sistemas. São comumente utilizados com as seguintes finalidades: (a) reduzir o consumo de água para uma mesma consistência, deste modo aumentando a

resistência e durabilidade dos materiais de base cimentícia; (b) aumentar a fluidez da mistura sem alterar o consumo de água; e (c) reduzir a quantidade de cimento da mistura, mantendo a consistência e a resistência à compressão com o objetivo de reduzir custos (RIXOM, 1998; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Geralmente, são constituídos por longas cadeias poliméricas que se adsorvem sobre as partículas de cimento e que, devido à fenômenos físico-químicos, como as forças de Van der Waals, promovem a dispersão das mesmas (UCHIKAWA; HANEHARA; SAWAKI, 1997). Desta forma, partículas de cimento com cargas opostas, que tendem a atrair-se, podem se repelir. Tais interações podem resultar numa hidratação mais rápida ou mais lenta, alterando os tempos de pega iniciais e finais (LYRA, 2010).

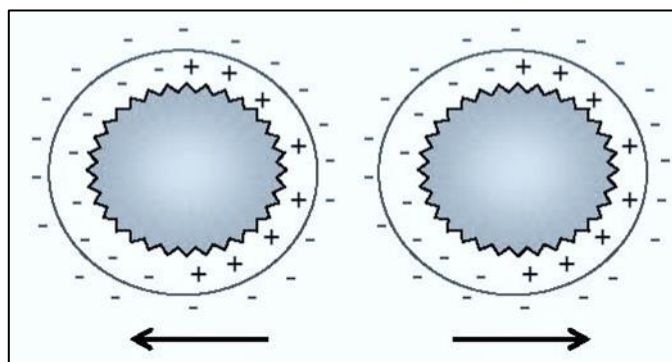


Figura 10 - Efeito do aditivo dispersante: repulsão entre as partículas
Fonte: Camargo Filho (2013).

Os superplastificantes são polímeros solúveis em água obtidos sinteticamente por polimerização (RIXOM; MAILVAGANAM, 1999). Esse tipo de aditivo pode ser dividido em três grandes grupos, sendo descritos conforme três gerações: os condensados de lignossulfonados modificados, ácidos hidroxicarboxílicos e polímeros hidroxilatos – aditivos de primeira geração; os condensados sulfonados de melamina-formaldeídos, condensados sulfonados de naftaleno-formaldeídos e os poliacrilatos – aditivos de segunda geração; e os éteres, base policarboxilato – aditivos de terceira geração (AÏTCIN, 2000). Dada a grande especificidade de cada um dos subgrupos, neste trabalho serão apresentados apenas os aditivos de terceira geração, pois trata-se da família do aditivo que será utilizado para o desenvolvimento da pesquisa.

2.3.1.1 Policarboxilatos ou aditivos de terceira geração

Os aditivos superplastificantes à base de policarboxilatos têm sido bastante utilizados no mercado nacional, principalmente na formulação de concretos. São também conhecidos como aditivos superplastificantes de alta eficiência ou ainda, como aditivos hiperplastificantes, pois proporcionam uma redução de aproximadamente 40% de água nas misturas. Além da redução da quantidade de água, resultando em concretos de elevada resistência, trabalhabilidade e durabilidade, podem conferir um aumento na fluidez da mistura, o que permite a utilização em concretos autoadensáveis (AÏTCIN, 2000). Apresentam ampla distribuição de massa molecular e sua caracterização química é bastante complexa, assim como seu processo de produção. Suas propriedades são resultantes do comprimento de sua cadeia e da quantidade de repetição dos meros, representados por a, b, c e d, conforme pode ser observado na Figura 11.

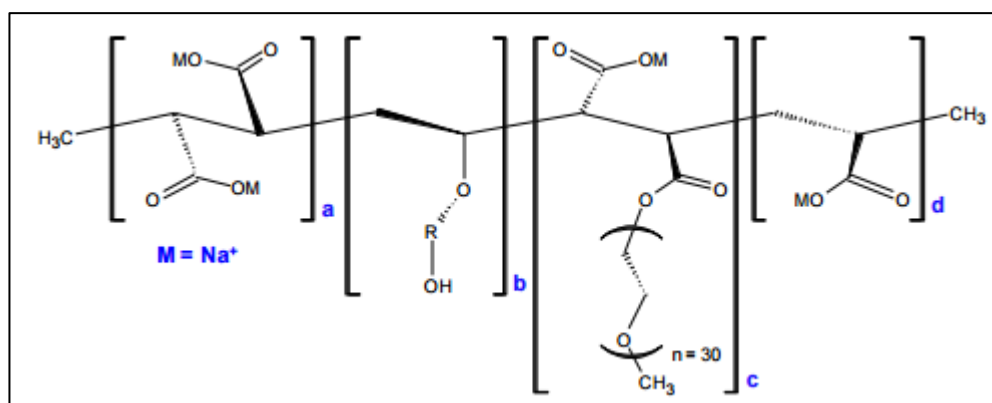


Figura 11 - Policarboxilato éter de sódio
Fonte: Ramachandran e Malhotra (1998).

Os policarboxilatos são formados por grupos carboxílicos e apresentam cadeias laterais de diferentes comprimentos, sendo esse um parâmetro importante para o controle da eficiência do aditivo. Em estudos sobre os efeitos da estrutura molecular dos superplastificantes à base de policarboxilato na fluidez de pastas de cimento foi constatado que, para uma mesma dosagem de aditivo, quanto maior o tamanho da cadeia, mais fluida é a mistura e maior é o seu tempo de pega; e também, quanto maior a quantidade de grupos sulfônicos e carboxílicos presentes nos polímeros, maior a fluidez do sistema para uma mesma dosagem de aditivo (YAMADA *et al.*, 2000).

2.4 DESEMPENHO MECÂNICO DE MATRIZES E COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

O desempenho mecânico das matrizes e compósitos cimentícios está relacionado à resistência que estes materiais apresentam quando submetidos a solicitações. A resistência, por sua vez, é função da porosidade do material, isto é, do volume de poros ou vazios presentes. Segundo Powers, a resistência de uma matriz cimentícia está relacionada à relação gel/espço ou à relação entre os produtos sólidos da hidratação no sistema e o espaço total (NEVILLE; BROOKS, 2013).

Enquanto nas matrizes cimentícias a porosidade pode ser relacionada à resistência, de modo que quanto maior a porosidade menor a resistência, nos compósitos, tal como o concreto, a presença de microfissuras na interface entre o substrato e a matriz dificulta uma relação exata entre a resistência e a porosidade (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A porosidade dos materiais cimentícios pode ser afetada pelo grau de hidratação, pela compactação, pelas condições de cura, pelas características do agregado, pela proporção dos constituintes e, principalmente, pela relação água/cimento (NEVILLE; BROOKS, 2013; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.4.1 Influência da relação água/cimento na porosidade

Segundo Neville e Brooks (2013) o cimento hidratado ou gel de cimento é formado por produtos sólidos obtidos a partir da hidratação mais a água que é retida fisicamente. Essa água é denominada água de gel e está localizada entre tais produtos, nos espaços interlamelares denominados poros de gel. Além da água de gel, existe a água combinada com os produtos de hidratação e é fortemente retida. A massa de água combinada é 23% da massa de cimento anidro que se hidratou totalmente. Desta forma, os produtos sólidos hidratados ocupam um volume menor que a soma dos volumes absolutos do cimento que hidratou e da água combinada, e, conseqüentemente, há um espaço residual no interior do volume total da pasta. O espaço residual forma os vazios ou poros capilares, que podem estar vazios ou cheios de água, dependendo da quantidade de água adicionada à mistura. Estes poros possuem dimensões significativamente superiores aos poros de gel. Caso a mistura contenha mais água que a necessária para a hidratação completa, existirão poros capilares em excesso.

A porosidade total da pasta de cimento pode ser calculada como a relação da soma dos volumes dos poros de gel com os poros capilares em relação ao volume total da pasta de cimento. Considerando tais variáveis citadas, a porosidade total da pasta pode ser estimada para diferentes níveis de hidratação pela Equação (1) – Modelo de Powers.

$$p = \frac{\frac{A}{C} 0,17h}{0,317 + \frac{A}{C} + \frac{ar}{C}} \quad (1)$$

em que p é o percentual da porosidade total do sistema; $\frac{A}{C}$ é a relação água/cimento da mistura; $\frac{ar}{C}$ é a relação entre o volume de ar na pasta de cimento fresca/cimento e h é o grau de hidratação do cimento (NEVILLE; BROOKS, 2013).

O volume total de poros capilares ou vazios é um fator fundamental na definição das propriedades da pasta endurecida. Conforme é possível constatar através da Equação 1, a porosidade depende diretamente da relação água/cimento e do grau de hidratação, como pode ser observada na Figura 12.

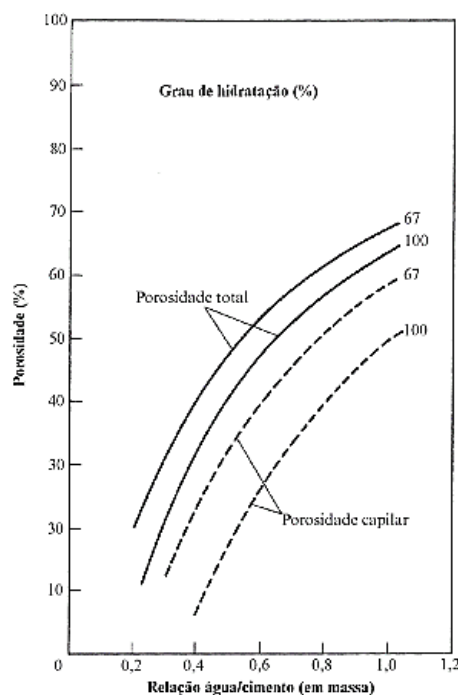


Figura 12 - Influência da relação água/cimento e grau de hidratação na porosidade capilar e total da pasta de cimento
Fonte: Neville; Brooks (2013).

Além disso, independente dos poros capilares estarem preenchidos ou não de água, Neville (2013) defende que existe uma relação de correspondência entre a porosidade e resistência, sendo que quanto menor a porosidade maior a resistência do material. Na Figura 13 é mostrada a relação entre a porosidade e a resistência à compressão de pastas de cimento. As resistências extremamente elevadas apresentadas no gráfico foram obtidas pela aplicação de pressão elevada a fim de obter uma boa compactação com relação água/cimento extremamente baixa.

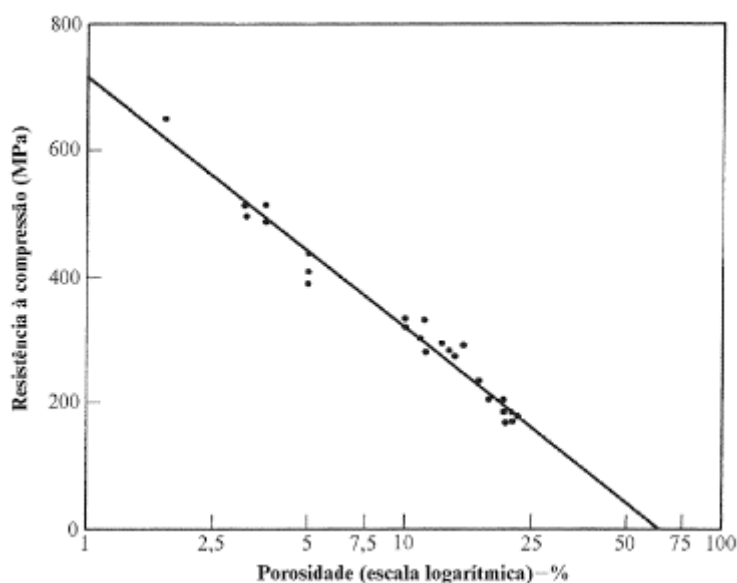


Figura 13 - Relação entre a resistência à compressão e logaritmo da porosidade de compactos de pasta de cimento para diferentes tratamentos de pressão e alta temperatura
Fonte: Neville; Brooks (2013).

2.4.2 Influência dos finos na porosidade e no desempenho mecânico

O uso partículas finas no sistema, conforme mencionado anteriormente, tem como principal contribuição o efeito fíler. Atualmente, têm sido desenvolvidas técnicas para obtenção de sistema com menor número de vazios possíveis, dentre elas o empacotamento de partículas. Define-se o empacotamento de partículas como o problema da correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e, assim, sucessivamente (McGEARY, 1961 *apud* OLIVEIRA *et al.*, 2000).

O empacotamento do sistema depende da distribuição granulométrica, do índice de forma e da textura superficial das partículas (CASTRO; PANDOLFELLI,

2009). Quanto mais esférica for a partícula, maior será a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha. Quanto menor o tamanho das partículas irregulares, maior será esse efeito, devido à maior área superficial específica (OLIVEIRA *et al.*, 2000). Desta forma, a distribuição de tamanho de partículas determina o aumento ou não da densidade de empacotamento e, consecutivamente, tem grande influência nas propriedades reológicas do material no estado fresco.

Com relação à porosidade, empacotamentos com menor porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas de uma dispersão forem preenchidos por partículas menores que os mesmos. Caso sejam introduzidas partículas maiores que os vazios existentes, estas promoverão o surgimento de novos vazios, levando a um aumento na porosidade e redução da eficiência do empacotamento. A principal vantagem obtida pela alta densidade de empacotamento de partículas é a melhoria do desempenho em relação a resistência e a durabilidade, devido à redução da porosidade e permeabilidade. De modo geral, pode-se dizer que os compósitos cimentícios de partículas com granulometria fina, quando controlada a relação água/cimento, exibem matrizes densas obtidas a partir da otimização do empacotamento dos materiais granulares (SCRIVENER; KIRKPATRICK, 2008).

A adição de partículas finas à matriz poderá ser uma das alternativas para aumentar a área de contato e melhorar a aderência dos compósitos cimentícios, permitindo um controle melhor da microestrutura, podendo tornar os materiais mais resistentes e duráveis (MOOSBERG-BUSTNES *et al.*, 2004; GLEIZE, 2007).

Com suporte da nanotecnologia e com o interesse de se melhorar o desempenho mecânico das matrizes cimentícias, estudos mostram que a adição de partículas finas, tais como a nanossílica e os finos calcários, geram benefícios. De acordo com Sobolev *et al.* (2009), um dos efeitos positivos no emprego de nanossílica em matrizes cimentícias se deve ao fato de que o tamanho nanométrico das partículas preenche os vazios entre os grãos de cimento, causando o “efeito filler”. Além disso, estas partículas atuam como pontos de nucleação da cristalização dos compostos provenientes da hidratação do cimento, acelerando as reações e, conseqüentemente, a taxa de ganho de resistência inicial. A nanossílica participa da reação pozolânica, consumindo o hidróxido de cálcio excedente na mistura e produzindo compostos com resistências elevadas. Assim, contribuem para a melhoria da microestrutura da zona de transição, proporcionando melhor aderência entre

agregados e pasta de cimento. Ainda, promove o bloqueio dos planos de deslizamento entre os agregados, contribuindo para melhor dureza, resistência ao cisalhamento, tração e flexão.

No que diz respeito à aderência, seu aumento minimiza a ocorrência de manifestações patológicas oriundas de problemas de interface, tais como descolamentos de revestimentos e perda resistência mecânica em concretos, aumentando a durabilidade dos compósitos cimentícios. Este fato traz benefícios econômicos, pois o aumento da vida útil das construções, além de reduzir gastos com reparos e manutenção, contribui para a redução da quantidade de matéria prima extraída para o consumo de materiais de construção, bem como a massa de resíduos gerada.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL – MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa visou avaliar o efeito da redução do cimento no desempenho de matrizes e compósitos cimentícios. Para tal, foram produzidas matrizes cimentícias com teores de substituição de 0% a 65% do cimento por partículas finas reativas e/ou não reativas. O incremento de finos no sistema pode levar a aglomeração das partículas. Para evitar tal efeito, utilizou-se um aditivo dispersante a base de éter policarboxilato, disponível comercialmente. O teor de aditivo foi mantido constante para todas as argamassas estudadas.

O desempenho mecânico das matrizes cimentícias foi avaliado por ensaios de resistência à compressão e o da interface por ensaios de resistência de aderência à tração das argamassas aplicadas em substratos de granito, ambos aos 28 dias. A seguir, serão apresentados os materiais utilizados, as etapas da produção das argamassas, os parâmetros de controle, bem como os ensaios que foram executados.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Particulados

As argamassas foram confeccionadas utilizando cimento Portland tipo CPV – ARI composto por clínquer e gipsita (ABNT NBR 5733,1991), selecionado por apresentar menor quantidade de adições minerais dentre os cimentos disponíveis no mercado nacional; fino calcário (Procarb 1 – Provale), avaliado por ser uma material não reativo cujo principal efeito de sua aplicação em teores elevados é o preenchimento de vazios – além disso tem sido amplamente utilizado pela indústria cimentícia; sílica coloidal (Cembinder 8 – Acknozobel), adotada pois além dos efeitos físicos, é um material pozolânico que em idades avançadas reage com os compostos hidratados do cimento formando um composto mais resistente (C-S-H); e uma areia de origem natural quartzosa, todos disponíveis comercialmente.

Para a dispersão das partículas foi utilizado um aditivo dispersante em pó a base de policarboxilato de éter (Melflux® 2651 F – BASF), com teor definido utilizando como base os estudos realizados por Costa (2014). Os resultados mostraram que para o teor de 0,02% em relação à massa total de sólidos, a viscosidade do sistema

diminuiu em relação à argamassa de referência e manteve-se constante nos teores mais elevados.

A caracterização química do cimento e do calcário foram obtidas junto ao fabricante e estão apresentados na Tabela 5. Observa-se que o calcário utilizado é predominantemente constituído de carbonato de cálcio (85%), contendo traços de carbonato de magnésio (12%).

Tabela 5 - Composição química do cimento e do calcário utilizado na produção das argamassas

Óxidos (%)	Cimento ^(a)	Calcário ^(b)
Al ₂ O ₃	4,32	0,4
SiO ₂	18,99	4,16
Fe ₂ O ₃	2,74	< 0,10
CaO	61,16	47,5
MgO	4,49	5,64
SO ₃	2,94	< 0,10
CaO livre	0,81	-
Perda ao fogo	3,27	39,4
Resíduo insolúvel	0,91	6,82
Equivalente alcalino	0,69	-

Fonte: ^(a) Dados obtidos junto ao fabricante.

^(b) Dados obtidos por Costa (2014).

O cimento e calcário também foram caracterizados em termos de massa específica e granulometria, sendo a última determinada por difração a laser. A distribuição granulométrica do calcário foi obtida utilizando equipamento *Malvern MSS Mastersizer* com acessório Hydro 2000 UM para análises em via úmida determinado por COSTA (2014). Para o cimento foi obtida pelo equipamento *Malvern Mastersizer 2000*, com acessório Scirocco 2000 realizado via seca.

A distribuição discreta do tamanho de partículas do cimento e do calcário estão apresentados na Figura 14.

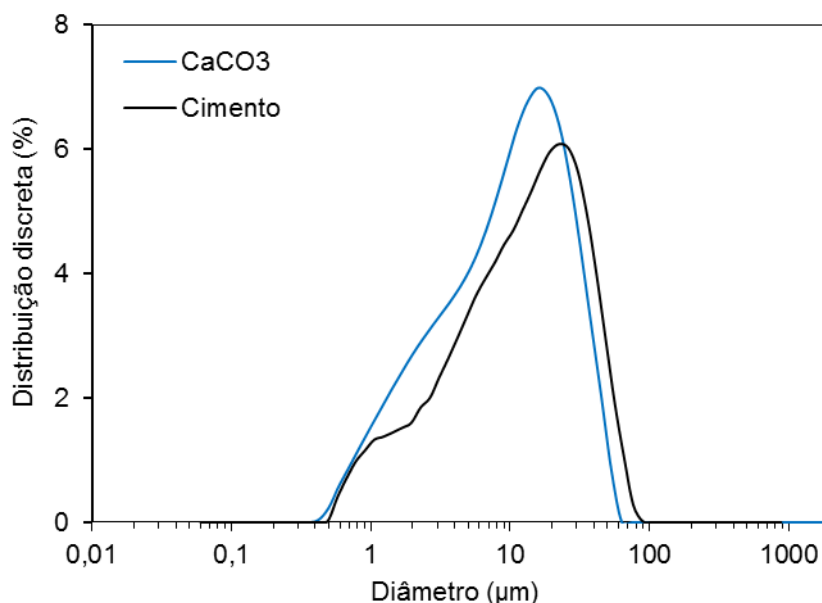


Figura 14 - Distribuição discreta granulométrica do cimento e do calcário utilizados
Fonte: Autoria própria (2016).

O agregado miúdo utilizado foi caracterizado pela determinação da massa específica, massa unitária em estado solto e distribuição granulométrica por peneiramento mecânico conforme método prescrito pela NBR NM 248 (ABNT, 2003). Os resultados das propriedades físicas e da distribuição granulométrica do agregado miúdo estão apresentados na Tabela 6 e na Figura 15, respectivamente.

Tabela 6 - Propriedades físicas da areia, cimento e calcário utilizados na produção das argamassas

Propriedades	Método	Material	Valores
Massa unitária	NBR NM 45 (ABNT, 2006)	Areia	1500 kg/m ³
Massa específica	NBR NM 52 (ABNT, 2009)	Areia	2,75 g/cm ³
	NBR NM 23 (ABNT, 2001)	Cimento	3,14 g/cm ³
	Picnometria de gás Hélio ^(c)	Calcário	2,64 g/cm ³

Fonte: NBR NM 45 (ABNT, 2006), NBR NM 52 (ABNT, 2009), NBR NM 23 (ABNT, 2001)

^(c) Dados obtidos por COSTA (2014)

Nota: ^(c) Ensaio realizado por meio do equipamento Quantatrome – MVP 5DC.

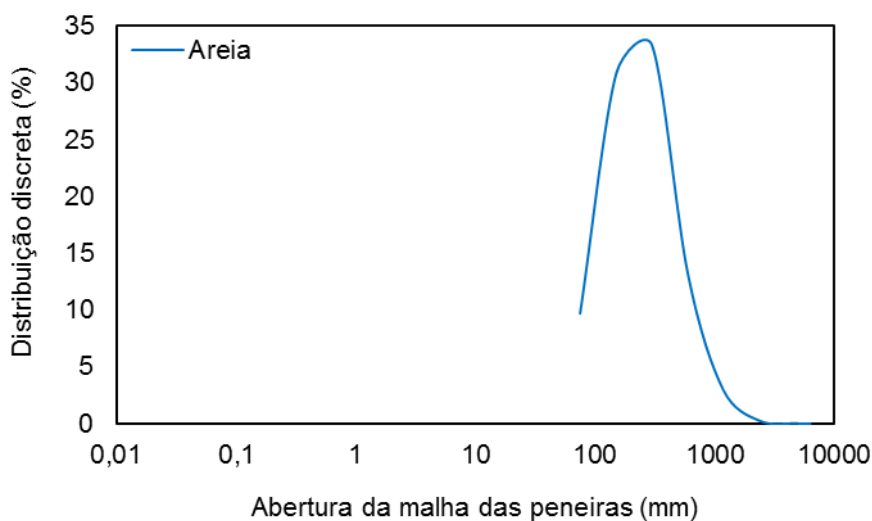


Figura 15 - Distribuição discreta granulométrica da areia utilizada
Fonte: Autoria própria (2016).

A Tabela 7 apresenta os diâmetros equivalentes dos materiais cimento, calcário e areia, obtidos a partir das distribuições granulométricas de cada material.

Tabela 7 - Diâmetros equivalentes (μm)

Material	D10	D50	D90
Cimento	2,45	14,15	41,79
CaCO₃	1,89	11,11	32,52
Areia	880,24	356,76	138,25

Fonte: Autoria própria (2016).

Com base nas curvas de distribuição granulométrica (Figura 14) e dos diâmetros equivalentes (Tabela 7), verifica-se que o calcário apresenta um volume maior de partículas menores, o diâmetro médio é inferior ao do cimento e 90% das partículas são inferiores a 33 μm enquanto que no cimento, esse valor corresponde a 42 μm . Além disso, o calcário apresenta partículas com tamanho máximo de 60 μm .

De acordo com os dados do fabricante, a nanossilica utilizada apresenta área superficial de 300 m^2/g ; tamanho médio de partículas de 9 nm; pH igual a 10,5; viscosidade de 7 cP e densidade igual a 1,2 g/cm^3 . Trata-se de sílica amorfa, solução aquosa coloidal com 30% de sólidos, com dispersão estabilizada em meio de sódio (Na_2O).

3.1.2 Substrato

Os substratos graníticos utilizados no ensaio de resistência de aderência à tração foram caracterizados pela determinação da porosidade e da capacidade de sucção. Os ensaios foram realizados em três corpos de prova quadrados com área de 25 cm². A porosidade foi obtida pelo método de absorção de água por imersão – princípio de Arquimedes (ABNT NBR 9778, 2009) – e a capacidade de sucção por ensaios de absorvidade segundo o método proposto por Reda Taha *et al.* (2005).

Para o ensaio de absorvidade, aplicou-se um selante à base de silicone nas laterais dos corpos de prova para impedir a penetração de água nessas regiões. A face do corpo de prova que seria aplicada a argamassa foi colocada em contato com uma lâmina de água igual a 5 mm. O controle de massa foi realizado nos tempos: 1; 2; 3; 4; 5; 10; 15; e 30 minutos. O cálculo da absorção de água foi obtido pela inclinação da reta traçada no gráfico absorção de água *versus* raiz quadrada do tempo (Figura 16).

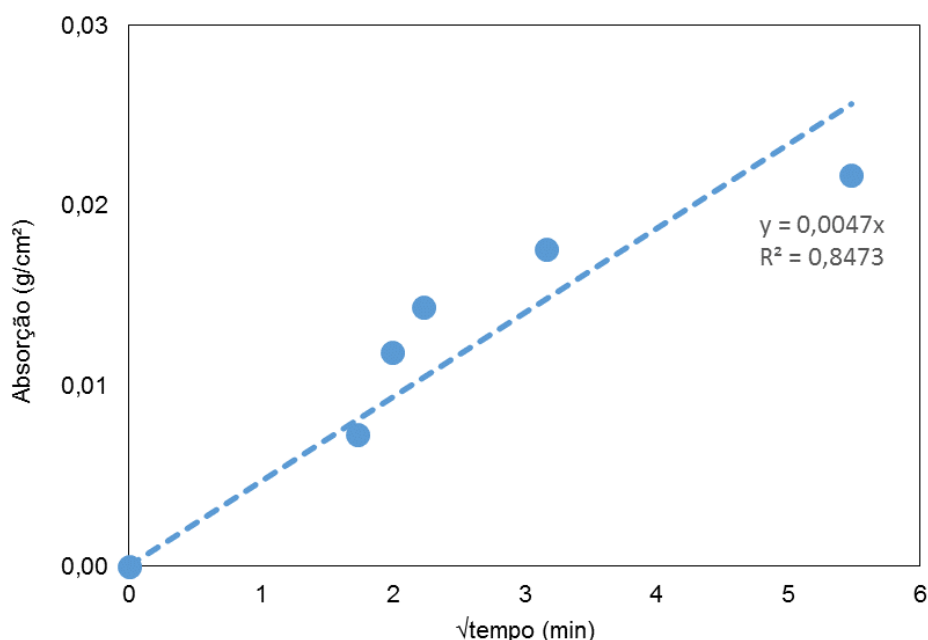


Figura 16 - Absorção de água em função da raiz quadrada do tempo imerso
Fonte: Autoria própria (2016).

Os resultados obtidos para a porosidade e o coeficiente de absorção ao longo do tempo estão apresentados na Tabela 8. O granito estudado apresenta baixa porosidade (0,88%) e uma taxa de absorção desprezível (0,005 g/cm².min).

Tabela 8 - Porosidade e coeficiente de absorção de água do granito estudado

Amostra	n	Área (cm ²)	Porosidade (%)	Coeficiente de absorção (g/cm ² .min)
Granito	3	25	0,88	0,005

Fonte: Autoria própria (2016).

Nota: n - número de amostra

3.2 PRODUÇÃO DAS ARGAMASSAS

As argamassas foram preparadas na proporção 1:3 (ligante:areia) em massa. Estudaram-se sete composições, sendo essas: uma de referência constituída por cimento e areia; quatro substituindo o cimento em teores de 5%, 25%, 45% e 65% por fino calcário; uma com substituição de 2% de cimento por nanossílica; e uma blenda com 2% de nanossílica e 25% de fino calcário.

O teor de substituição de nanossílica foi mantido em 2% em relação à massa total de cimento conforme recomendações da literatura (AGGARWAL *et al.*, 2015). A quantidade de água utilizada para a produção das argamassas foi obtida pelo modelo Powers. Para o cálculo, considerou-se a porosidade teórica do sistema constante e igual a 21%. Esse valor foi adotado com base nos resultados obtidos por Costa (2014) para argamassas similares. A massa de água foi deduzida da equação 1 (item 2.4.1) e calculada pela Equação 2:

$$M_{\text{água}} = \frac{0,17.m_c.h+V_s.p}{(1-p)} \quad (2)$$

em que p é o percentual da porosidade total do sistema; m_c é a massa de cimento da mistura; V_s é o volume total de sólidos presente na argamassa e h é o grau de hidratação do cimento. Para este trabalho adotou-se $h = 1$.

As relações água cimento (a/c) e água finos (a/f) foram variáveis. A proporção em massa dos materiais utilizados para cada argamassa estudada está apresentada na Tabela 9 e Figura 17.

Tabela 9 - Traço unitário em massa das matrizes cimentícias estudadas

Matriz cimentícia	Teor de substituição (%)	Material Adicionado	Finos			Agregado miúdo	a/c	a/f
			Cimento	Calcário	Nanossílica			
REF	0	Calcário	1	-	-	3,00	0,58	0,58
F5	5	Calcário	1	0,05	-	3,16	0,61	0,58
F25	25	Calcário	1	0,33	-	4,00	0,73	0,54
F45	45	Calcário	1	0,82	-	5,45	0,94	0,52
F65	65	Calcário	1	1,86	-	8,57	1,62	0,51
F25N2	25 + 2	Calcário + Sílica	1	-	0,02	3,06	0,73	0,55
N2	2	Sílica	1	0,34	0,03	4,11	0,58	0,58

Fonte: Autoria própria (2016).

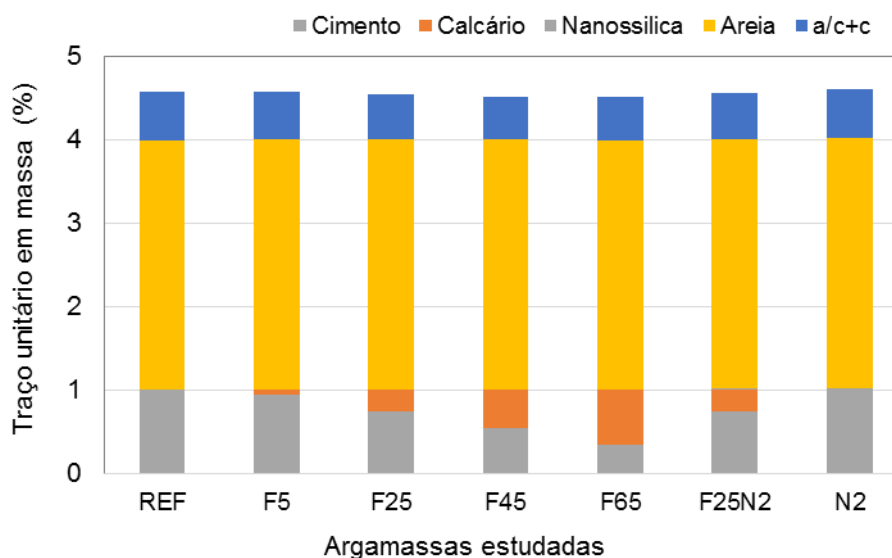


Figura 17 - Traço unitário em massa das argamassas estudadas
Fonte: Autoria própria (2016).

3.2.1 Mistura

As argamassas foram misturadas em misturador de bancada HOBART N 50 conforme procedimentos estabelecidos pela NBR 7215 (ABNT, 2003) por cinco minutos e quinze segundos. Os materiais sólidos foram previamente homogeneizados por trinta segundos. O aditivo dispersante foi inserido junto aos sólidos antes da mistura.

Após a mistura, as argamassas foram avaliadas no estado fresco por ensaios de densidade de massa, teor de ar incorporado (ABNT NBR 13278, 2005) e do índice de consistência (ABNT NBR 13276, 2005).

3.2.2 Moldagem e cura dos corpos de prova

Para avaliação da resistência à compressão das argamassas, no estado endurecido, foram moldados seis corpos de prova cilíndricos com diâmetro igual a 50 mm e altura de 100 mm para cada argamassa estudada. Os corpos de prova cilíndricos, previamente desmoldados com óleo desmoldante, foram moldados em quatro camadas e adensados em mesa de queda com aplicação de 30 quedas por camada. As superfícies foram rasadas com espátula metálica. Após a retirada dos moldes metálicos, os corpos de prova foram colocados em embalagem plástica com umidade relativa igual a 100% durante 28 dias. Após esse período, foram colocados em estufa numa temperatura igual a 50°C durante 24h para realização do ensaio.

Para avaliação da resistência de aderência à tração foram moldados trinta corpos de prova cilíndricos para cada variável analisada, com diâmetro igual a 50 mm e espessura de 20 mm. Os corpos de prova foram moldados em camada única, aplicando-se quinze golpes com auxílio de soquete metálico. A rasadura da superfície foi realizada com espátula metálica. Após desmoldagem, os corpos de prova foram submetidos à cura úmida por um período de 28 dias, data de realização dos ensaios.

3.3 MÉTODOS DE ENSAIO

3.3.1 Avaliação das argamassas no estado endurecido

Além da caracterização das argamassas no estado fresco, foram realizados ensaios de porosidade e resistência à compressão no estado endurecido, 28 dias após a moldagem. A porosidade das argamassas determinada pelo método de absorção de água por imersão – método de Arquimedes (ABNT NBR 9778, 2009). Determinou-se as massas saturada, imersa e secas dos corpos de prova.

Após a determinação da porosidade, a resistência à compressão foi avaliada conforme procedimentos recomendados pela NBR 7215 (ABNT, 2003), respeitando a idade de 28 ± 1 dias. O ensaio foi executado em máquina de ensaios universal – EMIC DL 30000N NS 5919.

3.3.2 Resistência de aderência à tração

A resistência da interface argamassa-substrato foi avaliada pela resistência de aderência à tração, conforme os procedimentos desenvolvidos por Costa (2014) adaptados da NBR 13528 (ABNT, 2010). O método consiste em aplicar um esforço de tração a um conjunto moldado argamassa-substrato e verificar qual a resistência e a forma de ruptura. Para tal, foi utilizado um dinamômetro de tração (CONTENCO 3003 N, capacidade de carga 18 kN, taxa de carregamento com velocidade controlada de 250 N/s e resolução de 1N).

Os sistemas argamassa-substrato permaneceram em cura úmida por 28 dias, até a data de realização do ensaio. Antes da colagem das pastilhas, utilizadas para o acoplamento do dinamômetro às amostras foi feita uma limpeza na superfície da argamassa para retirada de partículas soltas. As pastilhas foram coladas com uma massa de poliéster curada por no mínimo 2 horas.

Devido à elevada variabilidade desse tipo de ensaio, o número de amostras por variável analisada foi igual a 30.

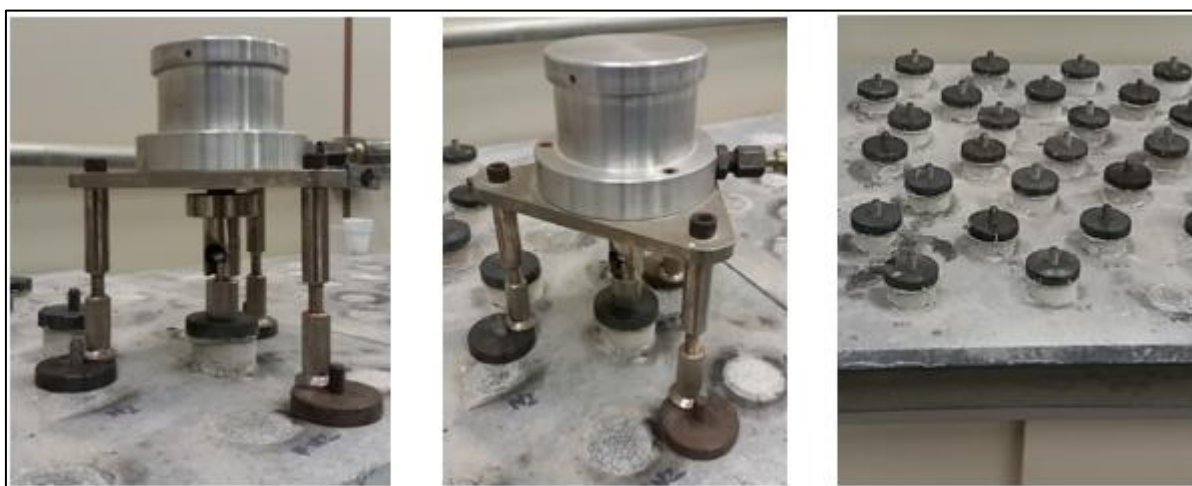


Figura 18 - Ensaio de resistência de aderência à tração. Na ordem: vista lateral do dinamômetro de tração acoplado às pastilhas; vista superior nas mesmas condições e pastilhas coladas aos corpos de prova aderidos ao substrato granítico

Fonte: Autoria própria (2016).

3.3.2 Eficiência do uso de ligante

A eficiência do uso do ligante foi medida pelo indicador (IL), índice de ligante, proposto por Damineli *et al.* (2010). Esse índice mede a quantidade necessária de ligante para obtenção de uma unidade de determinado parâmetro de desempenho (Equação 3).

$$IL = \frac{b}{p} \quad (3)$$

em que: b é o consumo total de ligante do material em kg/m^3 e p é o requisito de desempenho.

Neste trabalho, foi medido a quantidade de cimento necessária para a obtenção de 1 MPa de resistência à compressão da argamassa e a resistência de aderência do sistema argamassa-substrato.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS NO ESTADO FRESCO

A Tabela 10 apresenta as propriedades das argamassas no estado fresco.

Tabela 10 - Caracterização das argamassas no estado fresco

Argamassa	ρ calculada (g/cm ³)	ρ teórica (g/cm ³)	Teor de ar incorporado (%)	Índice de consistência (mm)
REF	2,06	2,30	10,52	283,89
F5	2,00	2,30	13,35	278,06
F25	2,09	2,31	9,53	271,94
F45	2,12	2,31	8,41	241,94
F65	2,11	2,31	8,87	198,06
F25N2	2,06	2,30	10,56	275,00
N2	2,00	2,29	12,86	283,89

Fonte: Autoria própria (2016).

Nota: ρ - densidade de massa

Os resultados de densidade de massa mostraram que não houve alterações significativas em função da substituição do cimento por calcário e nanossílica. O teor de ar das argamassas permaneceu na faixa de 8 a 13%. Tal como esperado, quanto maior o teor de ar incorporado, menor a densidade das argamassas no estado fresco.

No que diz respeito ao índice de consistência, é possível notar que há um aumento da consistência das argamassas com o aumento do teor de substituição do cimento. Isso ocorre devido a maior área específica das partículas finas que proporcionam um aumento da densidade de empacotamento do sistema. Assim, com o uso de finos há a necessidade do acréscimo da demanda de água ou de aditivo dispersante para manter a mesma fluidez da mistura sem finos. Em relação a substituição do cimento por nanossílica, devido ao teor reduzido de substituição, 2% em relação à massa de cimento, a consistência manteve-se igual à da argamassa de referência.

4.2 COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS ARGAMASSAS

Na Tabela 11 é possível verificar que a resistência à compressão das argamassas diminui com o aumento do teor de substituição do cimento pelas partículas finas.

Tabela 11 - Caracterização das argamassas no estado endurecido

Argamassa	a/c	Rc (MPa)	CV (%)	Porosidade Medida (%)	CV (%)
REF	0,58	38,4 ± 1,4	3,7	15,6 ± 0,5	3,0
F5	0,61	37,6 ± 0,9	2,5	17,2 ± 0,8	4,8
F25	0,73	30,7 ± 0,8	2,6	17,1 ± 0,8	4,8
F45	0,94	24,2 ± 1,0	4,1	21,2 ± 0,5	2,5
F65	1,62	7,0 ± 0,5	7,7	21,8 ± 0,2	1,1
F25N2	0,73	28,2 ± 2,9	10,2	16,6 ± 2,1	12,9
N2	0,58	33,3 ± 1,6	4,9	13,4 ± 1,1	8,0

Fonte: Autoria própria (2016).

Nota: Rc - Resistência à compressão

Os resultados obtidos corroboram com outros pesquisadores que avaliaram a influência do teor de substituição do cimento por finos calcários na resistência à compressão de concretos (NEHDI; MINDESS; AİTCIN, 1996; TSIVILIS *et al.*, 2000; BENTZ *et al.*, 2009) e na resistência à tração por compressão diametral de argamassas (COSTA; 2014). Essa tendência de redução das propriedades mecânicas quando o teor de finos não reativos é aumentado ocorre devido ao efeito de diluição, uma vez que a adição de finos reduz o volume de produtos hidratados e aumenta a relação água/cimento (Figura 19).

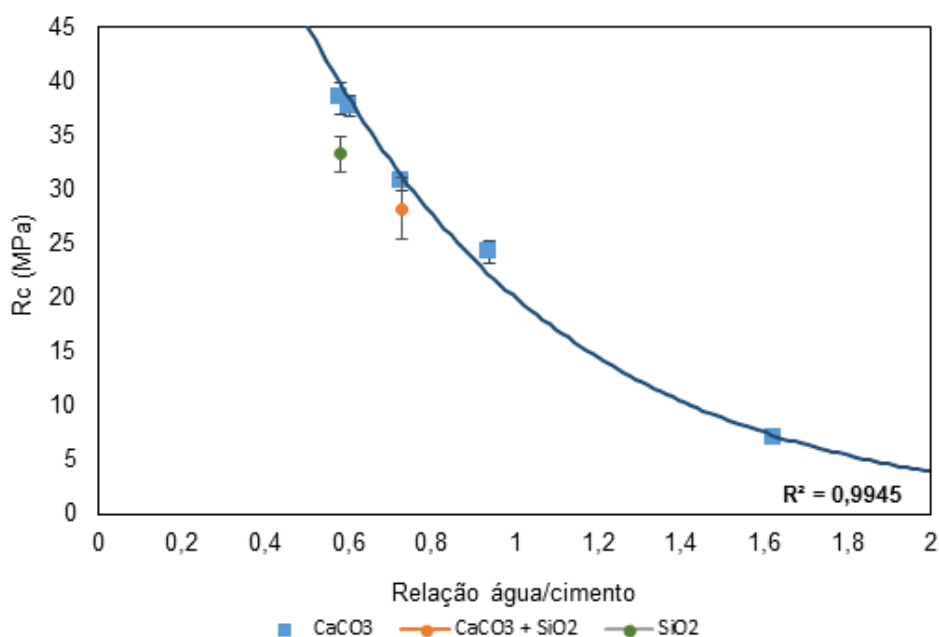


Figura 19 - Relação entre resistência à compressão e relação água/cimento

Fonte: Autoria própria (2016).

Nota: Séries CaCO₃; CaCO₃ + SiO₂ e SiO₂ referem-se às argamassas com cimento substituído por calcário, por calcário + nanossilica e por nanossilica, nos teores estudados, respectivamente

Na Figura 20, é possível observar o efeito do aumento da relação água/cimento na porosidade. Tal como esperado, de um modo geral o aumento da relação água/cimento tende a aumentar a porosidade das matrizes cimentícias. No entanto, algumas argamassas, F5 e F25, com relações água/cimento diferentes (0,61 e 0,73 – respectivamente) apresentaram mesmo valor de porosidade. E, argamassas com mesma relação água/cimento (REF e N2; F25 e F25N2) apresentaram porosidade diferentes. Por exemplo, o uso de 2% de nanossílica proporcionou uma redução de 14% da porosidade em relação a argamassa de referência. Nestes casos, a granulometria das partículas também pode ter contribuído para a redução da porosidade do sistema, visto que houve a redução da porosidade com o incremento de partículas finas no sistema.

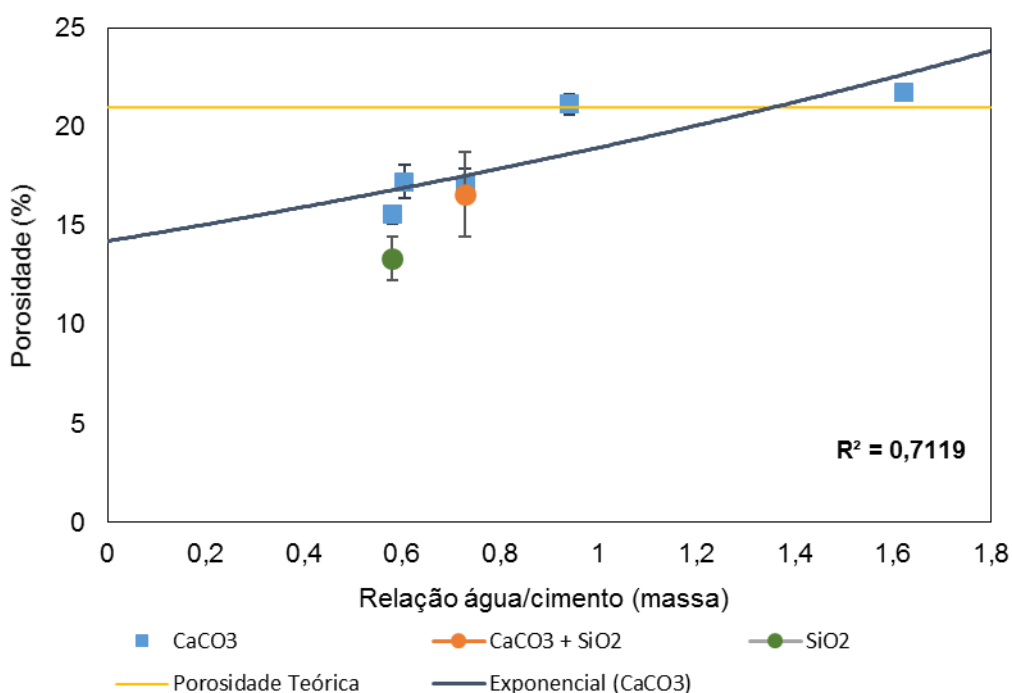


Figura 20 - Relação entre a porosidade e a relação água/cimento das argamassas estudadas. Fonte: Autoria própria (2016).

Nota: Séries CaCO_3 ; $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ e SiO_2 referem-se às argamassas com cimento substituído por calcário, por calcário + nanossílica e por nanossílica, nos teores estudados, respectivamente.

Os valores da porosidade medida foram diferentes da estimada, exceto para as argamassas com 45% e 65% que apresentaram os mesmos valores da estimada. De modo geral, a porosidade medida das argamassas aumentou com o aumento do teor de calcário às matrizes (Tabela 11).

Quando os resultados obtidos para resistência à compressão são comparados às classes padrão dos cimentos Portland brasileiros, os valores são extremamente satisfatórios (Figura 21).

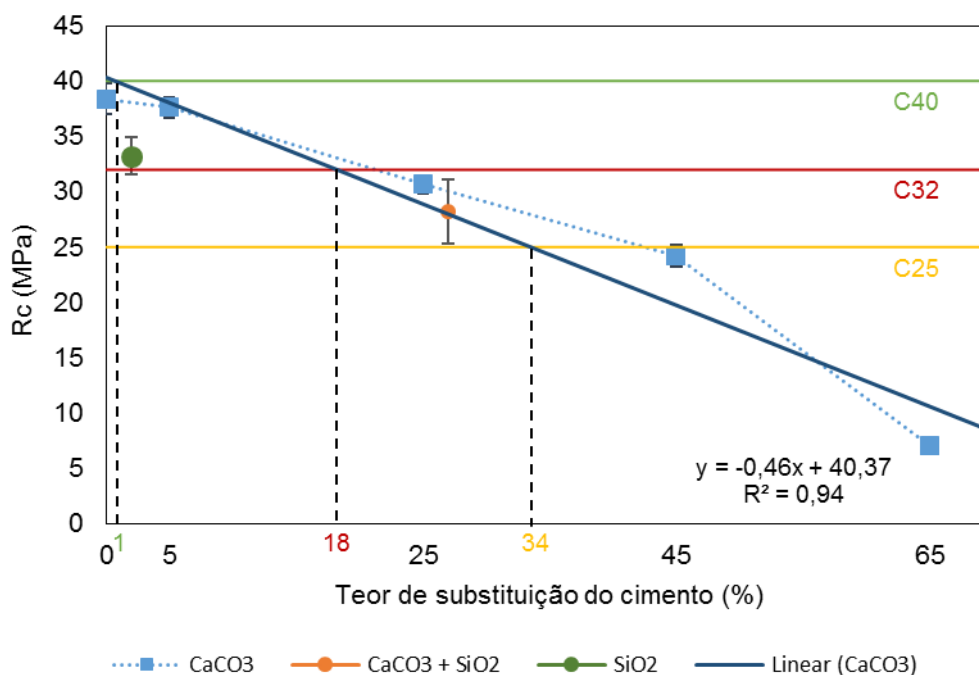


Figura 21 - Relação entre a resistência à compressão e o teor de substituição do cimento das amostras estudadas

Fonte: Autoria própria (2016).

Nota: *C40, C32 e C25 correspondem às classes padrão de resistência normatizadas para os cimentos comerciais.

**Séries CaCO₃; CaCO₃ + SiO₂ e SiO₂ referem-se às argamassas com cimento substituído por calcário, por calcário + nanossilica e por nanossilica, nos teores estudados, respectivamente.

De acordo com o modelo estudado, é possível utilizar uma proporção de substituição de cimento por calcário de até 18% para a obtenção de uma resistência à compressão de 32 MPa e de até 34% para uma resistência de 25 MPa. Além disso, a redução da resistência nos compostos com teor de substituição até 45%, é em média 5% inferior ao teor substituído, quando comparada à argamassa de referência. Apenas quando trata-se da substituição de 65% de cimento por calcário nota-se uma queda brusca nos valores de resistência, os quais decrescem em 82%. Provavelmente, isso ocorre porque faltam produtos hidratados para estabelecer a ligação entre as partículas sólidas.

Nas composições com adição de nanossilica houve uma redução na resistência (13% para N2 comparada a REF e 8% para F25N2 comparada à F25).

Sabe-se que a nanossilica tem seus efeitos positivos às propriedades mecânicas em idades mais avançadas devido à reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio ocorrer tardiamente, formando C-S-H – material contribuinte para elevação da resistência (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

4.3 RESISTÊNCIA DE ADERÊNCIA À TRAÇÃO

Os resultados de resistência de aderência à tração aos 28 dias das argamassas aplicadas sobre substrato granítico são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores médios e coeficientes de variação da resistência de aderência à tração aos 28 dias das argamassas estudadas aplicadas em substrato granítico

Argamassa	a/c	n	Rad (MPa)	CV (%)
REF	0,58	30	0,50 ± 0,11	22,38
F5	0,,61	31	0,44 ± 0,11	24,78
F25	0,73	33	0,40 ± 0,10	24,13
F45	0,94	29	0,36 ± 0,10	26,46
F65	1,62	22	0,22 ± 0,05	22,96
F25N2	0,73	29	0,48 ± 0,12	25,32
N2	0,58	29	0,49 ± 0,11	22,93

Fonte: Autoria própria (2016).

Nota: *Considerado apenas ruptura na interface argamassa-substrato. Casos de ruptura entre cola-argamassa foram excluídos.

**O diâmetro adotado para cálculo da resistência foi 44 mm, conforme medidas realizadas com o auxílio de um paquímetro.

n – número de corpos de prova ensaiados

Rad – Resistência de aderência à tração

Nas argamassas estudadas, verificou-se um decréscimo da resistência de aderência à tração com a adição de finos às composições. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Costa (2014) ao analisar o efeito da substituição de cimento por finos calcários em argamassas aplicadas em substratos cerâmicos hidrofugados.

Na maioria dos casos, a substituição de cimento por calcário ocasionou uma redução da resistência de aderência inferior ao teor substituído, como pode ser visualizado na Figura 22. Proporcionalmente, a menor queda ocorreu com 45% de substituição do cimento por calcário – apenas 28% em relação à argamassa de referência. Quando foi adicionada à nanossilica nas argamassas constatou-se que não houve redução significativa da aderência em relação à referência (4% e 2%); a redução foi praticamente nula para a combinação de 25% de calcário e 2% de

nanossilica (F25N2) indicando o enorme potencial de aplicação conjunta desses materiais para otimização da aderência.

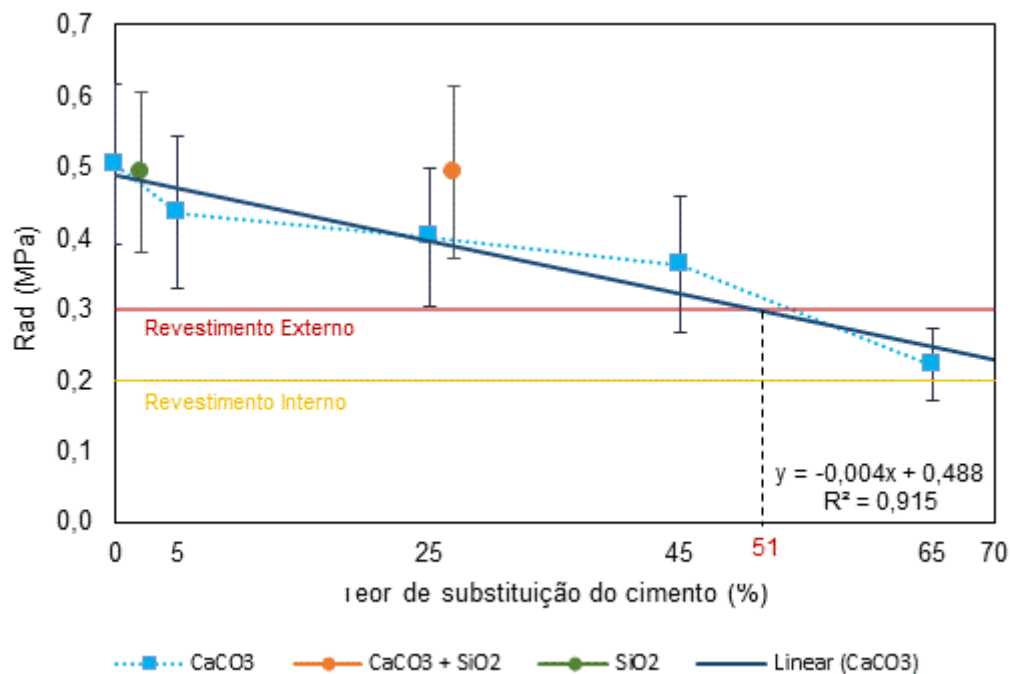


Figura 22 - Resistência de aderência à tração (MPa) x Teor de substituição do cimento das argamassas estudadas

Fonte: Autoria própria (2016).

Nota: **"Revestimento Externo" e "Revestimento Interno" correspondem às classes padrão de resistência de aderência à tração, normatizadas pela NBR 13749 (ABNT, 2013).

**Séries CaCO₃; CaCO₃ + SiO₂ e SiO₂ referem-se às argamassas com cimento substituído por calcário, por calcário + nanossilica e por nanossilica, nos teores estudados, respectivamente.

Apesar da redução da aderência com o incremento do teor de calcário, os resultados são extremamente satisfatórios, visto que atende os valores de resistência de aderência à tração recomendados pela NBR 13749 (ABNT, 2013) para aplicação em revestimentos externos e internos. Para utilização da argamassa na aplicação de revestimentos externos, a mínima resistência recomendada é 0,30 MPa. No modelo estudado, esse valor foi obtido com uma substituição de até 51% do cimento por calcário. No caso dos revestimentos internos, todas as argamassas estudadas estão aptas a serem aplicadas, pois atingiram o valor mínimo recomendado de 0,20 MPa, com teor de substituição de até 65% do cimento por calcário. Utilizando a tendência linear obtida no gráfico, estima-se que argamassas com teores de substituição até 78% possam ser utilizadas para fixação deste tipo de revestimento. Tais resultados

mostram o enorme potencial da utilização de partículas finas em teores elevados para obtenção de uma aderência satisfatória.

4.4 EFICIÊNCIA DO USO DE LIGANTE

A eficiência do uso de ligante definida pelo índice de ligante (IL) para a obtenção de 1 MPa aos 28 dias de resistência à compressão e resistência de aderência à tração do sistema é apresentada na Tabela 14 e nas Figuras 23 e 24.

Tabela 13 - Avaliação da eficiência do uso de ligante para as argamassas e sistemas estudados quantificada pelo índice de ligante (IL)

Argamassas	Consumo de ligante (kg/m ³)	Rc (MPa)	ILRc (kg/m ³ .MPa)	Rad (MPa)	ILRad (kg/m ³ .MPa)
REF	502,5	38,4	13,09	0,50	999,4
F5	478,2	37,6	12,72	0,44	1096,9
F25	380,7	30,7	12,40	0,40	948,7
F45	281,7	24,2	11,64	0,36	776,8
F65	156,3	7,0	22,32	0,22	707,4
F25N2	378,3	28,2	13,42	0,48	795,7
N2	498,3	33,3	14,96	0,49	1011,6

Fonte: Autoria própria (2016).

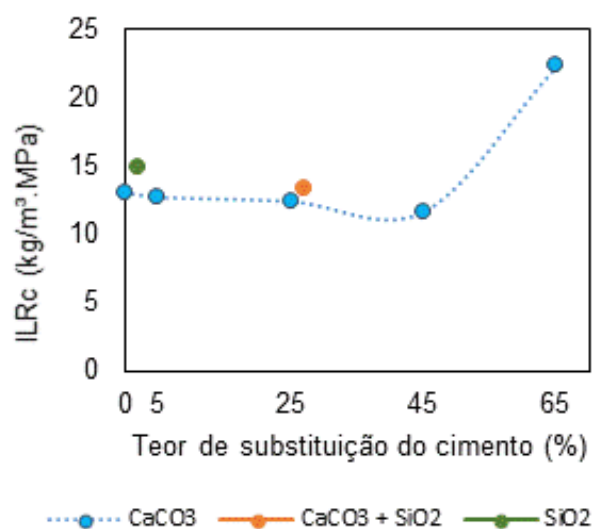


Figura 23 - Índice de ligante (kg/m³.MPa) obtido para os valores de resistência à compressão x Teor de substituição do cimento (%)

Fonte: Autoria própria (2016)

Nota: Séries CaCO₃; CaCO₃ + SiO₂ e SiO₂ referem-se às argamassas com cimento substituído por calcário, por calcário + nanossílica e por nanossílica, nos teores estudados, respectivamente.

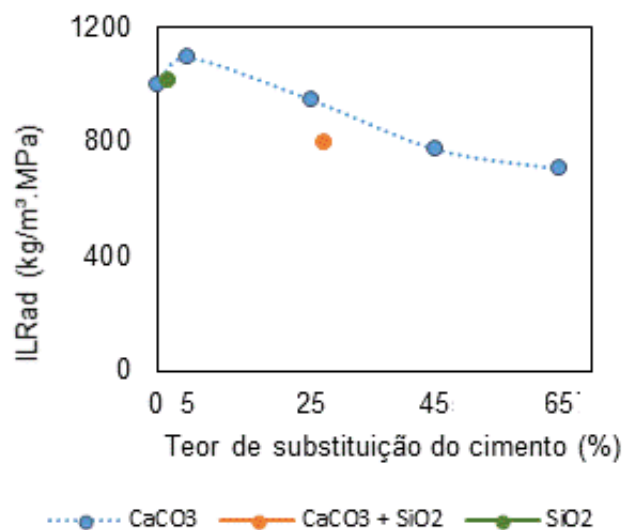


Figura 24 - Índice de ligante ($\text{kg/m}^3 \cdot \text{MPa}$) obtido para os valores de resistência de aderência à tração x Teor de substituição do cimento (%)

Fonte: Autoria própria (2016).

Nota: Séries CaCO_3 ; $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ e SiO_2 referem-se às argamassas com cimento substituído por calcário, por calcário + nanossílica e por nanossílica, nos teores estudados, respectivamente.

Observa-se que a eficiência do uso do ligante, no caso da resistência à compressão, manteve-se praticamente constante até o teor de 45% de substituição, decrescendo em média 6% para um aumento de 20% da substituição de cimento por calcário. Este fato representa algo positivo, visto que até o teor de 45% de substituição, menos ligante (cimento) foi necessário para obtenção de 1 MPa de resistência à compressão. Para o teor de substituição de 65%, constatou-se que o excesso de finos foi prejudicial para garantir a eficiência do sistema, não houve quantidade de cimento suficiente para garantir a ligação das partículas, reduzindo à resistência à compressão.

Ainda no que diz respeito à eficiência verificada na resistência à compressão, quando trata-se da inserção de nanossílica, a argamassa com 25% de calcário e 2% de nanossílica em substituição ao cimento apresentou resultados satisfatórios, porém menos eficientes se comparados aos obtidos com a substituição apenas por calcário nesse mesmo teor. A composição com substituição de cimento exclusivamente por nanossílica, a eficiência do sistema foi reduzida em 14% devido à presença do material. Conforme explicado anteriormente, isto pode ter ocorrido devido à contribuição da nanossílica ser verificada em idades mais avançadas do material na mistura.

Em relação à resistência de aderência, verificou-se um aumento da eficiência do uso do ligante com o acréscimo de finos calcários no sistema. A substituição de 65% do cimento propiciou uma redução de 29% do índice de ligante para obtenção de um mesmo valor de aderência. Isso indica que pode ser vantajoso a substituição do cimento por partículas finas em teores de até 65%, porém deve ser verificado os limites de resistência de aderência estabelecidos por norma para que não haja comprometimento do sistema de revestimento.

Nas composições com adição de nanossílica, verificou-se uma argamassa mais eficiente na composição com 25% de calcário e 2% de nanossílica (17% se comparada à F25) e proporcionalmente menos eficiente (2% se comparada à REF) na composição com 2% de substituição por este tipo de material.

5 CONCLUSÃO

A substituição do cimento por calcário resulta na redução no desempenho mecânico da argamassa bem como na aderência destas aplicadas a substratos graníticos. Os resultados obtidos demonstram que é possível substituir até 18% do ligante por calcário para obtenção de uma argamassa com resistência à compressão de 32 MPa e de 34% para 25 MPa. Para a aplicação da argamassa em revestimentos externos é possível substituir até 51% do ligante pelo material garantindo uma resistência de aderência à tração satisfatória. Para utilização em revestimentos internos, o teor de substituição pode chegar até 78%.

A incorporação de nanossílica não contribuiu de maneira significativa para o desempenho mecânico, provavelmente devido à pouca idade dos compostos ensaiados. Comparando as argamassas com substituição do ligante por calcário e pela combinação calcário e nanossílica, notou-se que em termos de resistência à compressão o uso da nanossílica prejudicou os resultados; e, em termos de resistência de aderência à tração contribuiu para o aumento dos mesmos. Entretanto, as mudanças foram pouco representativas em ambos os casos, não justificando a utilização de um material com custo elevado em idades de até 28 dias.

Os resultados obtidos mostram que a substituição do cimento por finos calcários tem mais impacto para a resistência à compressão do que para a resistência de aderência à tração. No caso da aderência, o aumento do teor de substituição do cimento propiciou resultados satisfatórios enquanto que na resistência à compressão o impacto foi negativo.

No que diz respeito à porosidade, percebeu-se um aumento da mesma com o aumento dos teores de substituição do ligante por calcário, em escala inferior à escala de substituição. A nanossílica contribuiu de forma positiva para esta propriedade, visto que em ambas as composições onde foi inserida, observou-se uma composição menos porosa. Para as amostras com teores até 25% de substituição, a porosidade obtida no estado endurecido ficou abaixo da porosidade teórica calculada. Acima deste teor, a porosidade permaneceu praticamente igual à teórica.

Houve um aumento da eficiência do uso de ligante com o uso de matrizes com alto teor de substituição de cimento por calcário para a resistência de aderência. Nesse quesito, o melhor desempenho foi verificado com 65% de substituição. Para obtenção de resistência à compressão, o teor mais eficiente apresentou-se na

argamassa com 45% de substituição. A substituição do cimento por elevada quantidade de finos calcários pode ser vantajosa, no entanto, para aplicação devem ser verificados o desempenho mecânico requerido para aplicação em argamassas ou em sistemas de revestimentos.

5.1 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, são feitas as seguintes sugestões para futuras pesquisas:

- Efeito da incorporação de elevado teor de finos na demanda de água das argamassas e o impacto causado na aderência;
- Análise do teor ótimo de aditivos dispersantes para matrizes com elevado teores de finos calcários;
- Avaliação do efeito da nanossílica em combinação com calcário, em níveis elevados de substituição do cimento, no desempenho mecânico de matrizes e compósitos cimentícios ao longo do tempo;
- Influência da capacidade de absorção do substrato na aderência de argamassas com elevado teores de finos;
- Avaliação da durabilidade de matrizes e compósitos com elevado teor de finos calcários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCIONA Infraestructuras. **Hormigón con nanosílice**. 5º TANQUE ENAGAS. 23 p. 2009.

AGGARWAL, P.; SINGH, R. P.; AGGARWAL, Y. Use of nano-silica in cement based materials - A review. **Cogent Engineering**, 2015.

AİTCIN, P. -C.; JOLICOEUR, C.; MACGREGOR, J. G. **Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't**, Concrete Int. p 45-52, 1994.

AİTCIN, P.-C., **Concreto de Alto Desempenho**. Tradução: Geraldo G. Serra., São Paulo: Ed. Pini. 667p, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. NBR 7215:2003. São Paulo: ABNT, 2003.

_____. Cimento Portland de alta resistência inicial. NBR 5733:1991. São Paulo: ABNT, 1991.

_____. Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica. NBR NM 23:2001. São Paulo: ABNT, 2001.

_____. Agregados – Determinação da composição granulométrica. NBR NM 248:2003. São Paulo: ABNT, 2003.

_____. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. NBR 13278:2005. São Paulo: ABNT, 2005.

_____. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. NBR 13276:2005. São Paulo: ABNT, 2005.

_____. Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios. NBR NM 45:2006. São Paulo: ABNT, 2006.

_____. Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente. NBR NM 52:2009. São Paulo: ABNT, 2009.

_____. Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. NBR 9778:2009. São Paulo: ABNT, 2009.

_____. Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas - Determinação da resistência de aderência à tração. NBR 13528:2010. São Paulo: ABNT, 2010.

_____. Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas - especificação. NBR 13749:2013. São Paulo: ABNT, 2013.

_____. Materiais pozolânicos — Requisitos. NBR 12653:2014. São Paulo: ABNT, 2014.

BENTZ, D. P.; IRASSAR, E. F.; BUCHER, B.; WEISS, W. J. Limestone Fillers to Conserve Cement in Low w/c Concretes: an analysis based on Powers' model. **Concrete International**, v. 31, 2009.

BOSILJKOV, V. B. SCC mixes with poorly graded aggregate and high volume of limestone filler. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 9, p. 1279-1286, 2003.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais – uma Introdução**. 8 ed., 2012.

CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, São Paulo, v. 55, n. 333, p. 18-32, 2009.

CIMENTO.ORG. Disponível em: < <http://cimento.org/cimento-no-brasil>>. Acesso em: 31 ago. 2016.

COSTA, E. B. C. Análise de parâmetros influentes da aderência de matrizes cimentícias. (2014). Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 156 p, 2014.

COSTA, E. B. C.; CARDOSO, F. A.; JOHN, V. M. Efeito do teor e da dispersão de fino calcário na aderência substrato-matriz cimentícia. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v 16, n. 2, p. 21-34, abr./jun. 2016.

DAMIDOT, D. *et al.* Thermodynamics and cement science. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 679–695, 2011.

DAMINELI, B. L.; KEMEID, F. M.; AGUIAR, P. S.; JOHN, V. M. Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cement and Concrete Composites** 32, 555–562, 2010.

DELGADO, A; TALERO, R.; TÉLLEZ, E.; BAYARRI, R.; FORTUÑO, J. M.; POMPIANI, R. B. **Nanosílice estabilizada y microsilice para materiales cementantes expuestos al ambiente marino**. Aplicación al caso del Mar Caribe. p. 1-16, 2012.

GLASSER, F. P. **Chemical, mineralogical and microstructural changes occurring in hydrated slag-cement blends**. The American Ceramic Society, Inc., 1989.

GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia e materiais de construção. In: G. C. ISAIA (Ed.) **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: IBRACON, v 2. p. 1659-1685, 2007.

HOVER, K.C., Concrete Mixture Proportioning with Water-reducing Admixtures to Enhance Durability: a quantitative model. **Cement and Concrete Composites**, p. 113–119, 1998.

IMBABI, M. S., CARRIGAN, C., MCKENNA, S. Trends and developments in green cement and concrete technology. **International Journal of Sustainable**, 2012.

ISAIA, G; GASTALDINI, A. Concreto “verde” com teores muito elevados de adições minerais: um estudo de sustentabilidade. In: Conferência Latino-americana de Construção Sustentável/ Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 10. 2004, São Paulo. **Anais eletrônicos...** São Paulo: ANTAC, 2004. Disponível em: <ftp://ip20017719.eng.ufjf.br/Public/AnaisEventosCientificos/ENTAC_2004/trabalhos/PAP0270d.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2016.

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

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral Admixtures in Mortars: effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 1939-1947, 2003.

LYRA, J. Estudo da influência de policarboxilato comercial na hidratação, reologia e físico-química de superfície do cimento. Tese de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, 2010.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. The Role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 551-558, 2007.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, J. M. **Microestrutura, Propriedades e Materiais**, 2ª Edição, São Paulo: IBRACON, 2014.

MOOSBERG-BUSTNES, H.; LAGERBLAD, B.; FORSSBERG, E. The Function of Fillers in Concrete. **Materials and Structures**, v. 37, n. 2, p. 74-81, 2004.

NEHDI, M.; MINDESS, S.; AITCIN, P. C. Optimization of High Strength Limestone Filler Cement Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 6, p. 883-893, 1996.

NEHDI, M.; MINDESS, S.; AITCIN, P. C. Rheology of high-performance concrete: effect of ultrafine particles, *Cem. Concr. Res.* V. 28, n. 5, p. 687-697, 1998.

NEVILLE, A. M.; BROOKS J.J., **Tecnologia do concreto**, 2ª Edição, Porto Alegre: Bookman, 2013.

NILI, M.; EHSANI, A.; SHABANI, K. **Influence of nano-SiO₂ and microsilica on concrete performance**. In: Second International Conference on Sustainable Construction Material and Technologies, 2010.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazenda Arte, 2000.

RAMACHANDRAN, V. S.; MALHOTRA, V. M. Superplasticizers. In: **Concrete Admixture Handbook: Properties Science and technology**. Canada: Noyes Publication. 1112 p, 1998.

REDA TAHA; M. M., EL-DIEB, A. S.; SHRIVE, N. G. Sorptivity: a reliable measurement for surface absorption of masonry brick units. **Materials and Structures** 34, 438-445 (2005).

RIXOM, M. R. The Economic Aspects of Admixture Use. **Cement and Concrete Composites**, p. 141–147, 1998.

RIXOM, M. R., MAILVAGANAM, N. P. **Chemical admixtures for concrete**, ed. T. Edition. New York. 437p, 1999.

SCHNEIDER, B.; EHRHART, M. G.; MACEY, W. H. Perspectives on organizational climate and culture. **APA Handbook of Industrial and Organizational Psychology: Vol. 1.**, 2011.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material, **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 128–136, 2008.

SNIC. Disponível em: <http://www.snic.org.br/numeros_dinamico.asp>. Acesso em: 09 abr. 2016.

SOBOLEV, K.; FLORES, I.; TORRES-MARTINEZ, L.M.; VALDEZ, P.L.; ZARAZUA, E.; CUELLAR, E.L. **Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cement-based materials**. In: International Symposium on Nanotechnology in Construction, Prague, Czech Republic, p. 139–148, 2009.

QUERCIA, G.; BROUWERS, H. J. H. **Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures**. In: International PhD Symposium in Civil Engineering, 8, 2010, Lyngby, Dinamarca. Anais... Copenhagen: DTU – Denmark Technical University, 2010.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London: Academic, 1990.

TSIVILIS, S.; BATIS, G.; CHANIOTAKIS, E.; GRUGORIADIS, G.; THEODOSSIS, D. Properties and Behavior of Limestone Cement Concrete and Mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1679–1683, 2000.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SAWAKI, D. The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles In the Fresh Paste Prepared with Organic Admixture. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 37–50, 1997.

VIEIRA, F. P.; KULAKOWSKI, M. P.; DAL MOLIN, D. C.; VILELA, A. F. Durabilidade e resistência mecânica de concretos e argamassas com adição de sílica ativa. In: Workshop – Durabilidade das construções. 1997, São Leopoldo. **Anais...** São Leopoldo, p.107–116, 1997.

YAMADA, K., TAKAHASHI, T; HANEHARA, S.; MATSUHISA, M. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. **Cement and Concrete Research**, p. 197-207, 2000.