UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

BERTILIA LAURALEE BARTLEY

ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND ADITIVADO COM PARTÍCULAS DE CALCÁRIO MINERAL E PARTÍCULAS ULTRAFINAS DE CARBONATO DE CÁLCIO: MORFOLOGIA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E DURABILIDADE

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

2016

ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND ADITIVADO COM PARTÍCULAS DE CALCÁRIO MINERAL E PARTÍCULAS ULTRAFINAS DE CARBONATO DE CÁLCIO: MORFOLOGIA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E DURABILIDADE

BERTILIA LAURALEE BARTLEY

Dissertação apresentada junto ao curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, na área de concentração ciência e tecnologia de materiais como requisito necessário à obtenção do título de Mestre.

ORIENTADORA: PROFª. DRª. LEDJANE SILVA BARRETO
COORIENTADORA: PROFª. DRª. GISELA AZEVEDO M. BRASILEIRO

SÃO CRISTÓVÃO, SE — BRASIL

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Bartley, Bertilia Lauralee
B289a Argamassas de cimento portland aditivado com partículas de calcário mineral e partículas ultrafinas de carbonato de cálcio : morfologia, propriedades mecânicas e durabilidade / Bertilia Lauralee Bartley ; orientador Ledjane Silva Barreto. – São Cristóvão, 2016.
106 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Argamassa. 2. Cimento portland. 3. Calcário. 4. Carbonato de cálcio. 5. Materiais de construção - Durabilidade. 6. Materiais de construção - Propriedades mecânicas. I. Barreto, Ledjane Silva, orient. II. Título.

CDU 620.17:666.942

"ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND ADITIVADO COM PARTÍCULAS DE CALCÁRIO MINERAL E PARTÍCULAS ULTRAFINAS DE CARBONATO DE CÁLCIO: MORFOLOGIA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E DURABILIDADE"

Bertilia Lauralee Bartley

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Profa. Dra. Ledjane Silva Barreto

Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio

Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

FEVEREIRO/2016

AGRADECIMENTOS (AKNOWLEDGMENTS)

First and foremost I would like to give honour to God, for without his blessed grace and guidance I would not have been able to get to this point.

To my parents, Albert and Cecilia, for being my greatest supporters and biggest fans, for encouraging me to believe that I can do all things through Christ, dedication and perserverance. My brother Dylan: for putting up with me thoughout my academic career and for being willing always to help me achieve my goal, no matter the direction. My love Julius: for without you I would have given up. Whatever success I reap, I owe to you; my family.

To the **Organization of American States (OAS)** *and the* **Coimbra Group of Brazilian Universities (GCUB)** *for granting me this once in a lifetime opportunity to further my knowledge and personal development in Brazil.*

My deepest gratitude is to my advisor, Dr. Ledjane Silva Barreto. I have been amazingly fortunate to have an advisor who refuses to allow mediocrity, who pushed me to what I thought were my limits and gave me the freedom to explore my own ideas, offering guidance to recover when my steps faltered. Dr. Barreto taught me how to question my thoughts and express my ideas; those principles will be forever with me.

My co-advisor, Dr. Gisela Azevedo Menezes Brasileiro, has been always there to listen and give advice. I am grateful to her for the long discussions that helped me sort out the technical details of my work.

As sole contributors to the raw material used in execution of this project, I would like to thank **VOTORANTIM CIMENTOS** *for the ordinary Portland cement, limestone composite Portland cement and limestone,* and **HEBEI PRO-TECH INTERNATIONAL TRADE CO. LTD** *for the ultrafine particles of analytical calcium carbonate.*

Special thanks go out to **CMNano-UFS-*'Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS'***, *for the transmission electron microscopy analyses and* **CETENE-** '***Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste'***, *for the BET specific area analyses.*

To Euda, Fernanda, Rafaela and Karinne; preservers of my sanity, thank you for enduring countless nights of tears and complaints. Your words of encouragement have pushed me through this battle.

To the professors at DCEM: for opening my eyes to a new world and supporting me through every aspect of this course. To Dr. Euler Araujo and Dr. Luiz Eduardo: for putting up with my never-ending questions, notions and inquiries. Dr. Zora Ionara and Dr. Marcelo Ueki: who provided me with a sense of family; I will forever be grateful for your hospitality.

Finally, I would like to acknowledge my colleagues at DCEM, SI students and fellow post graduate students: Diego, Silmara, Renata, Abrãao, Lucas, Iara, Saulo, Daniela, Franco, Ivory e Helton. Our long days and sleepless nights are finally coming to an end.

"Hasta la victoria siempre..." – Che Guevara

Resumo da dissertação apresentada ao programa de pós-graduação (P^2CEM) da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.)

ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND ADITIVADO COM PARTÍCULAS DE CALCÁRIO MINERAL E PARTÍCULAS ULTRAFINAS DE CARBONATO DE CÁLCIO: MORFOLOGIA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E DURABILIDADE

BERTILIA LAURALEE BARTLEY

MARÇO - 2016

ORIENTADOR: PROFª. DRª. LEDJANE SILVA BARRETO
COORIENTADORA: PROFª. DRª. GISELA AZEVEDO M. BRASILEIRO
DEPARTAMENTO: CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

A presente pesquisa se concentra no uso de calcário mineral micrométrico (CMV) e nanopartículas de carbonato de cálcio (Np-$CaCO_3$) na substituição de cimento Portland (OPC), visando avaliar a influência nas reações de hidratação, morfologia, microestrutura, propriedades mecânicas e durabilidade de pastas e argamassas de cimento. Os corpos de prova foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, ensaios de compressão, microdureza e análise termogravimétrica. Nas pastas foram observadas morfologias atípicas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) na presença de altos teores de Np-$CaCO_3$. Os resultados indicam que as Np-$CaCO_3$ atuam como reativos acelerando a formação do C-S-H nas primeiras idades. Em base das propriedades morfológicas e mecânicas, foi observado um efeito sinérgico quando combinados baixos teores Np-$CaCO_3$ com CMV. Os valores de resistência a compressão das argamassas são compatíveis com os valores padrão das normas da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM). As argamassas envelhecidas em ambiente natural e laboratório por até 6 meses de exposição mostraram propriedades mecânicas e durabilidade comparáveis com resultados obtidos para argamassas feitas com cimentos de referência. Foi viável a substituição de OPC, mesmo para altos teores de carbonatos (10-35%), em especial quando combinados com teores controlados de Np-$CaCO_3$.

Palavras-chave: Calcário; nanopartículas; hidratação; propriedades mecânicas; durabilidade

Dissertation abstract presented to the post-graduate program (P^2CEM) of the Federal University of Sergipe as a partial fulfillment of the requirements for the title of Master in Material Science & Engineering (M.Sc.)

PORTLAND CEMENT MORTARS ADDITIVED WITH PARTICLES OF MINERAL CALCITE AND ULTRAFINE PARTICLES OF CALCIUM CARBONATE: MORPHOLOGY, MECHANICAL PROPERTIES AND DURABILITY

BERTILIA LAURALEE BARTLEY

MARCH - 2016

ADVISOR: PROFª. DRª. LEDJANE SILVA BARRETO
CO-ADVISOR: PROFª. DRª. GISELA AZEVEDO M. BRASILEIRO
DEPARTMENT: MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

This study concentrates on the use of micro particles of limestone (CMV) and nano scale calcium carbonate (Np-$CaCO_3$) in Portland cement (OPC) substitution in order to evaluate the influence in hydration reactions, microstructural morphology, mechanical properties and the durability of cement pastes and mortar. Specimens where characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, uniaxial compression, micro hardness and thermo gravimetric analysis. Atypical morphologies of calcium silicate hydrate (C-S-H) were observed in the pastes in the presence of high amount of Np-$CaCO_3$. The results indicate that the Np-$CaCO_3$ is reactive; accelerating early age C-S-H formation. Based on the morphological and mechanical properties, a synergetic effect was observed by the combined addition of CMV with low amounts of Np-$CaCO_3$. Compressive strength results of the mortars are compatible with the standard requisite of the American Society of Testing Materials (ASTM). The durability of the mortars was evaluated by expositional aging methods in natural and laboratory environment for 6 months. The mechanical properties and durability of the composite cement mortars are competitive with results obtained by the reference mortars. By overall analysis of the results, it was concluded that OPC substitution of 10-30 wt.% CMV, when combined with controlled amount of Np-$CaCO_3$ prove viable.

Keywords: Limestone, nanoparticles, hydration, mechanical properties, durability

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mapa ilustrando os principais regiões da produção de cimento no mundo. Figura adaptado[2]..... 1
Figura 1.2. Processos e funções de calcário e sus componentes químicos. Figura adaptada[12]..... 3
Figura 1.3. O ciclo da função do calcário como matéria-prima a um componente na argamassa endurecida (curada). Figura adaptada de [13]..... 3
Figura 1.4. Tabela das principais minas ativas de calcário, dolomito e metacarbonato em Sergipe- Brasil. Fonte: Geologia e Recursos Minerais do Estado de Sergipe - CODISE/CPRM, 1998 [15]..... 6
Figura 1.5. Foto ilustrando o desenvolvimento de partículas de cimento no processo de hidratação. Fonte: ARCOS et al. [36]..... 10
Figura 1.6. Efeito da distribuição de tamanho de partículas e o empacotamento na porosidade. Figura adaptada[38]. 11
Figura 1.7. Correlação entre área de superfície e tamanho de partícula de material convencional e alternativo com o desempenho e classificação do concreto. Figura adaptada de SENFF et al.[39] 12
Figura 1.8. Ilustração da influência de partículas comerciais e em nano escala na porosidade antes e após a hidratação. Figura adapatada de [51]..... 14
Figura 1.9. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da transformação de a) placas a agregado de portlandita, STUTZMAN [58] e b) morfologias de C-S-H nas formas de favo de mel (indicado pela seta) e gel, FRANUS [56]..... 16
Figura 1.10. Imagen de microscopia eletrônica de varredura de portlandita. Na figura a) uma placa hexagonal aumento de 5000x e b) agregado de portlandita. Fonte: FRANUS [56]..... 17
Figura 1.11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das morfologias dos produtos hidratados, a) etringita e portlandita, aumento de e b) etringita, CSH e portlandita, STUTZMAN [58]..... 18
Figura 3.1. Gráfico obtido da análise de granulometria. O diâmetro médio (D50) das partículas é 10,03μm e 90% das partículas (D90) são de diâmetro inferior a 24,04μm. 23
Figura 3.2. Imagens do carbonato de cálcio (Np-CaCO3) por MET. 24
Figura 3.3. Distribução do tamanho das partículas obtido de análise de granulometria à laser. As partículas de OPC são de 0,4-104μm. 24
Figura 3.4. A) Imagem de cimento Portland anidro (OPC); b) Imagem de cimento calcário produzido por Votorantim (PLCv) e c) Imagem do pó de calcário (CMV) 25
Figura 3.5. Difratogramas dos pós de CMV e Np-CaCO3..... 26
Figura 3.6. Gráficos de TG/DTG dos pós de a) Np-CaCO3 e b) CMV. 27
Figura 3.7 Regiões Climáticas de Sergipe. 32
Figura 3.8. Figura que ilustra as coordenadas da local das amostras..... 32
Figura 3.9. Quadro de envelhecimento das argmassas ARG1 – ARG8, exposto no litoral em Sergipe. 33

Figura 4.1. Difratogramas da pasta a) PC-A e b) PC-B analizadas a 1-28dias de hidratação. PC-A (Livre de carbonato) e PC-B (10% de carbonato) 34
Figura 4.2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da pasta a) PC-A (10% de carbonato) e b) PC-B (livre de carbonato) após 1dia de hidratação aumento de 2000X. 35
Figura 4.3. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pasta PC-A (cimento PLCv- 10% CaCO3, comercial) após de 7dias de hidratação aumento de 2000X. O quadro na imagem aumento de 5000X illustra agulhas de etringita formadas num poro..... 36
Figura 4.4. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da pasta PC-B (OPC-0% CaCO3, comercial) após de 7dias de hidratação aumento de 2000X. O quadro na imagem aumento de 5000X illustra agulhas de etringita formados em poros. 37
Figura 4.5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-A (10% de carbonato) e b) PC-B (livre de carbonato) após 28 dias de hidratação, aumento de 3000X. 38
Figura 4.6. Modelo morfologico das pastas de cimento aditivado com CMV e Np-CaCO3 ao longo o processo de cura..... 39
Figura 4.7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-C, b) PC-D e c) PC-F após 1dia de hidratação aumento de 5000X. PC-C (10% CMV-0% Np-CaCO3, PC-D (0% CMV-10% NP-CaCO3) e PC-F (25% CMV-0% Np-CaCO3). 41
Figura 4.8 Difratograma da pasta PC-D analizada a 1-28dias de hidratação. PC-D (0% CMV-10% Np-CaCO3) 42
Figura 4.9. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da pasta PC-D (0% CMV:10% Np- CaCO3) após 28 dias de hidratação, aumento de 5000X..... 43
Figura 4.10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-C (10% CMV:0% Np- CaCO3) e b) PC-F (25% CMV:0% Np- CaCO3) após 28 dias de hidratação aumento de 5000X. 44
Figura 4.11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-I e b) PC-J aumento de 5000X, após 1dia de hidratação. PC-I (6,25% CMV:18,75% Np-CaCO3) e PC-J (18,75% CMV:6,25% Np- CaCO3)..... 45
Figura 4.12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-I e b) PC-J aumento de 5000X, após 28 dias de hidratação. PC-I (6,25% CMV:18,75% Np-CaCO3) e PC-J (18,75% CMV:6,25% Np- CaCO3) 47
Figura 4.13. Difratogramas da pasta a) PC-E e b) PC-H analizadas a 1-28dias de hidratação. PC-E (5% CMV-5% Np-CaCO3) e PC-H (12,5% CMV-12,5% Np-CaCO3) 48
Figura 4.14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-E e b) PC-H após 28 dias de hidratação aumento de 3000X. PC-E (5% CMV-5% Np-CaCO3) e PC-H (12,5% CMV-12,5% Np-CaCO3)..... 50
Figura 4.15. Foto ilustrando a seção transversal das amostras de pasta de cimento após 24h de conformação hidratação..... 51

Figura 4.16. Os valores de resistência das argamassas ARG1 (livre de carbonato, cimento comercial), ARG2 (10% de carbonato, cimento comercial), ARG3 - ARG8 (cimento comercial livre de carbonato com adição de CMV e 5%Np-CaCO3) e ARG9 – ARG14 (com adição de CMV, sem Np-CaCO3) após de a) 7 e a) 28dias de cura, respectivamente.. 55
Figura 4.17. Comparação dos valores de resistência à compressão axial obtidos pelas argamassas feitas com cimento calcário investigado por TSIVILIS et al.[10], com argamassas preparadas no presente estudo com adição de CMV e Np-CaCO3. 57
Figura 4.18. Porcentagem de porosidade das argamassas endurecidas após 7 e 28dias de cura. ARG1 (livre de carbonato, comercial), ARG2 (10% de carbonato, comercial), ARG3 - ARG8 (com adição de CMV e 5%Np-CaCO3) e ARG9 – ARG14 (com adição de CMV, sem Np-CaCO3). 59
Figura 4.19. Gráfico de barra ilustrando a porcentagem de resistência relativas das argamassas de a) baixo teor e b) alta teor de substituição por material carbonato, comparado com a argamassa de referência ARG1- livre de carbonato. ARG3 (5CMV + 5Np-CaCO3), ARG4 (10CMV + 5Np-CaCO3), ARG5 (15CMV + 5Np-CaCO3), ARG6 (20CMV + 5Np-CaCO3), ARG9 (10CMV + 0Np-CaCO3), ARG11 (20CMV + 0Np-CaCO3), ARG12 (25CMV + 0Np-CaCO3)..... 60
Figura 4.20. Difratogramas das argamassas de cimento ARG9 (90OPC + 10CMV + 0Np-CaCO3), ARG3 (90OPC + 5CMV + 5Np-CaCO3) e ARG4 (85OPC + 10CMV + 5Np-CaCO3) após a) 7 e b) 28dias de cura..... 61
Figura 4.21. Difratogramas das argamassas de cimento ARG5 (80OPC+15CMV+5Np-CaCO3), ARG11 (80OPC+20CMV+0Np-CaCO3), ARG6 (75OPC+20CMV+5Np-CaCO3) e ARG12 (75OPC+25CMV+0Np-CaCO3) após a) 7 e b) 28dias de cura..... 62
Figura 4.22. Curvas de TG e DTG das argamassas ARG1 (livre de carbonato), ARG3 (90OPC + 5CMV + 5Np-CaCO3) e ARG4 (85OPC + 10CMV + 5Np-CaCO3) e ARG9 (90OPC + 10CMV + 0Np-CaCO3) após 28 dias de cura..... 63
Figura 4.23. Curvas de TG e DTG das argamassas ARG1 (livre de carbonato), ARG11 (80OPC+20CMV+0Np-CaCO3), ARG6 (75OPC+20CMV+5Np-CaCO3) e ARG12 (75OPC+25CMV+0Np-CaCO3) após 28 dias de cura..... 64
Figura 4.24. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) adaptado de WONG et al.[82], ilustrando tres características da zona interfacial de transição (ITZ) em concreto: a) porosa, b) densa, c) mistura de densa e porosa. A imagem d) representa a distribuição de porosidade dos tres tipos de ITZ, medida por análise de imagem..... 66
Figura 4.25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da argamassa ARG1 (livre de carbonato, comercial) após a) 7 e b) 28 dias de cura, aumento de 500X. Imagens da argamassa ARG2 (10% de carbonato, comercial) estão apresentadas após c) 7 e d) 28 dias de cura, aumento de 500X. 67
Figura 4.26. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da argamassa ARG4 (10%CMV + 5%Np-CaCO3) após a) 7 e b) 28 dias de cura, aumento de 500X.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura da argamassa ARG6 (20%CMV + 5%Np-CaCO3) estão apresentadas após a) 7 e b) 28dias de cura, aumento de 500X. 68
Figura 4.27. Valores de resistência das argamassas ARG1 – ARG8, expostos ao ambiente de laboratório (barras sólidas) e natural (barras tracejadas), ensaiados após de 60, 120 e 180dias. ARG1 (livre de carbonato, comercial); ARG2 (10%carbonato, comercial); ARG3 (5%CMV + 5% Np-CaCO3); ARG4 (10%CMV + 5% Np-CaCO3); ARG5 (15%CMV + 5% Np-CaCO3); ARG6 (20%CMV + 5% Np-CaCO3); ARG7 (25%CMV + 5% Np-CaCO3) e ARG8 (30%CMV + 5% Np-CaCO3).. 70
Figura 4.28. Comparação dos valores de porosidade obtidos pelas argamassas feitas com cimento calcário investigado por TSIVILIS[10] com argamassas preparadas no presente trabalho com adição de CMV e Np-CaCO3 (ARGx) ensaiados aos idades indicadas pela legenda (60, 120 e 180 dias).. 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados de análise de fluorescência de raios X (FRX) da matéria prima. Os valores na tabela representam o porcentaje de concentração calculada e normalizado dos principais elementos nos materiais. 25

Tabela.2. Dados meteorologicos da área de exposição das amostras de argamassa ARG1- ARG8. Os valores apresentados na tabela são as médias dos valores diários do primeiro dia de exposição até o dia de ensaio de cada série de argamassa (1 série = 4 amostras). Fonte: CEMESE[66]..... 33

Tabela 3. Dados de composição e microdureza de pastas de cimento com adição de micro/nano carbonato após 28 dias de hidratação. Os valores apresentadas na tabela representa a média de 3 leituras. 52

Tabela 4. Composição de argamass em % de massa de argamassas ARG1 – ARG14. . 53

Tabela 5. Teor de material cimentício nas composições de argamassa (ARG1-ARG14) em % de massa..... 54

Tabela 6. Siglos das argamassas comparadas em função do porcentagem de substituição. 56

Tabela 7. Grupos homogêneos (*, ø e +), das argamassas testados aos 60, 120 e 180 dias em ambiente de laboratório e ambiente natural. Cada símbolo é representativo dum grupo homogêneo na condição indicada. Note-se que os dados na tabela estão apresentadas para cada condição, análisado de forma independente à outra..... 71

SUMÁRIO

1. **INTRODUÇÃO** 1

a) Material cimentício alternativo – Calcário 2

b) Calcário - Aspectos minerologicos 4

1.1. Cimento Portland Calcário (PLC) 6

1.2. Durabilidade de cimento e seus produtos 8

1.3. Distribuição do tamanho de partícula (PSD) 9

1.4. Nanotecnologia em cimento 13

1.5. Hidratação de cimento Portland 15

a) Papel de calcário na hidratação de cimento 18

1.6. Justificativa da Pesquisa 19

2. **OBJETIVOS** 21

2.1. Objetivo geral 21

2.2. Objetivos específicos 21

3. **MATERIAIS E MÉTODOS** 22

3.1. Preparação e caracterização de matéria prima 22

3.2. Preparação e caracterização de pasta de cimento para avaliar o processo de hidratação do cimento. 28

3.3. Preparação e caracterização de argamassa 31

3.4. Ensaios de durabilidade 32

4. **RESULTADOS E DISCUSSÕES** 34

4.1. Avaliação da influência de micro/nano $CaCO_3$ nas reações de hidratação de cimento Portland. 34

4.1.1. Avaliação da hidratação de pastas obtidas a partir de cimentos comerciais OPC (livre de carbonato de cálcio) e PLCv (10% de carbonato de cálcio)... 34

4.1.2. Avaliação da influência da substituição de cimento por nanopartículas de carbonato de cálcio (Np-$CaCO_3$ (PSD: 50-100nm)) e/ou calcário mineral (CMV (PSD: 1,6-40µm) na hidratação de pastas obtidas com cimento comercial livre de carbonato de cálcio (OPC) – Parte 1 39

4.1.3. Avaliação da influência da substituição simulatânea de cimento por Nanopartículas de carbonato de cálcio (Np-$CaCO_3$ (PSD: 50-100nm)) e calcário mineral (CMV (PSD: 1,6-40µm) na razão 1:1 sobre a hidratação de pastas obtidas com cimento comercial livre de carbonato de cálcio (OPC) – Parte 2 47

4.1.4. Avaliação da microdureza de pastas de cimento obtidas a partir de cimentos comerciais OPC (PC-livre de carbonato de cálcio) e PLCv (10% de carbonato de cálcio) e cimentos com substituição de OPC por nanopartículas de carbonato de cálcio (Np-$CaCO_3$ (PSD: 50-100nm)) e calcário mineral (CMV (PSD: 1,6-40µm). 51

4.2. Avaliação da influência de micro/nano carbonato (CMV (PSD: 1,6µm - 40µm) e Np-$CaCO_3$ (PSD: 50nm-100nm)) no desempenho de argamassas..... 53

4.2.1. Influência dos teores de CMV e Np-$CaCO_3$ nas propriedades mecânicas e físicas de argamassas 53

4.2.2. Avaliação da zona de transição interfacial (ITZ) e sua influência refletida pelas propriedades mecânicas, físicas e microestruturais das argamassas ARG1 (livre de carbonato), ARG2 (10% de carbonato), ARG4 (10%CMV + 5%Np-CaCO3) e ARG6 (20%CMV + 5%Np-CaCO3) após 7 e 28 dias de cura. 65

4.3. Avaliação da durabilidade de argamassas com adição de micro/nano carbonato. 69

4.3.1. Avaliação do desempenho mecânico das argamassas ARG1 – ARG8 expostos em ambiente de laboratório e no litoral de Sergipe. 70

5. **CONCLUSÕES** 75

6. **SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS** 78

8. **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS** 79

LISTA DE SIGLAS

AFt = Trisulfoaluminato ou Etringita

ARG = Argamassa de cimento produzida no presente estudo

ASTM = Sociedade Americana de Testes e Materiais

C2S = Silicato dicálcico

C3S = Silicato tricálcico

C3A = Aluminato tricálcico

C4AF = Ferro aluminato tetra cálcico

CA = Carboaluminatos

$CaCO_3$ = Carbonato de cálcio

CH = Hidróxido de cálcio hidratado ou Portlandita (**Ca(OH)2**)

CMV = Calcário mineral doado por Votorantim (PSD: 1,6-40µm)

CMNano-UFS = Centro Multusuário de Nanotecnologia de UFS

C-S-H = Silicato de cálcio hidratado

HPC = Concreto de alta desempenho

ITZ = Zona interfacial de transição

MC = Monocarbonato

MS = Monosulfato

Np-$CaCO_3$ = Partículas utlrafinas de carbonato de cálcio (PSD: 50-100nm)

OPC = Cimento Portland ordinário

PCC = Cimento Portland calcário (produzido no estudo)

PC = Pasta de cimento

PLC **=** Cimento Portland calcário

PLCv **=** Cimento Portland calcário fornecido pela Votorantim

PSD **=** Distribuição do tamanho de partícula

SCC = Concreto de auto- consolidação

SCM = Material cimentício suplementar

TLC = Argamassa de cimento produzida por TSIVILIS

UHPC = Concreto de ultra alta desempenho

1. INTRODUÇÃO

A melhoria do desempenho dos produtos acabados na construção civil depende dos materiais utilizados na composição dos mesmos. Um fator importante na escolha dos materiais de construção é compreender seu comportamento nas regiões ou locais de uso, com vistas à redução do impacto negativo no meio ambiente**[1]**. O cimento Portland é o tipo mais comum utilizado no mundo. As matérias-primas básicas para a fabricação de cimento são o carbonato de cálcio (presente na pedra de cal), sílica, alumina e óxido de ferro (presente em argila ou xisto)**[1]**. Estes materiais, particularmente a pedra de cal, emitem uma grande quantidade de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera durante a fase de produção de cimento. Nota-se que a produção de cimento Portland resulta em 0,87t de CO_2 para cada tonelada de cimento produzido**[2]**.

A Figura 1.1 demonstra os principais produtores de cimento mundial e nota-se que o Brasil está na frente desta produção.

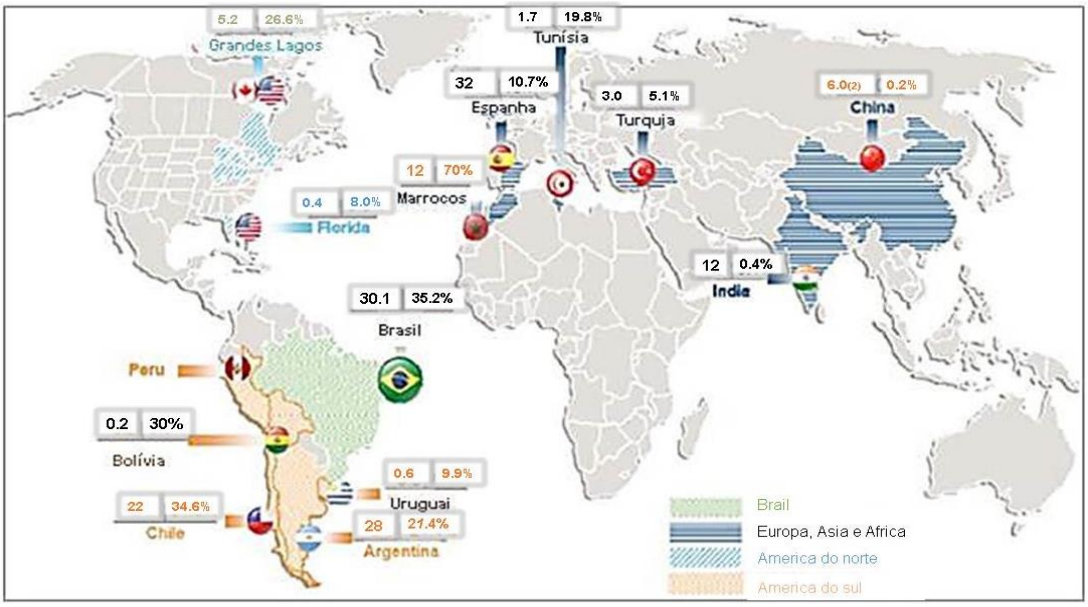


Figura 1.1. Mapa ilustrando os principais regiões da produção de cimento no mundo. Figura adaptado[2].

Avanços na área de tecnologia civil incluem a incorporação de material alternativo na produção de cimento**[1]**. A garantia de construção durável, devido às dificuldades associadas à substituição e renovação, especialmente de grandes infraestruturas, pode ser considerada um das principais justificativas da investigação de cimentos alternativos.

Essas pressões não são novas, mas têm se intensificado, em particular quanto às demandas de combustivél associado à produção do cimento convencional (cimento Portland (OPC)), e seu uso tem aumentado considerávelmente.

Na década de 90, foram introduzidos à construção civil concretos preparados com cimentos alternativos, que não são completamente independentes dos convencionais, mas são modificações e/ou alterações da composição dos mesmos**[3]**. De forma geral, esses materiais são classificados como orgânicos, inorgânicos e artificias, e são usados na indústria, a fim de reduzir a quantidade de OPC ou clinquer produzido (orgânico e artificial), ou melhorar as propriedades dos produtos de cimento (inorgânicos-minerais). De toda forma, a incorporação do material alternativo tem sido aprovada porque favorece o meio ambiente simplesmente pela substituição de OPC ou clinquer na produção **[1]**.

Muitos trabalhos têm investigado o desempenho de materiais cimentícios alternativos (SCMs) na produção de cimento**[4]**. Na indústria o uso de SCMs minerais é favorável pela disponibilidade e facilidade de processar. Dentre os mais estudados, econtram-se a sílica, metacaulim, cinza vulcânicas, escória, calcário**[1-4]**, ou a combinação dos mesmos, que são usados na matriz de cimento**[5,6]**. Estudos relatam a melhoria nas propriedades na estrutura dos produtos de cimento (pasta, argamassa e concreto), quando aditivos minerais estão incorporadas no processamento, comparados aos cimentos convencionais. Isso inclui a redução da demanda de água, permeabilidade, porosidade, trabalhabilidade (aspecto de reologia e conformação de pasta de cimento fresco) e o aumento na densidade da estrutura do produto final. No entanto, a principal melhoria registrada em produtos de cimento alternativo é refletida na resistência à compressão**[5,7]**. Porém, falta conhecimento sobre a durabilidade desses produtos**[1, 3-8]**.

a) Material cimentício alternativo – Calcário

O calcário é um material bastante utilizado na construção. Quando incorporado em compósitos de cimento, o calcário, que consiste principalmente de calcita – um polimorfo de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) – é reativo e afeta a distribuição de carbonato, alumina e sulfato, de modo que altera a mineralogia das pastas de cimento hidratado**[9]**. De forma geral, a calcita afeta a(s) variante(s) da(s) fase(s) mineralógica(s) durante as reações da hidratação de cimento**[10]**. Adições de calcita afetam a quantidade de hidróxido de cálcio (CH) livre, bem como o equilíbrio entre as fases dos sulfoaluminatos (AFm e AFt)**[11]**. Na

presença das fases AFm, os cristais de $CaCO_3$ e hidróxido de cálcio tendem a se formar nas fraturas de concreto endurecido**[9]**. Tal comportamento pode ser vantajoso ao utilizar o calcário como material de preenchimento para obter benefícios econômicos e ecológicos. O calcário, por sua composição principal de $CaCO_3$, também é útil em outras aplicações na química, engenharia e agricultura**[12]**, como representado na Figura 1.2. Outras funções do carbonato de cálcio, hidratado em várias aplicações indústriais estão representadas Figura 1.3.

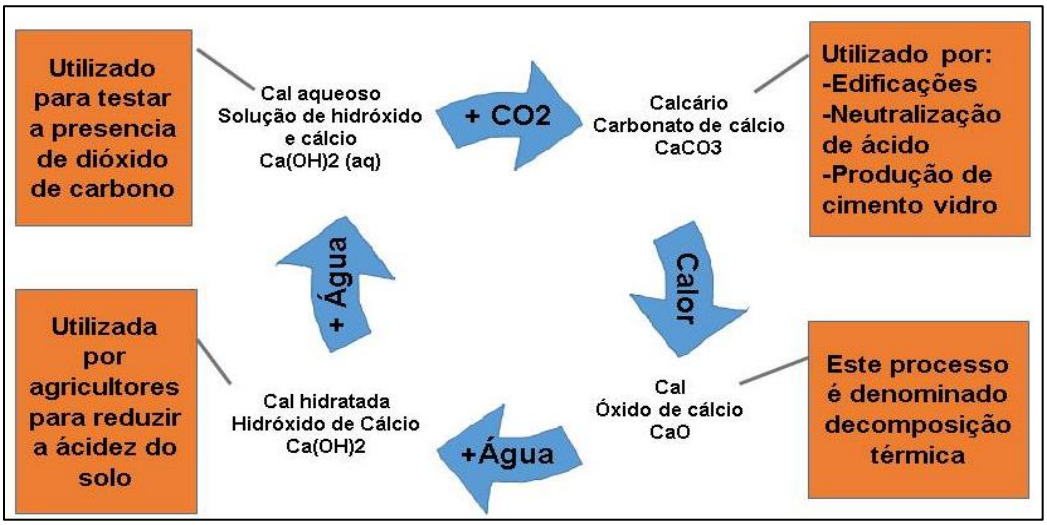


Figura 1.2. Processos e funções de calcário e sus componentes químicos. Figura adaptada[12].

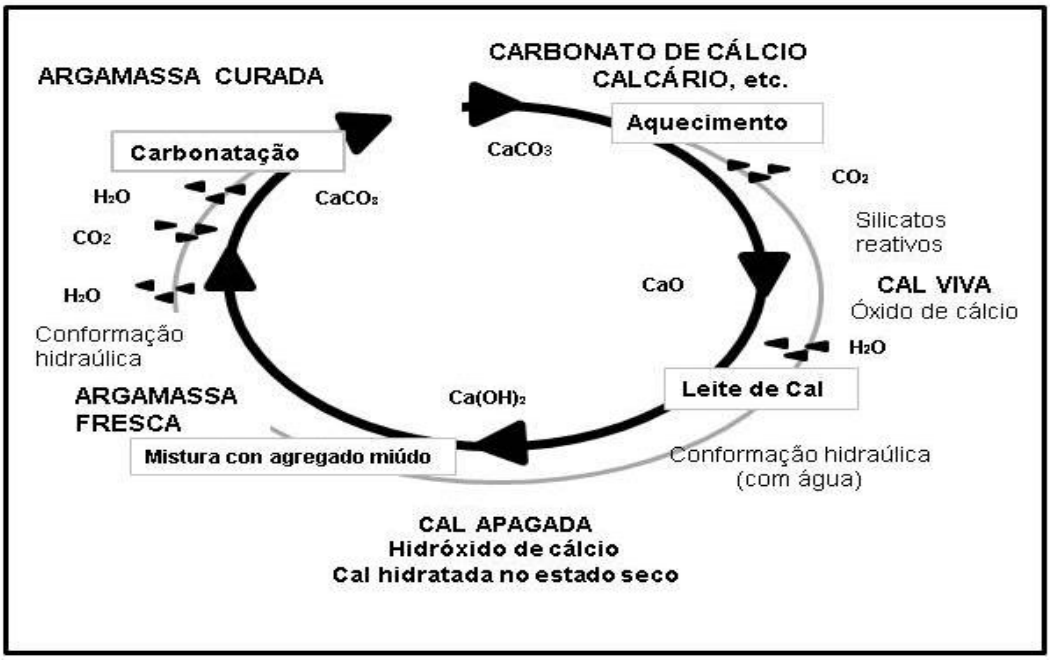


Figura 1.3. O ciclo da função do calcário como matéria-prima a um componente na argamassa endurecida (curada). Figura adaptada de [13].

A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) permite a incorporação de até 5% de massa de calcário no cimento porque densifica a matriz cimentícia. Na década 90, o interesse em calcário como material alternativo na produção de cimento cresceu nas regiões da Europa e Canadá**[10]**, tempo em que um cimento calcário foi introduzido como cimento Portland calcário (PLC)**[14]**.

O calcário em pó na fase aglutinante melhora a eficiência de empacotamento devido ao tamanho mais fino da partícula, conhecido como o efeito de preenchimento**[15]**. Isto resulta na redução da demanda de água, uma melhora da conformação, a diminuição de exsudação e, em concreto endurecido, poros capilares bloqueados que reduzem a permeabilidade**[10]**. Por isso, a norma europeia EN 197-1**[14]** identifica dois tipos de PLC que contêm, respectivamente, 6-20% de calcário (tipo II/AL) e 21-35% de calcário (tipo II/BL). A norma americana ASTM também reconhece o PLC até 15% de substituição de OPC. A restrição do teor de substituição pela ASTM reflete as limitações de concreto feito com cimento calcário em condições agressivas. O calcário é caracteristicamente poroso, de modo que os produtos de PLC apresentam uma maior permeabilidade**[10]**, o que permite a entrada de elementos agressivos da àgua, a carbonatação e o ataque por cloretos e sulfatos presentes no ambiente

Há estipulações em relação ao tipo de calcário utilizado na produção de PLC, a fim de atender a requisitos de desempenho para o cimento. O teor mínimo de 75% de carbonato de cálcio presente no calcário garante que ele seja o constituinte principal, limitando, ao mesmo tempo, os valores possíveis de tamanho da areia de quartzo, carbonato de magnésio e argila. Essas especificações incluem o requisito máximo do teor de argila e de carbono orgânico total (COT)**[14]**. Desta forma, é muito importante conhecer o tipo de calcário.

b) Calcário - Aspectos minerologicos

O termo calcário é muito amplo, tendo em vista o fato de poder ser aplicado a um grupo grande e diversificado de rochas sedimentares, as quais abrangem desde os carbonatos macios até os duros**[15]**. A imprecisão da identificação de matéria-prima pode impedir a observação de detalhes técnicos importantes, que resultará em danos irreversíveis no produto acabado. As descrições dos tipos mais comuns de calcário, encontradas no documento da ASTM, intitulado “Definição Padrão de termos relacionados à construção com pedras naturais”**[16]]**, estão descritas a seguir:

- Calcarenito: É constituído por grãos de areia do tamanho de calcita, geralmente sob a forma de pequenos fragmentos de conchas, fósseis e detritos de fóssil. Alguns calcarenitos contêm oolitos que, quando presentes em quantidade considerável, a pedra é chamada de pedra calcária oolita. Calcário oolito é uma subcategoria de calcarenito.

- Coquina: Consiste em fragmentos de materiais inalterados, muitas vezes bastante grandes e vagamente cimentados por calcita, sendo, geralmente, muito grosseiro, poroso e constituído por fragmentos de ostras e conchas do mar.

- Dolomita: É uma rocha sedimentar de carbonato de cálcio e composta de carbonato de magnésio. Também chamado de “calcário magnésio”, que contém carbonato de magnésio a partir de 5 a 40%.

- Calcário microcristalino: É uma estrutura de pedra calcária de cristais muito pequenos que podem ser vistos a olho nu.

- Calcário oolítico: Consiste em uma calcita cimentada por pedras calcárias, composta por fragmentos de conchas, praticamente não cristalina, geralmente sem clivagem, extremamente uniforme na composição e textura, e ajusta-se às mudanças de temperatura.

- Travertino: Um carbonato de cálcio, geralmente de cor clara, que pode ser extremamente porosa ou celular. Geralmente é depositada a partir de sólidos nas águas subterrâneas.

Com referência à geologia, foram individualizadas, entre outras, as áreas de ocorrência das formações superficiais das bacias sedimentares mesozoicas e paleozoicas, das principais áreas com predominância de rochas carbônicas pertencentes à Faixa de Dobramentos Sergipana. Os dados informativos de caráter geológico-econômico desses tipos de minerais foram extraídos basicamente da consulta bibliográfica da fonte de dado Geologia e Recursos Minerais do Estado de Sergipe – Texto Explicativo e Mapa Geológico 1:250.000. CODISE/CPRM, 1998**[15]**.

As rochas carbônicas do Estado de Sergipe estão classificadas petrograficamente como calcários e dolomitos de origem sedimentar. Esses calcários são utilizados principalmente na indústria cimenteira e em menor escala na indústria da construção civil, cal, brita etc. A Cimento Sergipe S.A (CIMESA) está instalada no município de Laranjeiras. Suas reservas de calcário estão localizadas no município de N. Sra. do Socorro. A Figura 1.4 mostra uma tabela da fonte de dados Geologia e Recursos Minerais

do Estado de Sergipe**[15]** que apresenta as principais jazidas de calcários, dolomitos e metacarbonatos.

PRINCIPAIS MINAS ATIVAS DE CALCÁRIO, DOLOMITO E METACARBONATO EM SERGIPE (1997/1998/2000)						
Reservas (Unidade = 10^3t)						Empresa
Substância	Município	Medida		Tipologia	Idade	
		Minério	Teor (%)			
Calcário	Pacatuba	4,545	CaCO3=87,0 MgCO3 < 3	Sedimentar	Ki	**Mineração Grande Vale**
Calcário	Laranjeiras	453	CaCO3=90,0	Sedimentar	Ki	**LIZ S/A**
Calcário	Riachuelo	396	CaCO3=95,0	Sedimentar	Ki	**Quimbarra**
Calcário	Laranjeiras	9390	CaO=51,95 MgO =0,75	Sedimentar	Ks	**M Auxiliadora P. Barreto**
Calcário	Laranjeiras	105584	CaCO3=99,5	Sedimentar	Ks	**Itaguassu S/A**
Calcário	N.S. Do Socorro	91446	CaCO3>80,00 MgO =1,97%	Sedimentar	Ks	**Cimento Sergipe S/A-CIMESA**
Calcário	Laranjeiras	55625	CaCO3=81,5 a 92,6 MgO =0,53 a 1,17	Sedimentar	Ks	**Mineração Sergipe Ltda.**
Calcário	Marium	7658	CaCO3=99,5	Sedimentar	Ks	**Geraldo Magela**
Dolomito	Marium	523	CaO=28,47 a 29,7 MgO =19,0 a 22,6	Sedimentar	Ki	**INORCAL Ltda.**
Meta carbonato	Simão Dias	2490	CaCO3=95,0	Meta-sedimentar	MN	**Ind. Comércio Cal e Tintas**
Ks = Cretáceo Superior, Ki = Cretáceo Inferior, MN = Meso-Neoproteozóico						

Figura 1.4. Tabela das principais minas ativas de calcário, dolomito e metacarbonato em Sergipe-Brasil. Fonte: Geologia e Recursos Minerais do Estado de Sergipe - CODISE/CPRM, 1998 [15].

1.1. Cimento Portland Calcário (PLC)

Nas últimas décadas, o uso de PLC na indústria de cimento tem aumentado rapidamente**[3,7,17]**. Este tipo de cimento é produzido pela mistura de OPC com calcário ou pela moagem de clínquer e calcário. A produção do PLC tem um menor impacto ambiental negativo durante a fase de produção em comparação com OPC. O PLC foi normatizado na Europa – pela EN 197-1**[14]** – e nos Estados Unidos – pela ASTM – que permitem ao Cimento Portland conter massa de calcário, respectivamente, até 35% e até 15%.

É de grande importância investigar o desempenho do cimento calcário, pois, quanto mais investigado, mais vantajoso revela-se este material. A mistura de calcário com OPC reflete menor consumo de matérias-primas naturais, de energia para a produção de clínquer e a redução das emissões de CO_2**[10,14,17,18]**. As referências encontradas de PLC estão focadas em seus efeitos sobre as propriedades e o comportamento no estado fresco e endurecido**[10,18,20,21]**. Alguns estudos alegam que o cimento calcário melhora aspectos da durabilidade do concreto, a exemplo de um estudo feito por VOGLIS *et al.***[11]** que se concentra na influência de calcário na hidratação do cimento Portland; e por LEE *et al.***[22]**, que indicam os aspectos físicos e microestruturais do ataque de sulfato sobre o cimento Portland comum e misturado com calcário. Entre os estudos**[7,10,18-21, 22-24]**, a discordância varia no desempenho do concreto com substituição de 15-35% em massa do calcário. Desse modo, ao avaliar o papel da substituição de cimento Portland com calcário, o efeito dos outros parâmetros devem ser considerados em primeiro lugar: o papel da proporção de água/ligante, de cura e do teor de ligante e, subsequentemente, o efeito da substituição de calcário.

A revisão da literatura**[19,21]** sobre o desempenho técnico de concretos PLC revela que misturas de concreto PLC endurecidas com teor de calcário entre 10% e 20% têm propriedades semelhantes, ou melhor, de desempenho técnico em comparação a misturas simples de OPC**[10,20]**. Experimentos conduzidos em 15% e 35% de substituição do calcário em cimento Portland comum foi comparado ao PLC e ao OPC em relação à resistência às seguintes características: compressão, carbonatação, penetração de cloreto (coeficiente de difusão de Cloreto), resistividade elétrica, permeabilidade, sorvidade, porosidade e a redução de emissão de CO_2**[10,18]**.

Conforme o estudo de LOLLINI *et al.***[20]** o PLC indica propriedades competitivas que melhoraram alguns aspectos de desempenho do concreto. O PLC contém até 20% de calcário, apresenta resistência satisfatória e uma ótima proteção contra corrosão de vergalhões, sorção e permeabilidade, características semelhantes àquelas do OPC**[10,18]**, mas indicam uma menor resistência ao congelamento e descongelamento em comparação ao OPC**[14]**.

Em termos de resistência à carbonatação de PLC, vários autores relatam um aumento na taxa de carbonatação de PLC em comparação ao OPC, com a relação água/aglutinante constante**[10,21]**. Além disso, vários estudos**[7,10,18-21,22-24]** têm sido realizados para comparar o cimento calcário com o cimento comum. Os fatores incluem:

- Resistência ao congelamento e descongelamento;

- Resistência do concreto e a utilidade;
- Sorção e permeabilidade ao cloreto;
- Proteção contra a corrosão de vergalhões;

No entanto, não foram localizados, até o presente momento, muitos trabalhos de pesquisa com foco na durabilidade (longa ou curta) em concretos e argamassas com uso de PLC.

1.2. Durabilidade de cimento e seus produtos

A durabilidade e o desempenho do cimento e da composição da matriz cimentícia têm especificações e normas que devem ser consideradas para assegurar um nível elevado de controle de qualidade das matérias-primas. De acordo com DAMTOFT *et al.***[17]**; a boa durabilidade das composições de cimento Portland em ambientes normais de serviço tem sido reconhecida. No entanto, cimentos e concretos feitos com ligantes de cimento (pasta de cimento) podem ser atacados ao interagir com seu ambiente de serviço. O concreto, muitas vezes, sofre alterações significativas, que têm consequências adversas sobre suas propriedades de engenharia**[1]**.

Apesar do fato de que o concreto é um componente fundamental da infraestrutura moderna, a sua durabilidade pode ser um grande problema que afeta a vida útil da estrutura, envolvendo custos de reparação significativos. O controle de qualidade é um fator importante no cotidiano, mas de um ponto de vista acadêmico, os mecanismos químicos de degradação de concreto são de maior interesse. A areia e o agregado utilizado no concreto são geralmente inertes, uma vez que não contêm espécies de sílica reativas e, por conseguinte, a degradação química tende a envolver um ataque em portlandita e a outros produtos da reação formados durante a hidratação do OPC, como a etringita (AFt) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H)**[25]**.

O foco da maioria dos trabalhos consiste no estudo das propriedades químicas e físicas, a fim de avaliar a resposta mecânica em função da alteração na composição química ou variações do processamento na produção do cimento**[1,3,5,26,27]**. Estas modificações mostram efeitos positivos, por exemplo, na resistência à compressão, permeabilidade e consistência**[19]**. As investigações publicadas consideram os avanços no desempenho mecânico dos produtos de cimento como previsão da durabilidade**[1]**, mas não é especificada informação da variabilidade destas propriedades no tempo de uso. Por isso, a durabilidade dos sistemas de cimento hidratado e suas fases

constituintes, bem como a deterioração da pasta do cimento submetido a reações químicas, estão recebendo atenção significativa no campo da ciência e engenharia**[5]**.

DONATELLO *et al.***[28]** realizaram um teste de durabilidade em composições selecionadas a partir da mistura de clínquer com gesso, cinza vulcânica, argila, sílica e calcário em proporções variadas preparadas em um moinho de laboratório. Os testes de durabilidade foram realizados por exposição dos cubos de argamassa em uma solução de 5% Na_2SO_4 e 5% NaCl em um intervalo de tempo de 90 e 180 dias. Os resultados revelaram um desempenho favoravél nas argamassas alternativas após vários períodos de exposição. O estudo de DAMTOFT**[17]** concentra-se no mecanismo de transporte de concreto mostrando as equações de conservação de massa ao nível do pó. Esse estudo fornece a modulação do comportamento de concreto em termos de transporte de umidade, potencial eletroquímico, ingresso de cloretos, mecanismos de ligação, carbonatação, descalcificação, corrosão em concreto armado e o ataque de sulfato.

Tendo em vista o fato de que a durabildade dos produtos de cimento depende, principalmente, da manipulação e processamento de cimento, várias medidas foram investigadas a fim de melhorar as etapas iniciais do processamento, o que influencia os produtos finais dos cimentos convencionais como os alternativos**[39]**. Essas etapas constam do controle do tamanho e distribuição das partículas utilizadas na mistura cimentícia seca e do estudo dessas partículas na hidratação de cimento. Desta forma, estudos discutem avanços na evolução da formação ou morfologias dos produtos da hidratação e o aumento da resistência subsequente de argamassas e concretos feitos com cimento de partículas menores**[23,29]**.

1.3. Distribuição do tamanho de partícula (PSD)

A distribuição do tamanho de partícula (PSD) de um material é importante para entender suas propriedades físicas e químicas. No caso do cimento e seus produtos (pasta, argamassa e concreto), a PSD influencia o empacotamento, a razão àgua/aglutinante, a homogeneidade e densidade da microestrutura**[30,31]**.

As propriedades da argamassa de cimento em estado fresco (escoamento e trabalhabilidade) são influênciadas pela PSD da mistura de cimento seco**[30]**, também as suas propriedades no estado endurecido, tais como a resistência à compressão e

durabilidade, são afetadas pela classificação da mistura e empacotamento resultante das partículas**[30-34]**. Além disso, o tamanho da partícula, bem como a distribuição e forma têm uma influência potencial sobre os fenômenos físicos que occorem durante o processo de hidratação e conformação, como o tempo de pega, liberação de calor, percolação da porosidade capilar, diffusividade, retração, evolução de umidade interna relativa e as zonas de transição interfacial (ITZ) encontradas na microestrutura**[8,11,18]**.

Tradicionalmente, partículas de cimento são divididas em diametros de 4µm, 8µm, 16µm, 32µm, 45µm e 80µm, sendo o último o diâmetro máximo típico**[9]**. No cimento Portland comum, a literatura conclui que a PSD contribuinte para o desenvolvimento da resistência à compressão é na faixa de 15-32µm**[9]**, atribuído ao papel na densidade de empacotamento da mistura seca, que subsequentemente melhora a reologia e coesão do cimento hidratado. Quando partículas finas são adicionadas ao cimento, elas apresentam uma forte tendência de formar aglomerados quando entram em contato com água. Esses fenômenos afetam o comportamento reológico da pasta e alteram as propriedades do produto endurecido**[35]**. Uma simulação do desenvolvimento e comportamento das partículas na estrutura de pasta de cimento hidratado, investigado por Arcos *et al.***[36]** é illustrada na Figura 1.5.

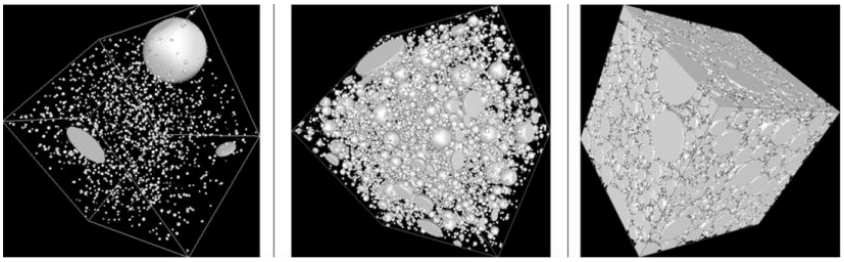


Figura 1.5. Foto ilustrando o desenvolvimento de partículas de cimento no processo de hidratação. Fonte: ARCOS *et al.* [36].

Estudos discutem avanços na taxa de hidratação e no aumento da resistência subsequente de argamassas e concretos feitos com cimento de partículas menores**[8,31]**. Quanto mais larga a PSD, maior a densidade de empacotamento do pó e melhor as propriedades da pasta de cimento fresco a endurecido**[34]**. A utilização de uma certa quantidade de pó fino é uma técnica amplamente utilizada para aumentar a densidade de empacotamento, onde partículas pequenas são selecionadas para preencher os interstícios entre as partículas grandes, sem forçá-las a se separar e, por sua vez, as partículas menores podem ser selecionadas para se ajustarem aos poros restantes, dando uma melhoria correspondente à densidade de empacotamento**[37]**.

A Figura 1.6 apresenta a tipologia da distribuição de tamanho de partículas no empacotamento, além da porcentagem de porosidade vinculada a cada um.

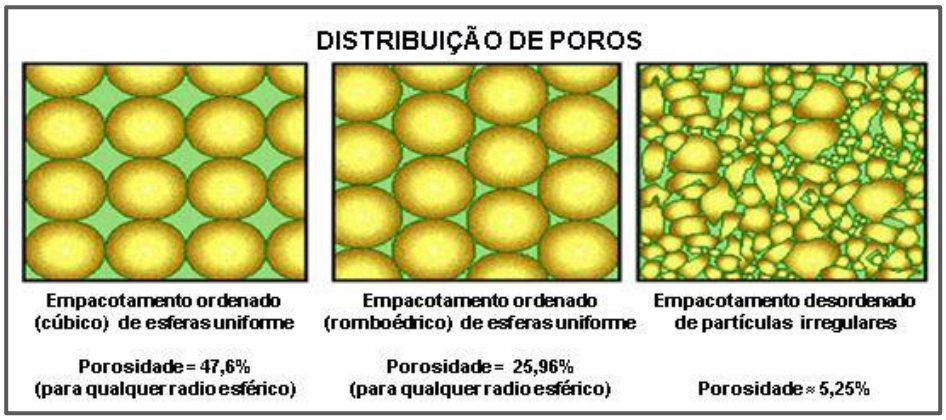


Figura 1.6. Efeito da distribuição de tamanho de partículas e o empacotamento na porosidade. Figura adaptada[38].

Cimentos alternativos (cimento Portland + aditivos alternativos) demonstram alta resistência mecânica com uma PSD na faixa de 3-32µm**[3,5,7]**. O estudo de SENFF**[39]** demonstra como a alteração da PSD do cimento pela SCMs em partículas menores e/ou distribuições na faixa de sub-micron a nanômetro produz concreto com propriedades avançadas em relação ao convencional.

A Figura 1.7 apresenta os materiais alternativos usados na alteração de concreto, além da tipologia de concreto produzido pelos mesmos e o tamanho da partícula. Note-se a melhoria do desempenho do concreto ao diminuir o tamanho da partícula.

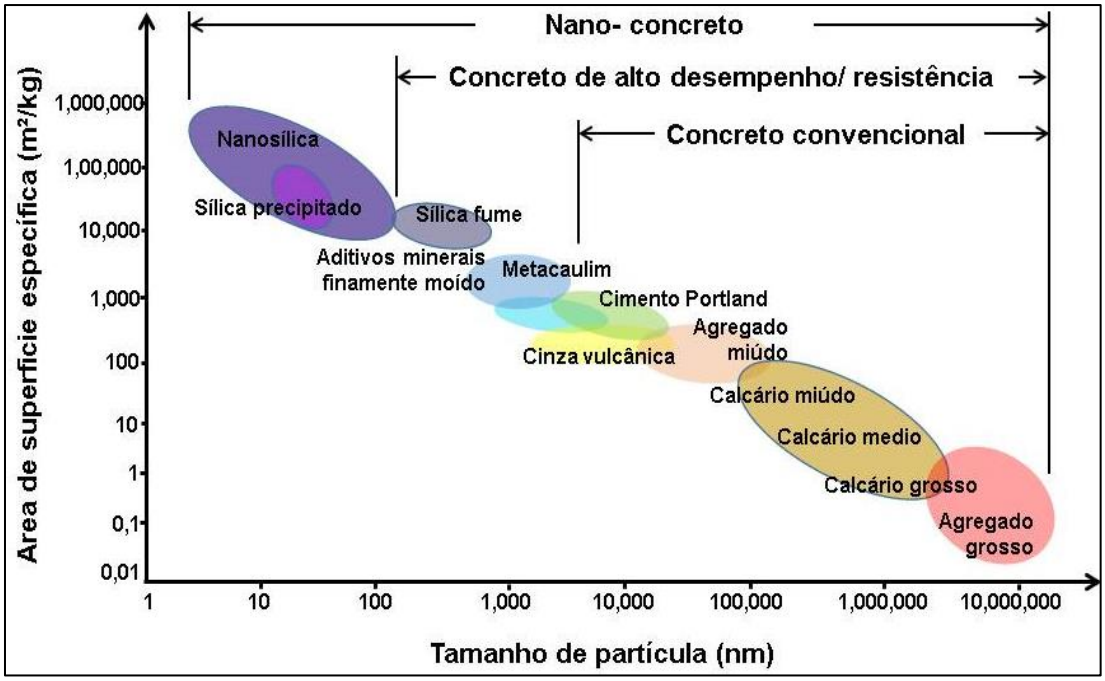


Figura 1.7. Correlação entre área de superfície e tamanho de partícula de material convencional e alternativo com o desempenho e classificação do concreto. Figura adaptada de SENFF *et al.*[39]

Nos cimentos são incorporados aditivos com diferentes propriedades e PSD**[8]**, dentre os quais o calcário fino, que pode se comportar como um material inerte denominado *filler* ou como material ativo influenciando na reação de hidratação**[22-24]**. O calcário micrométrico possui uma elevada superfície específica e é significativamente reativo com o cimento**[23].** A incorporação de calcário promove uma formação acelerada dos produtos de hidratação na etapa inicial da hidratação (1-7 dias), que leva a uma densificação maior da estrutura de argamassa ou concreto e subsequentemente a alta resistência mecânica (1-7dias)**[10]**. Nem todas as investigações relatam vantagens do calcário com a SCM. SUGRANEZ *et al*.**[40]** discute que partículas maiores que 60µm atuam como *filler* na matriz e não contribuem nas reações da hidratação.

A PSD típica do calcário utilizado no PLC é de 3 - 45µm**[10]**. Estudos relatam melhores resultados nas propriedades mecânicas quando >65% das partículas estão de 3 - 32µm**[18]**. TSIVILIS**[10]** discute que a faixa associada com maior resistência à compressão é de 3 - 32µm, mas outros estudos posteriores feitos por TSIVILIS**[41]**, YE**[23]**, CHEN**[35]**, SAJEDI**[42]** e KNOP**[43]** registram essa PSD de 16 - 24µm.

Aditivos em nanoescala (<100nm) tambem são estudados**[39]**, no caso de calcário, a discussão entre material ativo ou *filler* permanece. A maioria dos estudos concluíram que as nanopartículas servirão como núcleos de hidratação **[24]**, os quais promovem as reações de hidratação do cimento. A incorporação de partículas ultrafinas de calcário também reside na redução potencial do tamanho dos mesoporos capilares. Esses poros (0,5 nm - 5000 nm)**[23]** são os principais responsáveis pelas propriedades mecânicas e durabilidade do produto final**[9]**, e tendem a formar-se durante o processo de endurecimento de pastas, argamassas e concreto**[36]**.

1.4. Nanotecnologia em cimento

A nanotecnologia é o estudo da manipulação de estruturas cujas características chegam a medir entre 1 e 100 nanômetros. Existem duas abordagens: (i) *top-down*, em que estruturas maiores são reduzidas em tamanho até a escala nano, mantendo suas propriedades originais sem a necessidade de controle a nível atômico (processo de moagem), e (ii) *bottom-up* ou nanotecnologia molecular, onde os materiais são sintetizados construindo a estrutura, átomo por átomo, ou molécula por molécula, pelos processos de organização ou auto-organização**[44]**. A maioria das tecnologias contemporâneas implementaram a abordagem *top down*, portanto, mais aplicada nas indústrias de construção e produção, devido ao melhor controle de processamento, de tamanho de partículas e ao maior rendimento na quantidade de material produzido. O aumento significativo na área de superfície específica é atribuído à redução do tamanho de grão devido ao processo de moagem**[45]**.

O uso de nanopartículas tem recebido atenção particular em muitas áreas de aplicação para fabricar materiais com novas funcionalidades**[45]**. Em concreto, a nanociência pode ser definida como a medida e a caracterização da nano e microestrutura dos materiais cimentícios, pelo uso de técnicas de caracterização avançadas e modelagem a nível atômico ou molecular, para melhor entender como estas estruturas afetam as propriedades e o desempenho em macroescala**[44]**.

A finura extrema e significativa área de superficie de nanopartículas tornam-nas muito eficaz e sua aplicação em estruturas de cimento e concreto melhorará a microestrutura e, por conseguinte, a resistência mecânica**[46]**. Esse aumento resultará no aumento do número de átomos de superfície das partículas, o que por sua vez, formam

ligações insaturadas que são instáveis e tendem a reagir mais rápido, ou seja, são altamente ativas**[47,48]**. Quando nanopartículas são incorporadas em pastas de cimento Portland, argamassa ou concreto, materiais com características diferentes do convencional foram obtidos**[39]**.

Diversos estudos discutem que nanopartículas de carbonato funcionam como núcleos de hidratação e podem preencher os espaços vazios na matriz cimentícia**[30]**. Além disso, a grande área superficial das nanopartículas e a sua abundância, devido ao seu pequeno tamanho, pode facilitar as reações químicas necessárias para produzir uma estrutura mais densa, com mais C-S-H e menor conteúdo de hidróxido de cálcio (CH)**[35,49]**. O desempenho dos materiais com base de cimento é fortemente dependente das partículas sólidas de tamanho nano, tais como partículas nanométricos de C-S-H, pois estas diminuem a porosidade na zona de interface entre o cimento e agregado**[40,50]**. Propriedades típicas que são afetadas por nanopartículas, ou vazios são a porosidade, resistência, durabilidade, retração e interação com aço. As nanopartículas podem preencher espaços entre outras partículas, atuando como nano-preenchimento. A inclusão de nanopartículas modifica as propriedades nos estados fresco e endurecido do concreto, mesmo quando comparado com adições minerais convencionais**[24,39,44,50]**.

Um exemplo do tamanho de partícula na porosidade de produtos de cimento após a hidratação é illustrado na Figura 1.8, destacando-se o grau de porosidade em escala comercial e nanométrica em um modelo padrão.

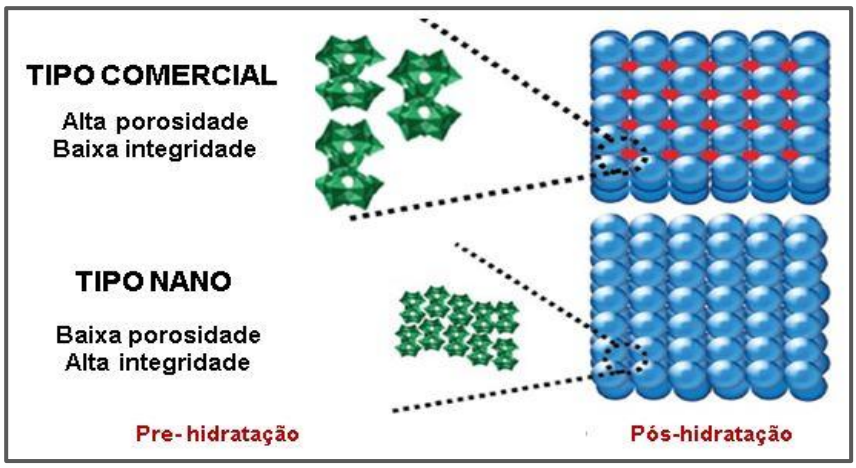


Figura 1.8. Ilustração da influência de partículas comerciais e em nano escala na porosidade antes e após a hidratação. Figura adapatada de [51].

Os mecanismos de hidratação e endurecimento do cimento são baseados na formação dos produtos de hidratação: silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH) e trisulfoaluminato ou etringita (AFt). O estudo em nanoescala dos produtos de hidratação, como uma forma de superar tais problemas de durabilidade, é um passo crucial na sustentabilidade do concreto. IRASSAR *et al.***[45]** investigam os efeitos do calcário no desempenho de cimento observando a participação de calcário nas reações de hidratação, do clínquer e do processo de produção em relação a moagem de clínquer e calcário. Quando o clínquer é moído com calcário, a literatura faz muitas observações mostrando a formação rápida de monocarboaluminato (MC) na hidratação das pastas, o que sugere que a reação é acelerada**[8,24,29]**.

1.5. Hidratação de cimento Portland

O conhecimento da composição mineral, a estrutura dos produtos formados durante o processo de hidratação e o envelhecimento da pasta de cimento**[52]** permitem a previsão das propriedades técnicas, sendo as principais: resistência, compressão, densidade, permeabilidade e durabilidade**[7,9]**.

A adição de água com os minerais constituintes de cimento, alita, belita, ferrita e aluminato, causa as reações que formam regiões densas de C-S-H gel e a cristalização de CH e etringita, preenchendo os poros dentro das pastas**[53,54]**. Isso ocorre com a supersaturação de Ca^{2+} e So_4 na dissolução dos aluminatos e silicatos quando entram em contato com àgua. A formação de gel de C-S-H é resultado do crescimento e nucleação rápida dos grãos de cimento, seguida pela precipitação de CH e cristalização das fases sulfoaluminatos na morfologia de etringita. O entrelaçamento das partículas promove a pega e o endurecimento da matriz cimentícia ou a pasta de cimento**[55]**. Desta forma, o principal produto da hidratação de cimento responsavél pelo comportamento mecânico e físico é o C-S-H, devido ao papel de ligante na matriz cimentícia**[53]**.

O C-S-H evolui da solução alcalina formada nos primeiros segundos que o cimento anidro reage com água. A morfologia de C-S-H consta de várias etapas de cristalização devido a sua composição química**[56]** e é identificada por dois tipos: Tipo I - caracterizado por fibras curtas (comprimento médio de 2µm**[57]**), individuais ou algomerados na forma de *clusters*, redes reticuladas ou peneiras (denominado favo de mel); e Tipo II - consta de formas semelhantes a folhas no formato floral ou com a

aparência de papel aluminio amassado**[58]** e, finalmente, numa massa sem forma com aparência caracteristica de gel. As morfologias de C-S-H ocupam entre 50-60% por volume das fases sólidas na pasta de cimento.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura na Figura 1.9 ilustram a morfologia da portlandita e C-S-H na microestrutura de pasta de cimento.

Silicato de cálcio hidratado (C-S-H):

$$2Ca_3SiO_5 + 7H_2O \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O + 3Ca(OH)_2.$$

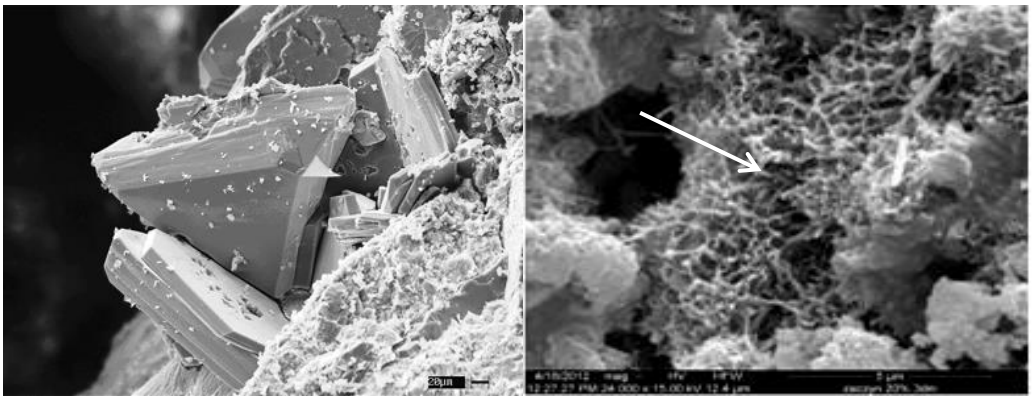


Figura 1.9. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da transformação de a) placas a agregado de portlandita, STUTZMAN [58] e b) morfologias de C-S-H nas formas de favo de mel (indicado pela seta) e gel, FRANUS [56].

O CH é o resultado da hidrólise de tri-cálcio silicato (C_3S) e di-cálcio silicato (C_2S) nas primeiras horas da mistura de água com o cimento**[9]**. Existem duas morfologias comuns de portlandita: cristais alargados e massivos. Os cristais alargados são seções tranversais de placas hexagonais, a principal caracteristica morfológica da portlandita. Essas placas hexagonais têm diamêtro característico de 40µm, que é atribuído à formação de hidróxido de cálcio, onde o crescimento do grão é relativamente irrestrito**[58]**.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura na Figura 1.10 illustram a morfologia da portlandita na microestrutura de pasta de cimento.

Hidróxido de cálcio ou portlandita (CH):

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

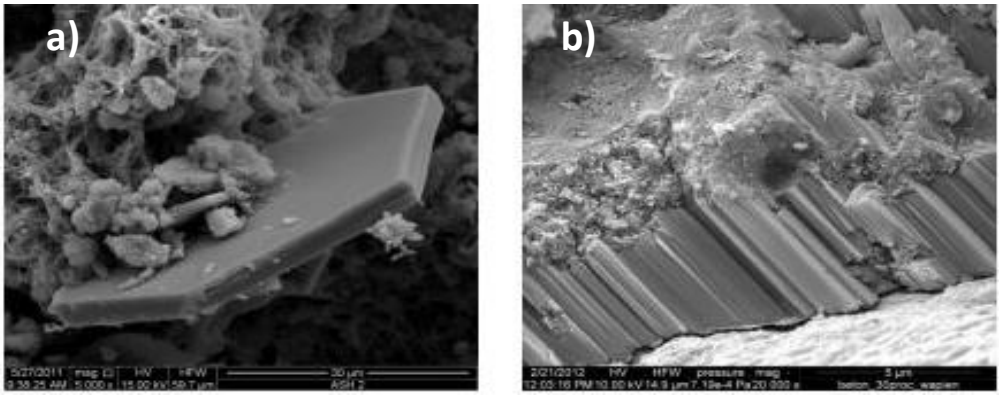


Figura 1.10. Imagen de microscopia eletrônica de varredura de portlandita. Na figura a) uma placa hexagonal aumento de 5000x e b) agregado de portlandita. Fonte: FRANUS [56].

O termo portlandita “massiva” pode ser usado onde a formação não demonstra uma forma de cristal específica. Essas massas preenchem vazios entre morfologias de C-S-H, motivo pela qual se discute que massas ou agregados de portlandita é a morfologia final do produto. Em pasta de cimento, o CH portlandita ocupa approximadamente 25% da fase solída por volume**[56]**.

O trisulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita forma-se primariamente pela reação de água e íons de sulfato presentes na da pasta de cimento. A característica principal da morfologia é a estrutura de agulhas com comprimento médio típico de 5-10µm**[58]**. O tempo de formação desse produto pode variar de dias a meses e normalmente indica a etapa final da hidratação. As agulhas tendem a formar feixes nos poros e vazios e as fissuras – causadas pela etringita – encontradas na microestrutura da pasta de cimento não cresce distribuída na superfície.

A etringita pode apresentar-se uma vantagem ou um prejuízo nos produtos de cimento, a depender do estágio da hidratação. Nas primeiras horas da hidratação, o sulfato solúvel é consumido e, no decorrer do processo, a alumina é liberada do cimento (clínquer)**[53]**. Nesta etapa, o sulfato de cálcio é consumido e a etringita formada anteriormente pode se transformar em monosulfatoaluminato de cálcio: $4CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$. Desta forma, a etringita não é necesariamente expansiva e contribui para o controle da estabilidade dimensional da pasta, argamassa ou concreto no estado fresco (flúido)**[9]**. Quando a etringita é formada em produtos de cimento endurecidos (pasta, argamassa ou concreto), expansões podem ocorrer gerando danos à estrutura, por exemplo, microfissuras na pasta de cimento. Isto pode ocorrer na

transformação da fase AFm- (Al_2O_3-Fe_2O_3-mono) ou monosulfato, na fase AFt- (Al_2O_3-Fe_2O_3-tri) ou etringita pela seguinte reação:

Trisulfoaluminato de cálcio (Etringita)

$$C_4Al_2(OH)_{12}.SO_4.6H_2O + 2Ca^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2OH_2O \rightarrow C_4Al_2(OH)_{12}\,(SO_4)_3.26H_2O.$$

Monosulfato(AFm) Etringita (AFt)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura na Figura 1.11 illustram a morfologia de CH, C-S-H e etringita na microestrutura de pasta de cimento.

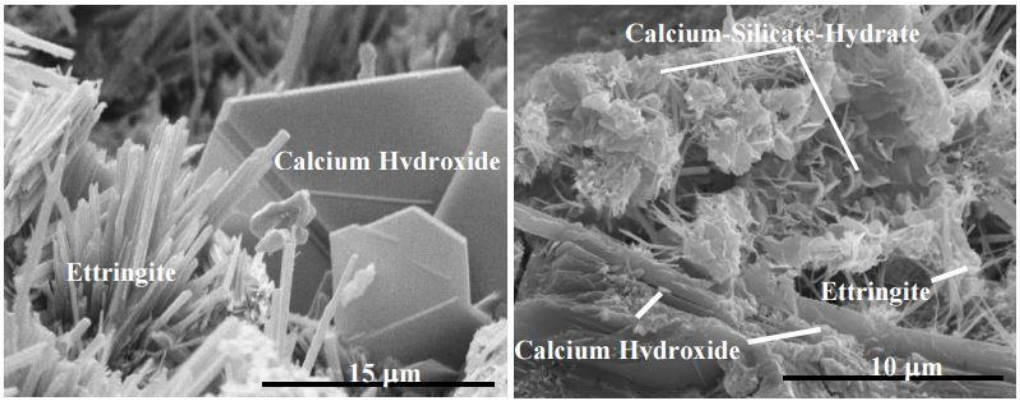


Figura 1.11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das morfologias dos produtos hidratados, a) etringita e portlandita, aumento de e b) etringita, CSH e portlandita, STUTZMAN [58].

a) Papel de calcário na hidratação de cimento

O comportamento do carbonato de cálcio (principal no calcário) na fase de hidratação do OPC é amplamente investigado**[8,10,11,23]**. Resultados destes estudos indicam efeitos positivos na hidratação de pastas de cimento e a resistência à compressão da argamassa e do concreto endurecido. Como mencionado anterioremente, a literatura sobre o papel de calcário no processamento de cimento até o produto final é indefinida.

A literatura relata que o calcário, quando material de preenchimento, altera a porosidade capilar devido a vários efeitos físicos**[18**). A incorporação de calcário finamente moído como material de preenchimento ou *filler* em cimento Portland é uma prática muito utilizada na indústria do cimento. Ele promove uma alta resistência inicial (1-

7 dias), uma alta trabalhabilidade e baixa demanda de água na preparação de argamassas**[10,19,20,30]**. *Filler* de calcário é especificamente adaptado para otimizar o empacotamento e a fluidez da pasta cimentícia**[55]**.

Por outro lado, estudos concluem que a adição de calcário melhora a reatividade do clínquer e usa toda a potência hidráulica**[10]**, refletida no efeito de diluição e de nucleação heterogênea**[59]**. A nucleação heterogênea ocorre porque as partículas de preenchimento de calcário atuam como locais de nucleação, aumentando a hidratação inicial do cimento e formando um volume maior de C-S-H e etringita. Por conseguinte, a cristalização de CH na forma de placas hexagonais é restringida à causa do C-S-H e etringita, ocupando os vazios na microestrutura. Isto induz a formação de CH massivo em pequeno volume, o que é considerado uma vantagem no produto final, porque o CH contribui pouco às propriedades mecânicas.

1.6. Justificativa da Pesquisa

O processo de modificação do concreto consiste na alteração dos componentes utilizados na especificação da mistura cimentícia. Atualmente, o uso do concreto é crescente e, consequentemente, aumenta a produção de cimento, uma forma de contribuir com a redução dos custos ambientais e de produção é estudar materiais alternativos com desempenho adequado às demandas da construção. Considerando a discussão a nível mundial, muitas pesquisas concordam que o cimento aditivado é melhor que o cimento Portland comum (OPC), com particular interesse no calcário**[5,19,21]**. A literatura mostra a viabilidade do uso de cimentos do tipo PLC, que contém calcário como um aditivo mineral em até 35% na substituição em massa ao cimento**[10,14,17-21]**. Porém, restrições específicas estão relatadas com o uso de calcário no cimento dependente da região de uso.

A maioria da literatura concentra-se no uso de partículas micrométricas de calcário no PLC, dmonstrando resultados interessantes**[60]**. No entanto, há discussão sobre material ativo ou inerte. A incorporação de nanopartículas na produção de cimento é recente e com avanços significativos nas propriedades dos produtos finais. No entanto, no caso de calcário esta escala de tamanho de partícula ainda é pouco estudada. Os resultados obtidos por diversos autores não mostram efeito positivo- sem uma combinação com outras SCMs, como escória, sílica, metacaulim e cinza vulcânica**[61,24].**

A presente pesquisa concentra-se no uso de um material cimentício alternativo e abundante na natureza, o calcário mineral micrométrico (CMV) e nanopartículas de carbonato de cálcio analítico (Np-$CaCO_3$). A presença das nanopartículas pode influenciar as reações da hidratação, a microestrutura e as propriedades mecânicas de pasta e argamassa. Realizou-se, também, uma pesquisa extensiva em termos de avaliação da durabilidade a longo prazo, especialmente em ambientes como o litoral, onde a degradação é mais intensa devido aos ventos, névoa salina, elevadas temperaturas e exposição constante ao sol. As argamassas podem servir como sistemas modelos para prever o comportamento dos cimentos em concretos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência do tamanho de partícula de $CaCO_3$ nas propriedades microestruturais, mecâncias e na durabilidade de argamassas obtidas a partir da substituição de cimento Portland por carbonato de cálcio micro e nanométrico.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos envolveram:

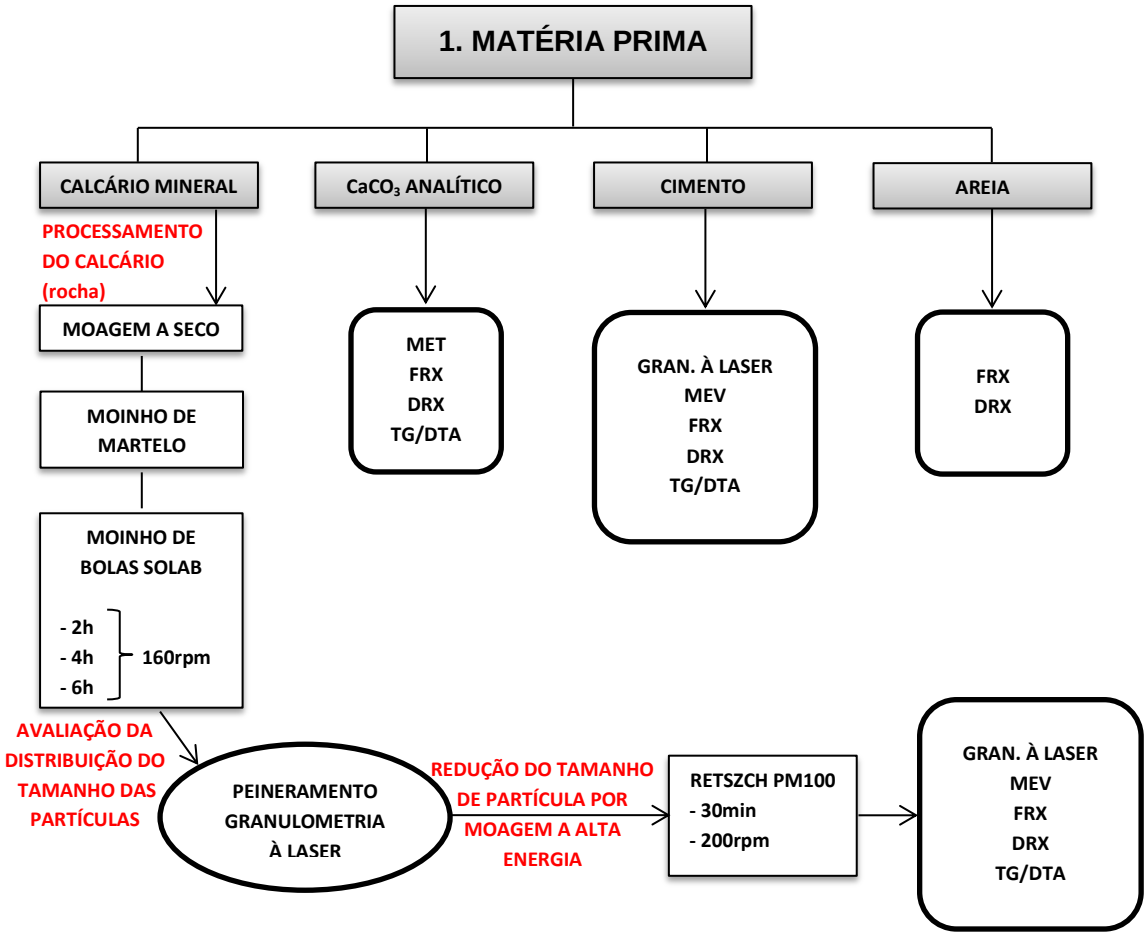
1. Avaliar a influência de micro/nano $CaCO_3$ na hidratação de pastas de cimento;

2. Avaliar o desempenho mecânico de argamassa de cimento contendo micro/nano carbonato;

3. Avaliar a durabilidade de argamassas por ensaios em ambiente de laboratório e natural no litoral de Aracaju.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental foi realizado conforme os fluxogramas a seguir:



3.1. Preparação e caracterização de matéria prima

<u>Calcário (CMV)</u>

O calcário mineral (CMV) usado nesse estudo foi preparado por moagem mecânica para atingir a distribuição de tamanho de partícula micrométrico. A moagem a seco foi realizada usando um “moinho de martelo” para reduzir as rochas de calcário recebidas. Depois, o material foi moído num “moinho de bolas” fornecido pela SOLAB para 1 1/2h a 160rpm. Para atingir a distribuição desejada, o pó de calcário reduzido foi moído a alta energia usando num “moinho planetário” - Retszch PM100 para 2 1/2h a 200rpm.

A distribuição do tamanho das partículas do calcário foi determinada por peneiramento e granulometria a laser, após cada etapa de moagem, usando o Malvern MasterSizer 2000 em modo de detecção, ultrassom 12,5 e velocidade de bomba de 2400rpm. O dispersante utilizado foi água. A PSD do pó de calcário (CMV) obtida ao final do processamento foi 1,6 - 40µm. A Figura 3.1 mostra o gráfico obtido da análise de granulometria. O diâmetro médio (D50) das partículas é 10,03µm e 90% das partículas (D90) são de diâmetro inferior a 24,04µm.

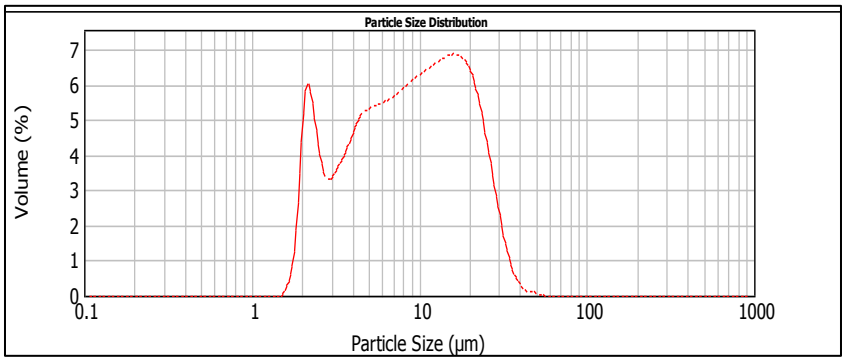


Figura 3.1. Gráfico obtido da análise de granulometria. O diâmetro médio (D50) das partículas é 10,03µm e 90% das partículas (D90) são de diâmetro inferior a 24,04µm.

Partículas ultrafinas de carbonato de cálcio analítico (Np-$CaCO_3$)

O tamanho das partículas ultrafinas de carbonato de cálcio analítico foi verificado usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. A análise foi realizada no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano-UFS) usando o JEOL 1400Plus com voltagem de 120Kv. Para a preparação da amostra, partículas do carbonato de cálcio analítico (recebido) foram dispersadas em um meio de alcóol isopropanol (IPA). Utilizando uma pipeta, 5ml de solução foi colocada acima de uma porta amostra revestido com filme de carbono. As microscopias são ilustradas na Figura 3.2. Com base nas imagens capturadas por MET, as partículas de Np-$CaCO_3$ são na faixa de 50-100nm.

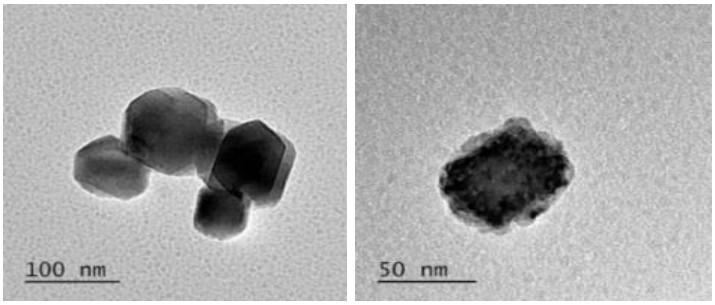


Figura 3.2. Imagens do carbonato de cálcio (Np-$CaCO_3$) por MET.

Cimento – OPC e PLCv

Granulometria à Laser: a PSD do OPC recebido foi analisada usando o Malvern MasterSizer 2000 em modo de detecção, ultrassom 12,5 e velocidade de bomba 2400rpm. O tamanho da amostra foi ~4mg, dispersada em alcóol isopropanol (IPA). A distribuição registrada é a média de três análises. A Figura 3.3 mostra o gráfico obtido da análise de granulometria.

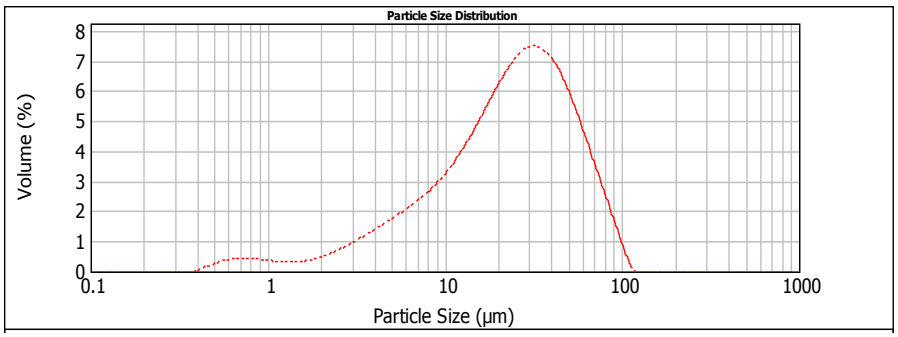


Figura 3.3. Distribução do tamanho das partículas obtido de análise de granulometria à laser. As partículas de OPC são de 0,4-104µm.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): partículas de cimento OPC e PLCv recebido foram analisados por MEV, usando o JEOL JSM-5700 com resolução mínima de 5 nm e aceleração de voltagem variavél de 500V a 20Kv. Utilizando ~2mg de material, as amostras (pó) foram presas com fita de carbono e metalizadas com ouro por 120s. O tamanho de partícula típica de um grano de cimento é 1-100µm. O OPC revela estruturas poligonais dos minerais constituintes**[9]**, cristais inteiros e fragmentados são mostrados na Figura 3.4, de acordo com estudos registrados das características da microestrutura do cimento Portland anidro**[1]**.

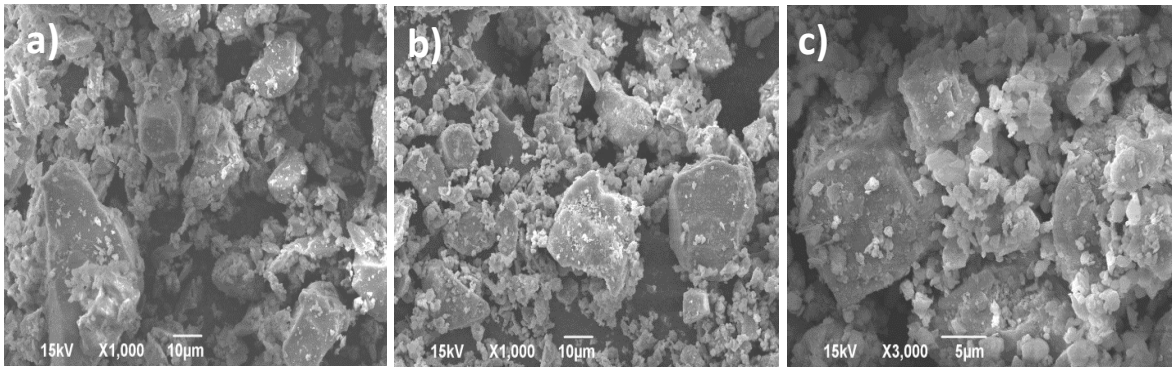


Figura 3.4. A) Imagem de cimento Portland anidro (OPC); b) Imagem de cimento calcário produzido por Votorantim (PLCv) e c) Imagem do pó de calcário (CMV)

<u>CMV, NP-$CaCO_3$, OPC & PLCv, Areia</u>

Fluorescência de Raios X: A composição elemental da matéria-prima foi identificada usando um Bruker S8 Tigre, com Software Spectra Plus em atmosfera a vácuo, voltagem de 40Kv e corrente de 10mA. Approximadamente 6g de material foi misturado com ácido borico em um razão 1:1. As amostras foram prensas em pastilhas de ø27mm com uma força axial de ~8T e caracterizadas na hora. Os resultados de FRX estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados de análise de fluorescência de raios X (FRX) da matéria prima. Os valores na tabela representam o porcentaje de concentração calculada e normalizado dos principais elementos nos materiais.

Elemento	Areia	CMV	Np-$CaCO_3$	OPC	PLC_V
Ca	0,33	53,59	70,00	47,51	46,78
O	44,33	33,51	28,86	35,20	35,54
Si	40,22	7,38	0,27	8,87	9,14
Al	8,03	2,39	0,22	2,17	2,19
S	0,23	0,17	0,02	1,26	1,58
Fe	0,57	1,37	0,13	2,66	2,63
Mg	0,16	0,73	0,49	1,53	1,27
K	4,77	0.73	0,01	0,81	0,87

Difração de Raios X: Análise por difração de raios-X (DRX) foi implementada para identificar as fases usando o SHIMADZU XRD-6000 em modo de operação de varredura com velocidade de 2°/min, radiação de Cu-Kα (λ= 1,5418Å), filtro de níquel com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Cada difratograma foi comparado aos difratogramas da base de dados de JCPDS-ICCD**[62]**.

Os difratogramas dos pós de CMV e Np-$CaCO_3$ estão apresentados na Figura 3.5. Difratogramas dos pós de CMV e Np-CaCO3.Figura 3.5 Comparando o resultado obtido por DRX com o padrão de difração de $CaCO_3$ registado na base de dados da JCPDS – ICDD, PDF#100846, foram revelados os picos característicos típicos atribuídos à fase de calcita em 2Θ = 23.04°, 29,42°, 36°, 39,44°, 43,18°, 47,42°, 48,52°, 57,42°. Quartzo foi identificado no pó de calcário, o que é uma atribuição típica devido ao processo de extração do material. Nenhum pico anormal foi identificado no pó de Np-$CaCO_3$..

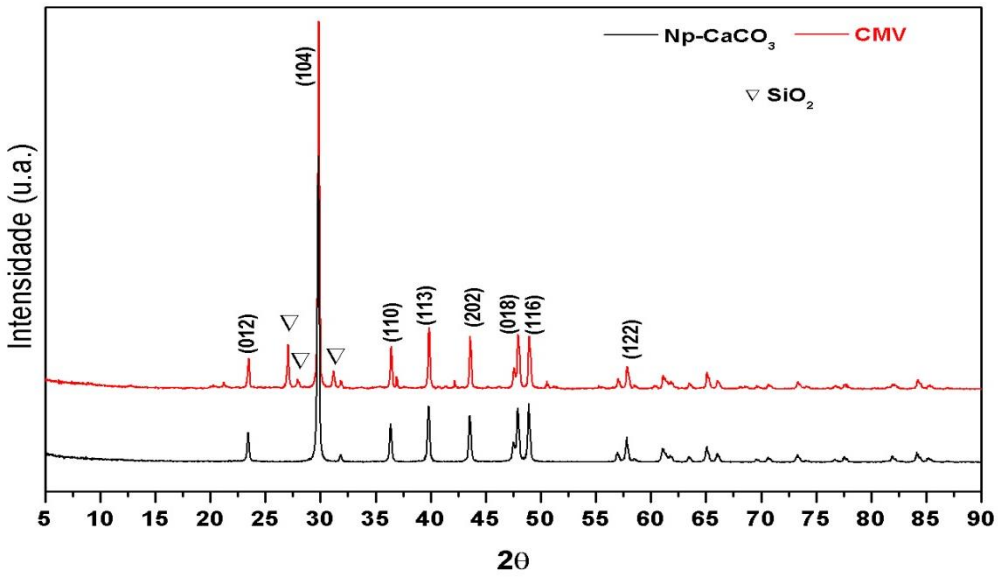


Figura 3.5. Difratogramas dos pós de CMV e Np-$CaCO_3$.

Análise Térmica (TG/DTA): O comportamento térmico dos materiais (excluindo a areia) foi analisado por análise termogravimétrica (TG/DTG), o NETZSCH STA 449 F1 Jupiter, TGA/DTA com um intervalo de temperatura de 25 - 1400°C. As medidas foram feitas em porta amostras de alumina e foram utilizadas em média 6,5 mg de amostra.

As curvas obtidas de análise termogravimétrica (TG/DTG) estão apresentadas na Figura 3.6. O resultado mostra um pico de decomposição térmica na faixa de temperatura típica do carbonato de cálcio (700°C;900°C).

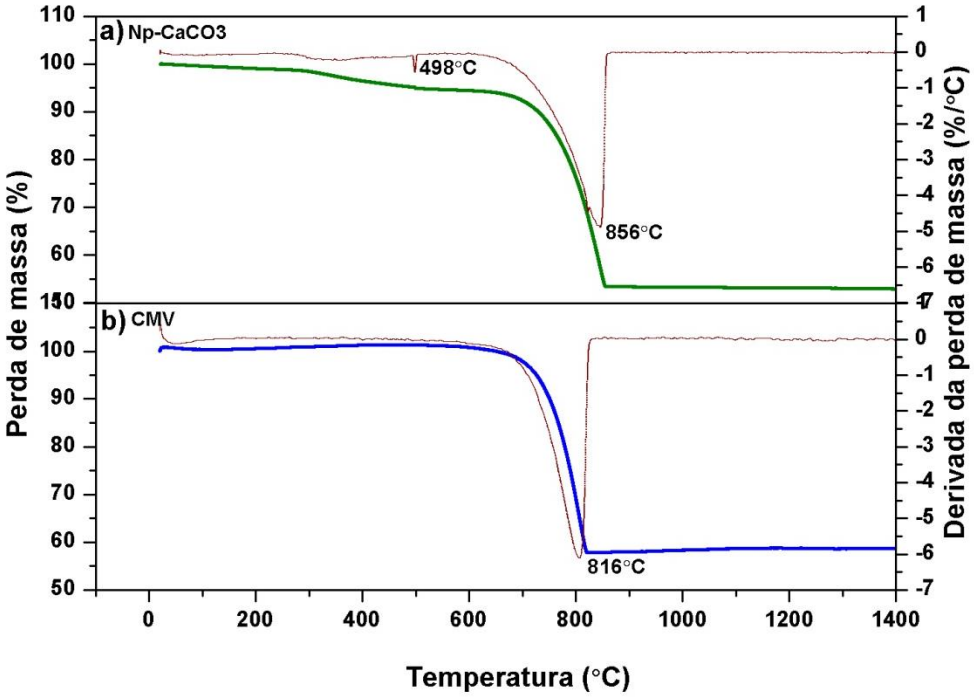
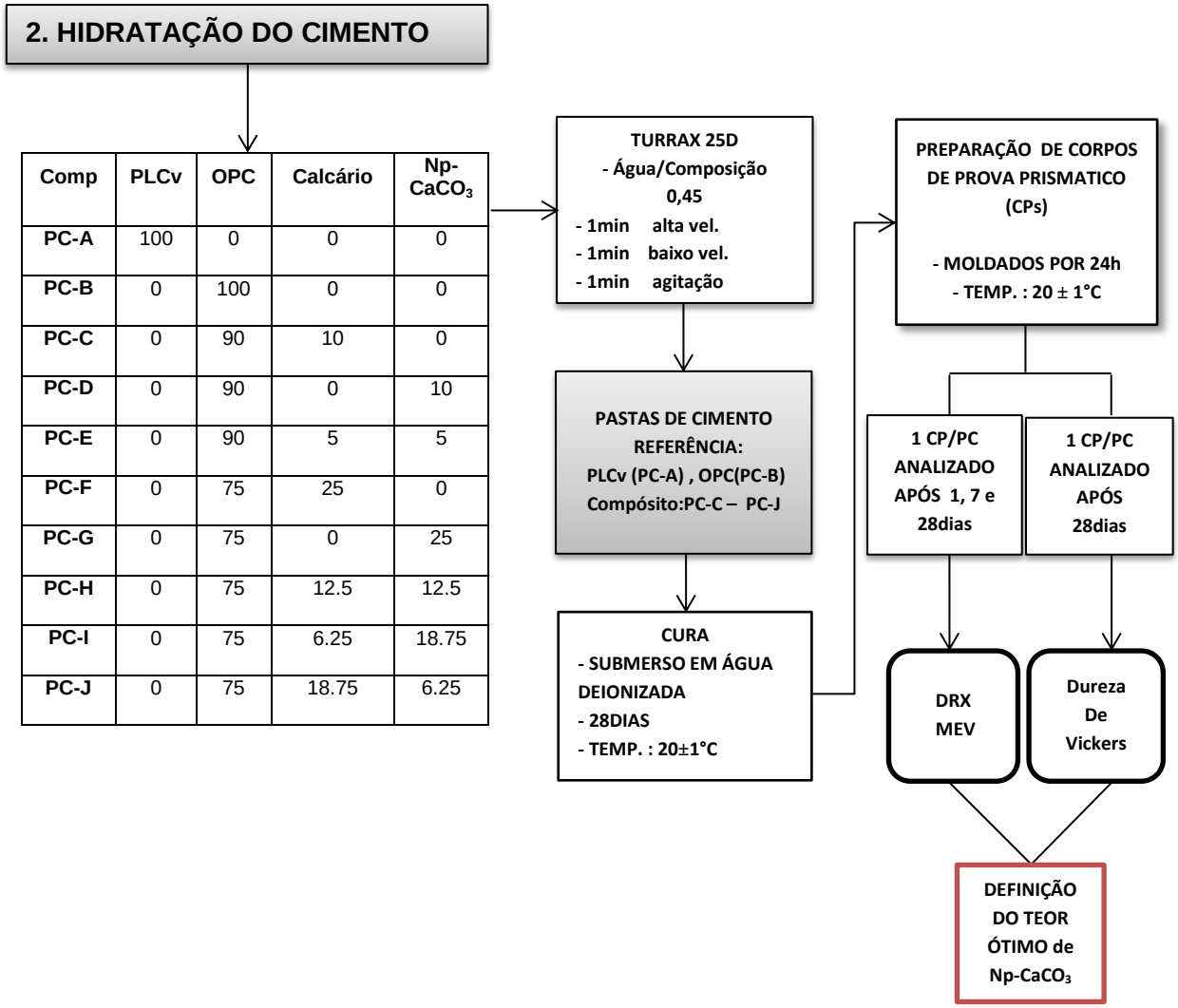


Figura 3.6. Gráficos de TG/DTG dos pós de a) Np-$CaCO_3$ e b) CMV.



Comp	PLCv	OPC	Calcário	Np-$CaCO_3$
PC-A	100	0	0	0
PC-B	0	100	0	0
PC-C	0	90	10	0
PC-D	0	90	0	10
PC-E	0	90	5	5
PC-F	0	75	25	0
PC-G	0	75	0	25
PC-H	0	75	12.5	12.5
PC-I	0	75	6.25	18.75
PC-J	0	75	18.75	6.25

3.2. Preparação e caracterização de pasta de cimento para avaliar o processo de hidratação do cimento.

A influência da substituição de OPC na hidratação do cimento foi investigada por um estudo microestrutural de pastas de cimento com a incorporação de CMV e Np-$CaCO_3$. Pastas de referência de cimento OPC e PLCv, e pastas de 10 e 25 wt.% substituição de OPC foram preparadas em escala laboratorial e caracterizadas depois de 1, 7 e 28 dias da hidratação.

As pastas foram preparadas nas proporções apresentadas no fluxograma, usando uma razão água/aglutinante de 0,45. O ligante (cimento compósito seco) foi formado pela mistura seca do cimento com CMV e/ou Np-$CaCO_3$. As partículas Np-$CaCO_3$ foram agitadas usando um misturador tipo TURRAX 25D a alta velocidade (15,000rpm). Em

seguida, o cimento e o CMV foram adicionados lentamente na velocidade de 3000rpm. A mistura foi mantida sob agitação por 1 minuto. Os corpos de prova foram moldados em escala laboratorial por 24h e, depois, curados em água deionizada a 20 ± 1°C.

Após cada período de cura (1, 7 e 28 dias), a reação de hidratação foi interrompida pela imersão das amostras em acetona durante 30min, as quais foram, então, colocadas em um dessecador conectado a um vácuo, a fim de remover a umidade e impedir a hidratação até um peso constante ser alcançado. Finalmente, a amostra foi moída usando um almofariz de ágata e pistilo até um tamanho máximo de partícula de ~0,5 mm por peneiramento. Amostras de ~3mg do pó passado pela peneira n. 500 foram caracterizadas por DRX.

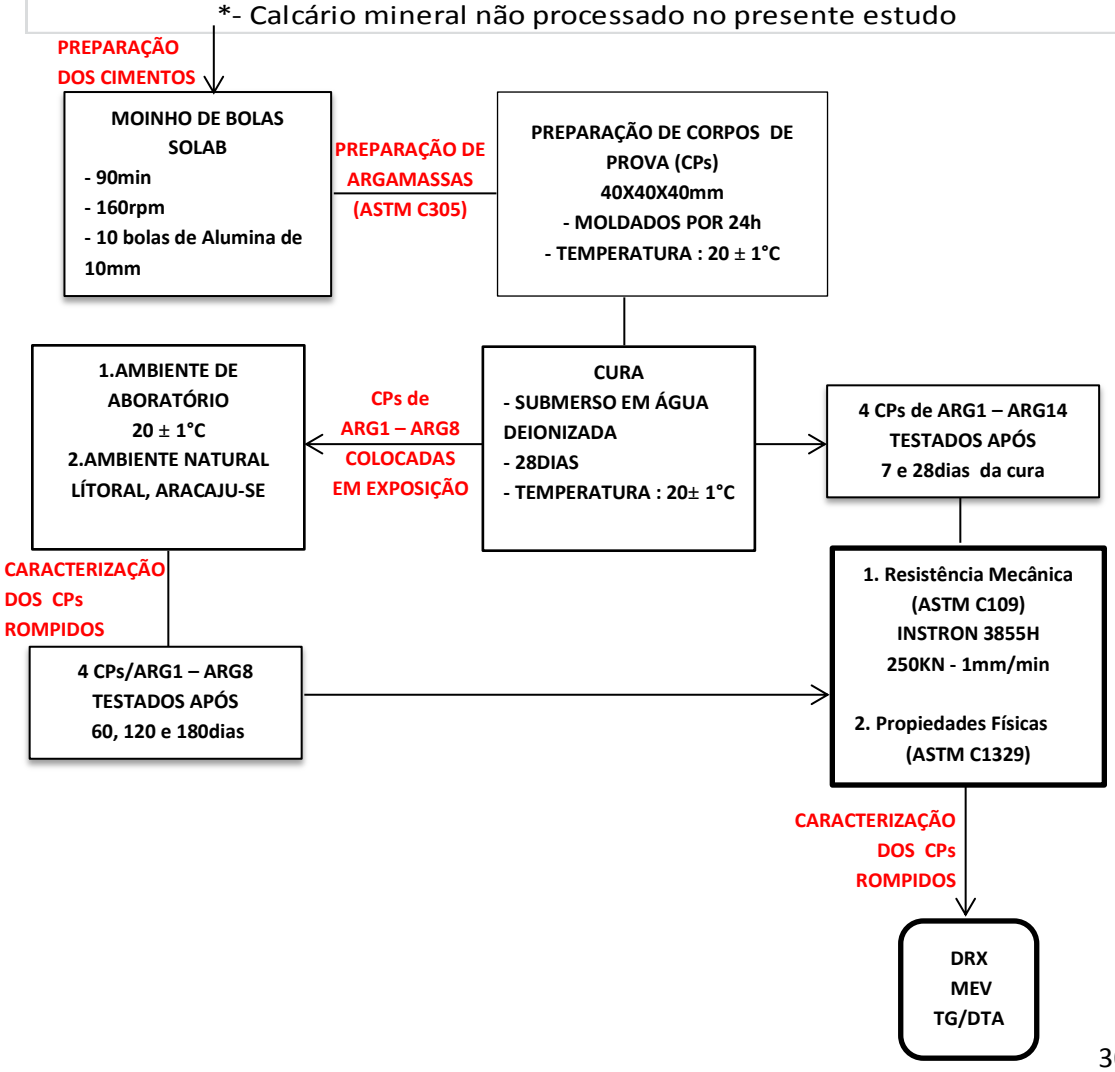
A presença das fases dos produtos de hidratação nas pastas foi determinada por difração de raios-X (DRX). A análise de DRX foi feita nas mesmas condições descritas na seção **3.1**. Complementarmente a técnica de MEV foi utilizada para melhor interpretar a morfologia dos produtos de hidratação presentes nas pastas. De cada corpo de prova de pasta, uma amostra fatiada foi preparada para realizar análise por MEV. As superfícies de fatura das amostras (fatias) foram prensas com fita carbono e metalizadas com ouro por 120s.

Adicionalmente, um corpo de prova de cada pasta foi analizado por ensaios de microdureza Vickers após 28 dias, para obter uma reposta da propriedade mecânica das pastas durante o processo de hidratação. Cargas de força de 50 e 100 gf foram aplicadas em pontos da superfície das pastas. Os valores de microdureza obtidos representam a média de três leituras.

3. ARGAMASSAS

Tipo	ARGAMASSA	Aglutinante (% em massa)			Água/ Aglutinante	Aglutinante: Agregado
		OPC	Calcário	NP-$CaCO_3$		
Comercial	ARG1	100	0	0	0,45	1:3
	ARG2	90	10*	0		
com adição de Np-CaCO3	ARG3	90	5	5		
	ARG4	85	10	5		
	ARG5	80	15	5		
	ARG6	75	20	5		
	ARG7	70	25	5		
	ARG8	65	30	5		
sem adição de Np-CaCO3	ARG9	90	10	0		
	ARG10	85	15	0		
	ARG11	80	20	0		
	ARG12	75	25	0		
	ARG13	70	30	0		
	ARG14	65	35	0		

*- Calcário mineral não processado no presente estudo



3.3. Preparação e caracterização de argamassa

As argamassas foram preparadas usando seis composições diferentes de cimento nas proporções resumidas na Tabela 2, sendo usado como referência argamassa feita com cimento OPC e PLCv, designados como ARG_1 e ARG_2. Os cimentos utilizados na preparação de argamassa possuem teores de 5-30%CMV em massa, e um teor fixo de 5%Np-$CaCO_3$ em massa (ARG_3, ARG_4, ARG_5, ARG_6, ARG_7 e ARG_8 respetivamente). Para efeito de comparação, argamassas foram preparadas com cimentos de 10-35% de CMV em massa sem adição de Np-$CaCO_3$ (ARG_9, ARG_{10}, ARG_{11}, ARG_{12}, ARG_{13} e ARG_{14} respetivamente). Os cimentos ou ligantes foram misturados por moagem a seco em um moinho de bolas, nas frações respetivas, por 1 1/2h a 60rpm.

Para a preparação de argamassa, areia normal brasileira fornecida por SOLOTEST, com diâmetros de partículas retidos em peneiras 0.15, 0.30, 0.6 e 1.2 mm foi usada. A massa total do agregado miúdo foi uma blenda igual dos quatro tamanhos de partículas.

Argamassa de cimento foi preparada de acordo com ASTM C305**[63]**. A proporção da mistura foi de 1:3, uma parte aglutinante para três partes areia normatizada, calculada por massa. A razão água/ligante foi fixa em 0,45 (em acordo com o estudo antecedente de hidratação do cimento). Corpos de prova cúbicos de argamassa 40X40X40mm foram moldados e curados em água deionizada em ambiente de laboratório; 20 ± 1° C.

Os corpos de prova cúbicos foram preparados para avaliar as propriedades mecânicas e físicas após de 7 e 28 dias de cura, e em condições especificadas de envelhecimento, descritas posteriormente. Uma série de quatro amostras por composição foi testada em 7 e 28 dias. A resistência à compressão foi determinada em acordo com ASTM C109**[64]**, usando o INSTRON 3885H em modo de operação de compressão, com uma capacidade de carga de 250 kN e velocidade de carga de 1mm/min. Os valores obtidos foram comparados aos requisitos de resistência para argamassa de cimento, especificados na norma ASTM C1329**[64]**.

As propriedades físicas como densidade, absorção e permeabilidade das argamassas foram definidas em acordo com ASTM C642**[65]**. Os corpos de prova depois do rompimento foram coletados e os valores das propriedades físicas foram obtidos pela média de três porções individuais de cada tipo de argamassa.

A significância estatística dos resultados foi avaliada por ANOVA, seguida por comparação múltipla das medias por teste de Turkey, que obteve intervalo de confiança

de 95%. Os resultados dos ensaios e testes mecânicos e físicos das argamassas endurecidos são representados nas figuras do texto como média ± erro. As partes internas das amostras rompidas foram pulverizadas para obter os pós para realização das análises por difração de raios-X (DRX), a fim de avaliar a presença e o desenvolvimento das fases dos produtos de hidratação. Amostras que demostraram melhores propriedades mecânicas e físicas foram escolhidas para avaliação por miscroscopia e análise térmica. Partes internas das amostras rompidas foram preparadas para análise termogravimética (TG/DTA), e amostras rugosas (sem polimento) das argamassas foram preparadas para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.4. Ensaios de durabilidade

As argamassas de referência ARG1 e ARG2, além das argamassas dos cimentos de estudo ARG3 - ARG8 (com adição de Np-$CaCO_3$), foram expostas a dois ambientes variados, com o objetivo de identificar o desempenho mecânico e a durabilidade após 60, 120 e 180 dias. Uma série de quatro amostras por argamassa foi colocada em ambiente de laboratório com temperatura variada entre 20 a 21°C, no litoral de Sergipe, Figura 3.7 e Figura 3.8. Após cada período de exposição, foram realizados ensaios mecânicos e físicos.

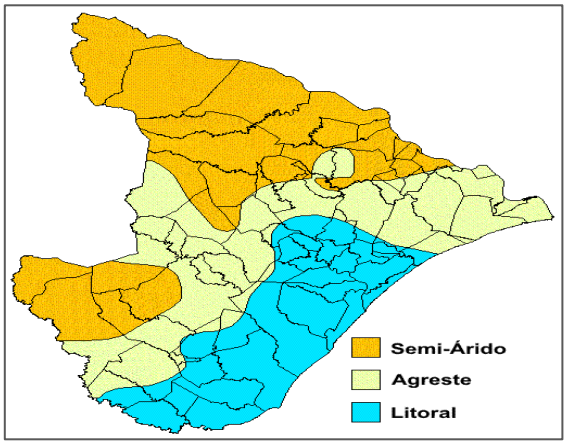


Figura 3.7 Regiões Climáticas de Sergipe.

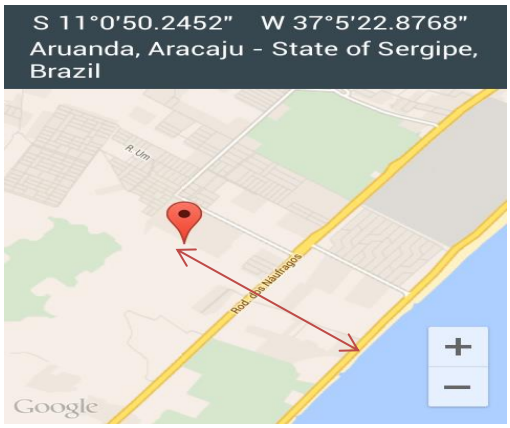


Figura 3.8. Figura que ilustra as coordenadas da local das amostras.

Os ensaios no litoral foram iniciados em março e finalizados em outubro (fechando o ciclo das chuvas). As amostras foram fixadas em quadro com inclinação de 30°, de forma a maximizar a incidência de raios solares, conforme mostrado na Figura 3.9.

Figura 3.9. Quadro de envelhecimento das argmassas ARG1 – ARG8, exposto no litoral em Sergipe.

As condições do litoral são muito variadas. As amostras foram susceptíveis a chuva, sol e a todos os agentes químicos presentes no ar natural. Por essa razão, foram coletados os dados meteorológicos do Centro de Meteorologia de Sergipe (CEMESE), para avaliar os ciclos aos quais as amostras foram submetidas, Tabela.2.

Tabela.2. Dados meteorologicos da área de exposição das amostras de argamassa ARG1- ARG8. Os valores apresentados na tabela são as médias dos valores diários do primeiro dia de exposição até o dia de ensaio de cada série de argamassa (1 série = 4 amostras). Fonte: CEMESE[66].

Argamassa	Exposição(dias)	Indice Pluviométrico (mm)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
ARG1,ARG2 ARG3,ARG4	60	457.93	30.42	62.90
	120	489.03	29.42	63.22
	180	568.98	29.69	62.72
ARG5,ARG6	60	406.10	29.89	63.29
	120	574.42	28.62	63.50
	180	743.62	30.32	61.52
ARG7,ARG8	60	330.67	29.27	64.00
	120	496.23	29.27	63.49
	180	559.28	29.47	62.91

As propriedades mecânicas e físicas das amostras envelhecidas foram analisadas nas mesmas condições descritas na seção **3.2**. As partes internas das amostras rompidas foram pulverizadas para obter os pós para realização das análises por difração de raios-X (DRX), com a finalidade de avaliar a presença e o desenvolvimento das fases dos produtos de hidratação, conforme condições descritas na seção **3.1**.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Avaliação da influência de micro/nano $CaCO_3$ nas reações de hidratação de cimento Portland.

4.1.1. Avaliação da hidratação de pastas obtidas a partir de cimentos comerciais OPC (livre de carbonato de cálcio) e PLCv (10% de carbonato de cálcio).

As pastas PC-A e PC-B refletem o comportamento de duas composições de cimento comercial com 10% de carbonato e sem carbonato, respectivamente, as quais são utilizadas como referência. Os difratogramas das pastas PC-A e PC-B analisadas em diferentes idades de cura (1, 7 e 28 dias) estão apresentadas na Figura 4.1. Foram detectados picos atribuídos às fases dos produtos de hidratação esperadas, silicato de cálcio hidratado (C-S-H), portlandita (CH) e a etringita.

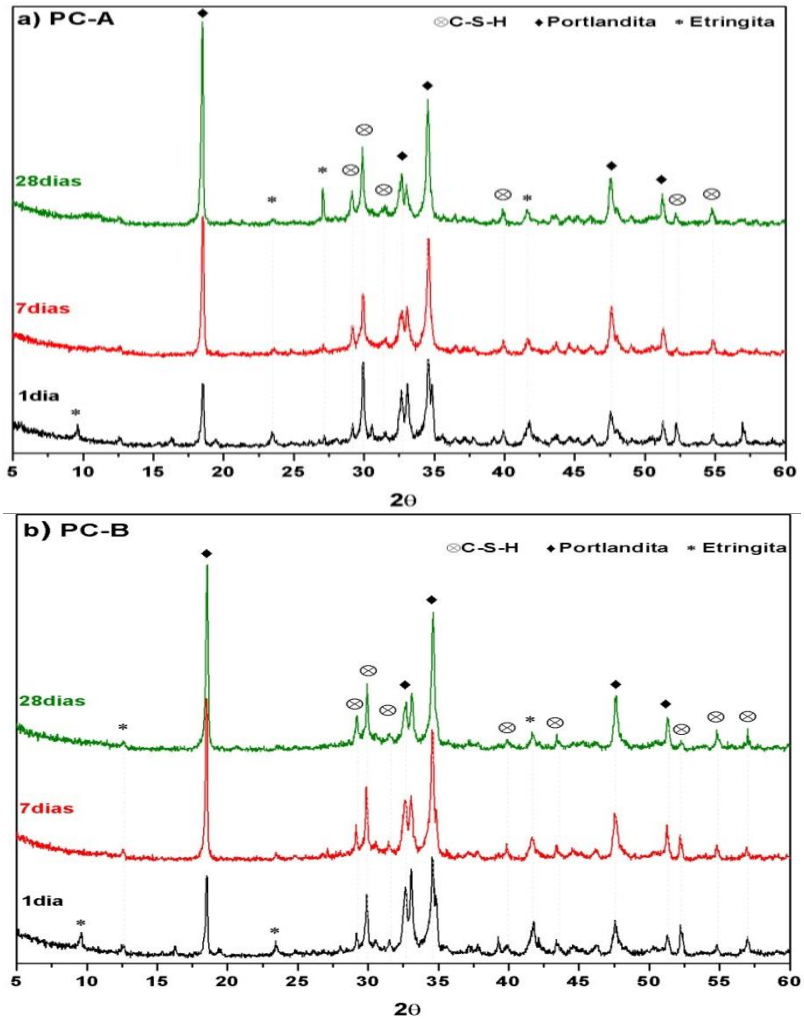


Figura 4.1. Difratogramas da pasta a) PC-A e b) PC-B analizadas a 1-28dias de hidratação. PC-A (Livre de carbonato) e PC-B (10% de carbonato)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 4.2. mostram a superfície da microestrutura das pastas PC-A e PC-B, as quais são referências no presente estudo. As imagens obtidas das pastas PC-A e PC-B após 1 dia de hidratação estão dispostas na Figura 4.2., a) e b), respectivamente.

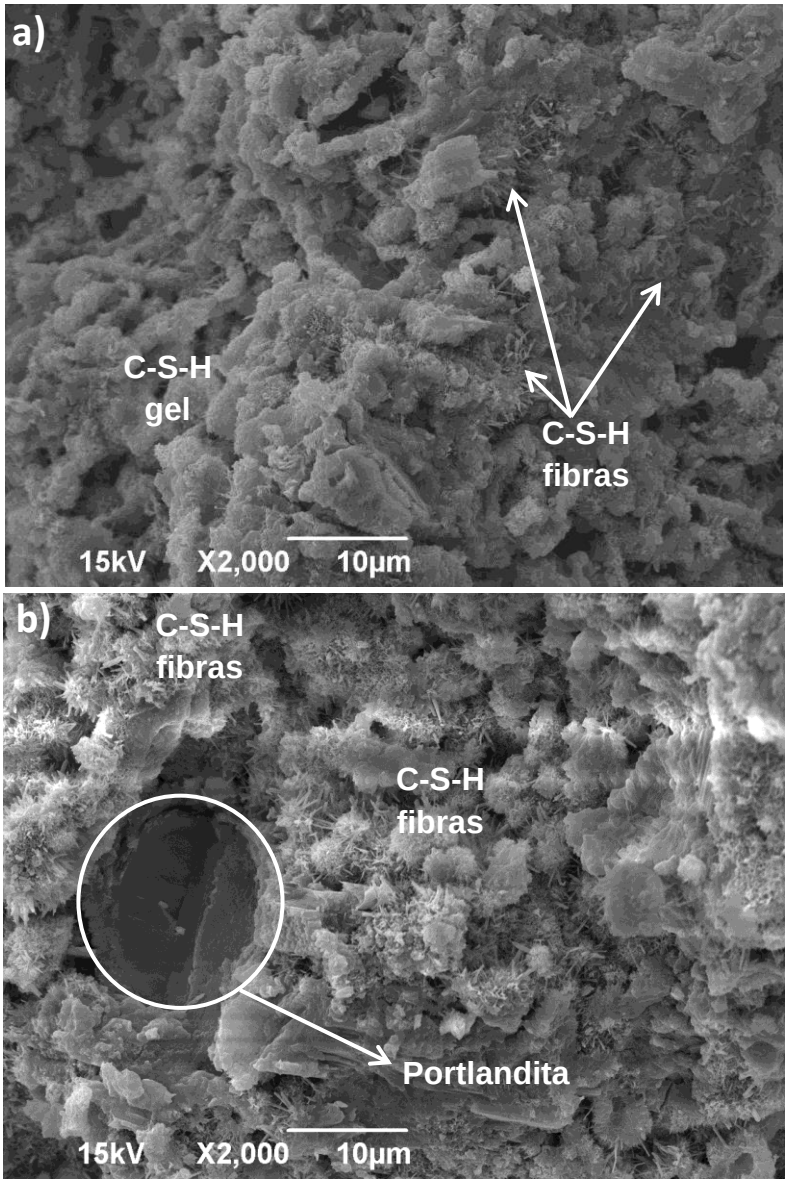


Figura 4.2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da pasta a) PC-A (10% de carbonato) e b) PC-B (livre de carbonato) após 1dia de hidratação aumento de 2000X.

Pela imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) na Figura 4.2., observa-se a presença de regiões mássicas com aspecto de gel, atribuído à morfologia de C-S-H**[56-58]**. Outras morfologias de C-S-H observadas caracterizavam-se por fibras,

mostradas na Figura 4.2.-a) (indicadas pelas setas) e na Figura 4.2- b), aumento de 2000X. A presença da fase de etringita foi detectada por difração de raios-X (DRX) (Figura 4.1.). Entretanto, as estruturas apresentaram-se pequenas entre as massas de C-S-H e difícil de diferenciar entre o C-S-H fibrilar. A literatura propõe que as agulhas de etringita estão entrelaçadas com as fibras e gel de C-S-H, impedindo a visualização delas em microscopias feitas em períodos iniciais**[67]**. Na Figura 4.3-OBJ-b), aumento de 2000X da pasta PC-B, observa-se a formação de agregado de portlandita caracterizada por uma forma massiva (indicada pelo círculo). A portlandita encontra-se situada entre regiões de C-S-H gel e fibras, uma atribuíção típica dos produtos na microestrutura de pasta de cimento.

Na Figura 4.3, com aumento de 2000X, é possível observar, na superfície da pasta PC-A após 7 dias de hidratação, massas de portlandita e regiões de C-S-H.

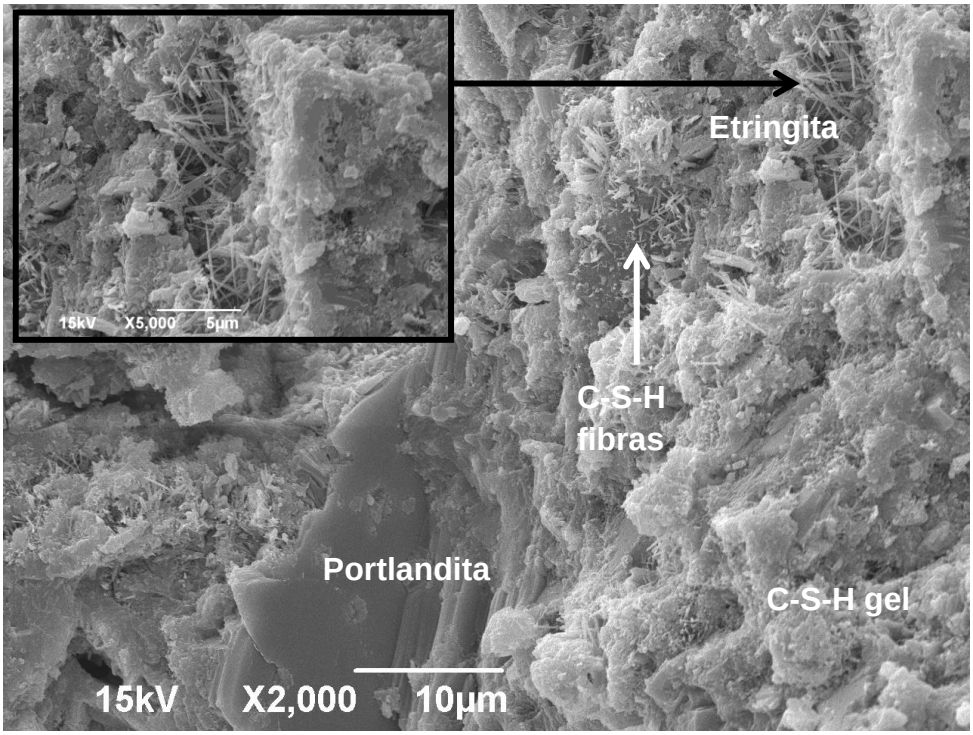


Figura 4.3. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pasta PC-A (cimento PLCv- 10% $CaCO_3$, comercial) após de 7dias de hidratação aumento de 2000X. O quadro na imagem aumento de 5000X illustra agulhas de etringita formadas num poro.

A morfologia de portlandita é evidente na imagem de MEV com aumento de 2000X, caracterizada pela presença de placas aglomeradas, conhecida como agregado de portlandita. O detalhe (aumento de 5000X) da área indicada pela seta preta revela a

presença de partículas na forma de agulhas distribuídas em um poro, que são atribuídas à presença de etringita, crescendo nos vazios da pasta**[56-58,67]**. Pode ser observada na imagem (indicada pela seta vermelha), uma massa de portlandita com depositados de C-S-H na superfície. Esta morfologia também foi observada na pasta PC-B, na Figura 4.4., aumento de 2000X pelas formações grandes de agregado de portlandita distribuídos na superfície da pasta.

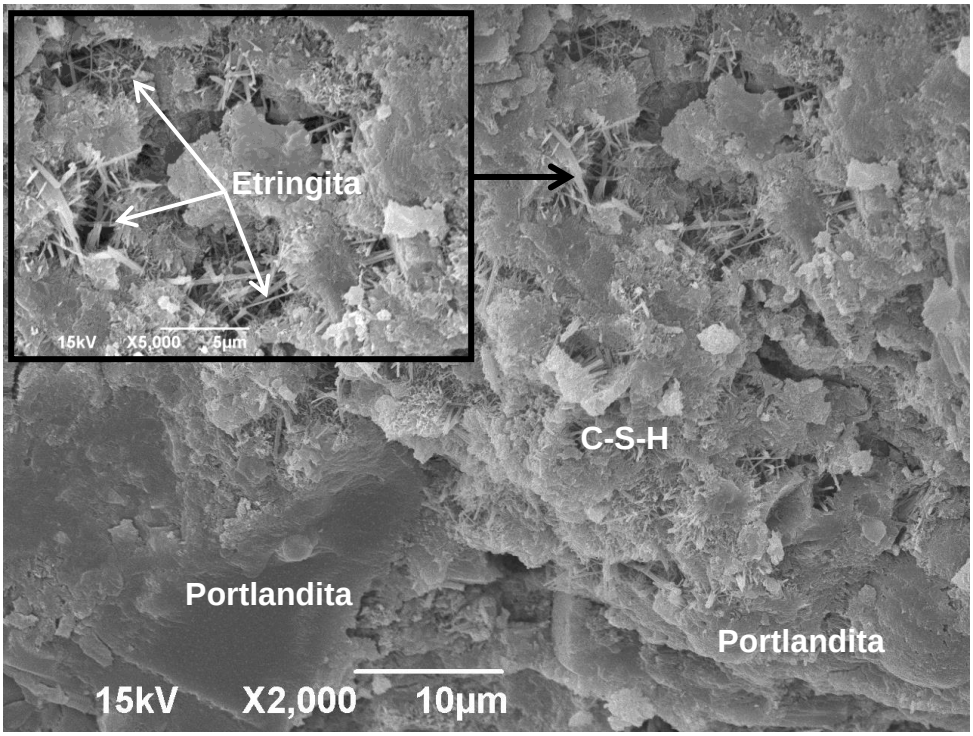


Figura 4.4. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da pasta PC-B (OPC-0% $CaCO_3$, comercial) após de 7dias de hidratação aumento de 2000X. O quadro na imagem aumento de 5000X illustra agulhas de etringita formados em poros.

Com o resultado observado na Figura 4.4-b) da pasta PC-B, os produtos da hidratação, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (CH) e a etringita, revelaram transformações logo após 1 dia. A superfície da microestrutura dessa pasta após 7 dias (Figura 4.4., com aumento de 2000X) indica a densificação da estrutura da pasta de 1-7dias. As regiões observadas na superfície contêm características da morfologia de C-S-H na forma de fibras e gel. É possivel observar vários poros na superfície da fratura da PC-B pelos feixes de etringita illustrados na imagem amplificada em 5000X. Essa característica de superfície não é observada nas imagens da pasta PC-A. Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas PC-A e PC-B, após

28 dias de hidratação, observam-se superfícies compactas devido ao entrelaçamento dos produtos de hidratação, na Figura 4.5-a) e b), respectivamente.

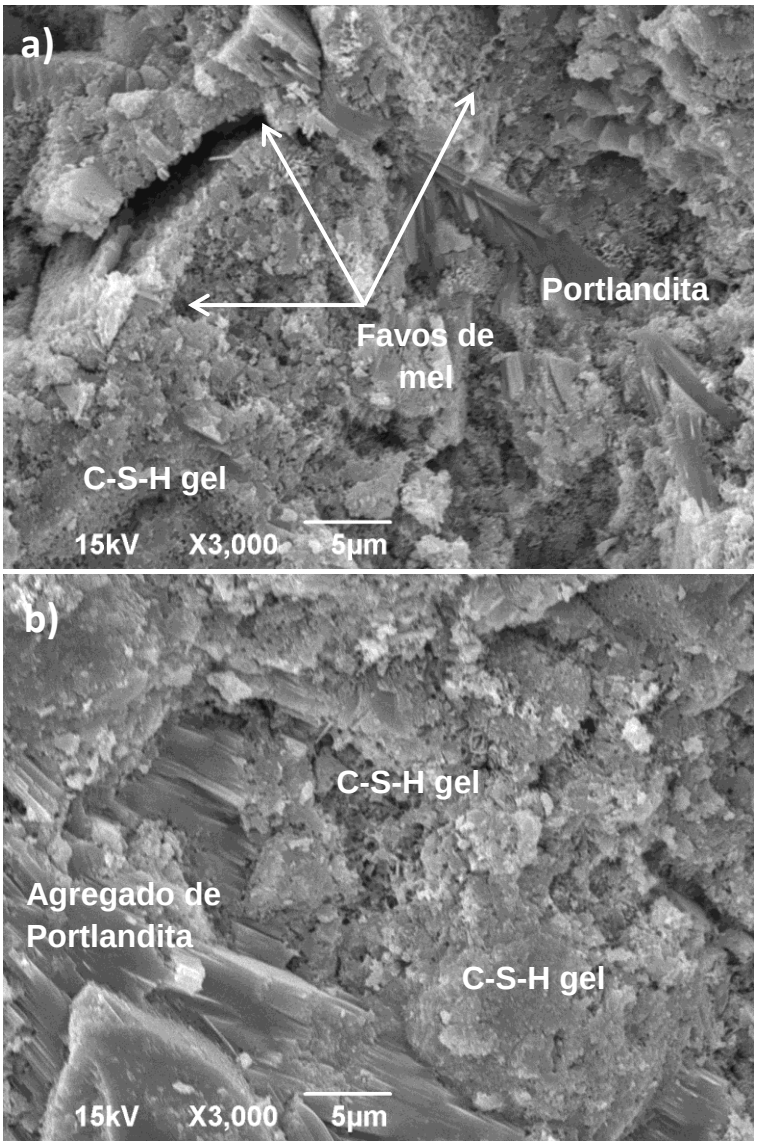


Figura 4.5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-A (10% de carbonato) e b) PC-B (livre de carbonato) após 28 dias de hidratação, aumento de 3000X.

4.1.2. Avaliação da influência da substituição de cimento por nanopartículas de carbonato de cálcio (Np-$CaCO_3$ (PSD: 50-100nm)) e/ou calcário mineral (CMV (PSD: 1,6-40µm) na hidratação de pastas obtidas com cimento comercial livre de carbonato de cálcio (OPC) – Parte 1

A seguinte Figura 4.6 ilustra a evolução morfologica das pastas de cimento com adição de CMV e Np-$CaCO_3$ em diferentes teores.

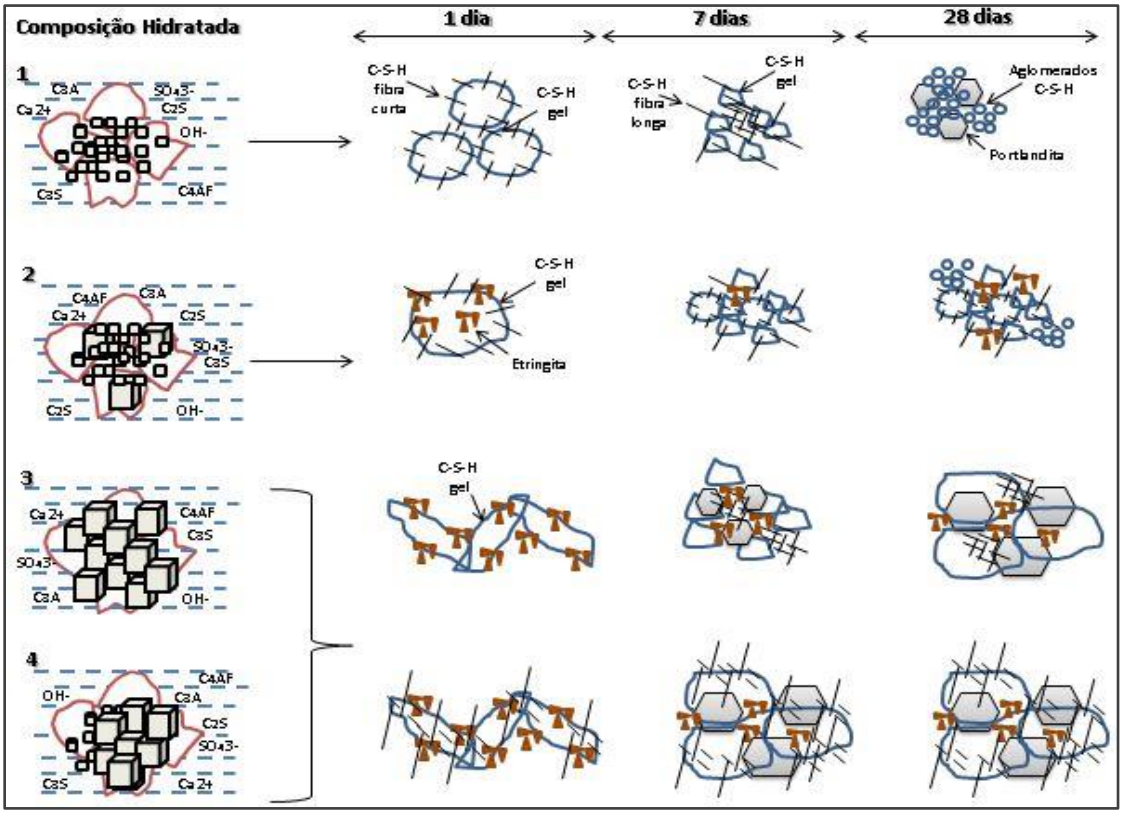


Figura 4.6. Modelo morfologico das pastas de cimento aditivado com CMV e Np-CaCO3 ao longo o processo de cura.

<u>Composição hidratada 1</u> <u>(sem adição de CMV: PC-D) e **3** (sem adição de Np-$CaCO_3$: PC-C;PC-F)</u>

A influência da Np-$CaCO_3$ em teores variados de substituição é discutida entre as pastas PC-C (10% CMV:0% Np-$CaCO_3$), PC-D (0% CMV:10% Np-$CaCO_3$) e PC-F (25% CMV:0% Np-$CaCO_3$).

A evolução e cristalização dos produtos hidratados ocorrem de forma diferente entre as pastas sem adição de Np-$CaCO_3$ (PC-C e PC-F) e a pasta com apenas Np-$CaCO_3$ (PC-D) após 1 dia da hidratação (Figura 4.7.). Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas PC-C, PC-D e PC-F (Figura 4.7, aumento de 5000X),

observam-se superfícies predominantes em morfologias de C-S-H. É possível identificar as agulhas de etringita nas pastas PC-C e PC-F (Figura 4.7. a) e c)). No entanto, as agulhas não podem ser plenamente observadas na pasta PC-D (Figura 4.7-b)). Além disso, estruturas da portlandita não são evidentes em nenhuma das imagens, mesmo sendo identificadas pelos difratogramas após 1 dia.

Nos primeiros segundos da hidratação, a fase de C-S-H atua como agente de ligação na microestrutura, pela aproximação dos particulados pequenos (c.a. 0,02µm**[68]**). Essas partículas aglomeram e formam estruturas não definidas com aparência de um gel, pelo mecanismo de ripening de *Ostwald***[69]**, como observados nas figuras de Figura 4.7. Nas pastas sem adição de Np-$CaCO_3$, o C-S-H gel evolui e cristaliza na forma fibral, seguida pela formação de redes reticuladas (indicadas pelas setas). As morfologias de C-S-H combinam com agulhas de etringita, formando uma estrutura caracterizada por 'coral marinho'. RICHARDSON**[70]** descreve um comportamento semelhante da morfologia de C-S-H em cadeias, onde o C-S-H gel forma ligações com os outros produtos de hidratação, chamado *bridging*. O autor discute que este tipo de entrelaçamento entre os produtos é uma vantagem na microestrutura da pasta. Este comportamento também foi observado no estudo feito por LEE**[71]** sobre sinterização de corais em meios variados de pH. A presença da portlandita não é evidente nas imagens. Por outro lado, a evolução de C-S-H na pasta PC-D ocorre de forma isolada. A aglomeração das partículas de C-S-H formam estruturas na forma floral, que depois cristalizam em etruturas mais organizadas na forma de fibras (Figura 4.7.). Pode ser observado que a C-S-H fibrilar cresce de forma espalhada, distribuída na superfície. Pela imagem de microscopia eletrônica de varredura na (Figura 4.7. a)), é possível observar uma superfície compacta com C-S-H fibral e a absência de vazios comparados a PC-C e PC-F.

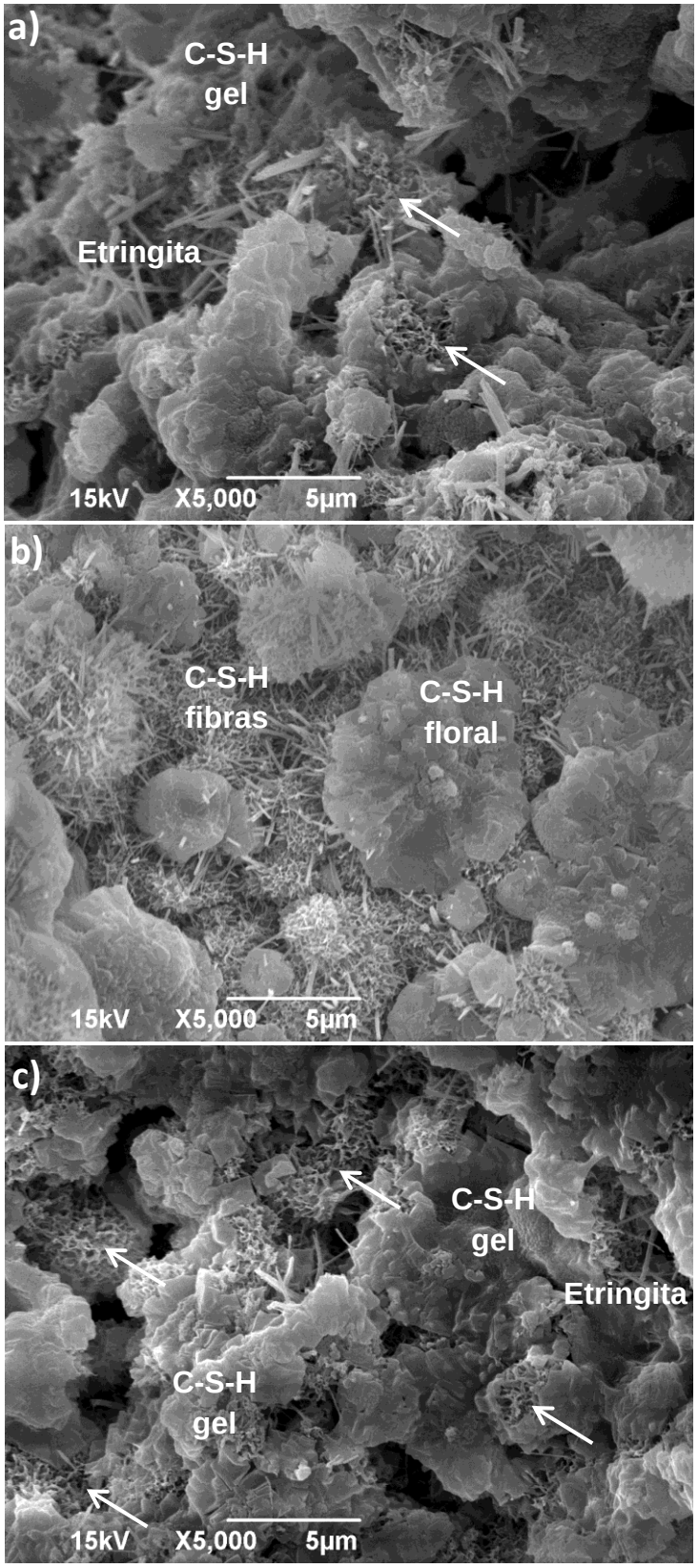


Figura 4.7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-C, b) PC-D e c) PC-F após 1dia de hidratação aumento de 5000X. PC-C (10% CMV-0% Np-$CaCO_3$, PC-D (0% CMV-10% NP-$CaCO_3$) e PC-F (25% CMV-0% Np-$CaCO_3$).

A presença do C-S-H e da portlandita está mais evidente na superfície observada aos sete dias da hidratação, conforme a Figura 4.6. (composição hidratada 1), que permite observar a presença predominante da morfologia de C-S-H na forma de fibras longas. As fibras crescem da superfície e distribuem-se nas regiões de C-S-H. Característica semelhante foi observada no estudo de FRANUS**[56]** onde o C-S-H evolui de fibras curtas alongando-se até formar pontas finas.

Apesar de não se observar estruturas de portlandita pela microscopia na amostra PC-D, os resultados de DRX (Figura 4.8.) indicam a presença dessa fase.

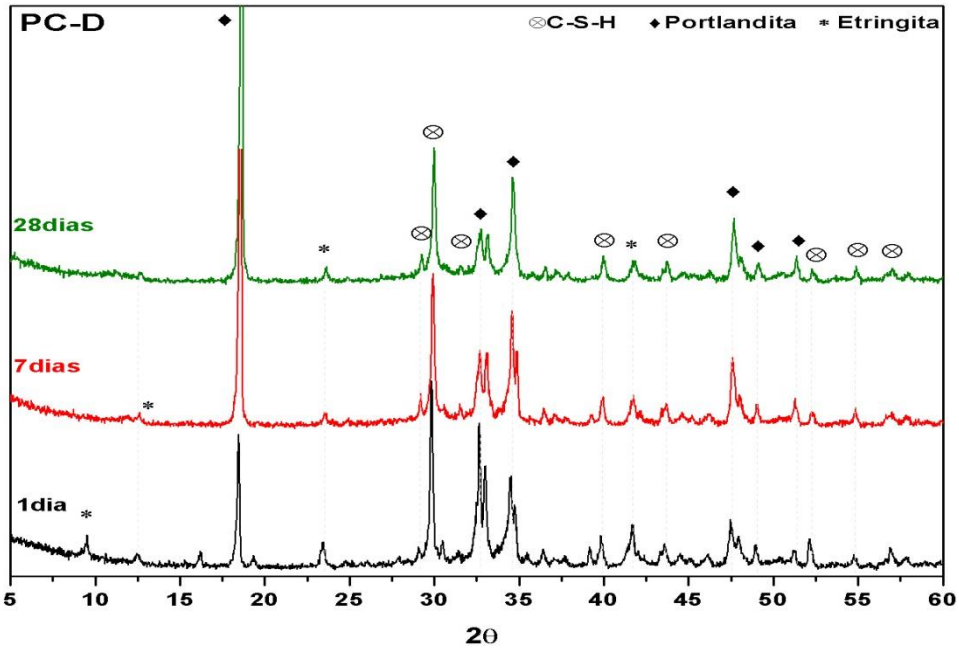


Figura 4.8 Difratograma da pasta PC-D analizada a 1-28dias de hidratação. PC-D (0% CMV-10% Np-$CaCO_3$)

A superfície da pasta (Figura 4.9.) é significativamente distinta das outras duas imagens de pasta na mesma amplificação (5000X, Figura 4.10.).

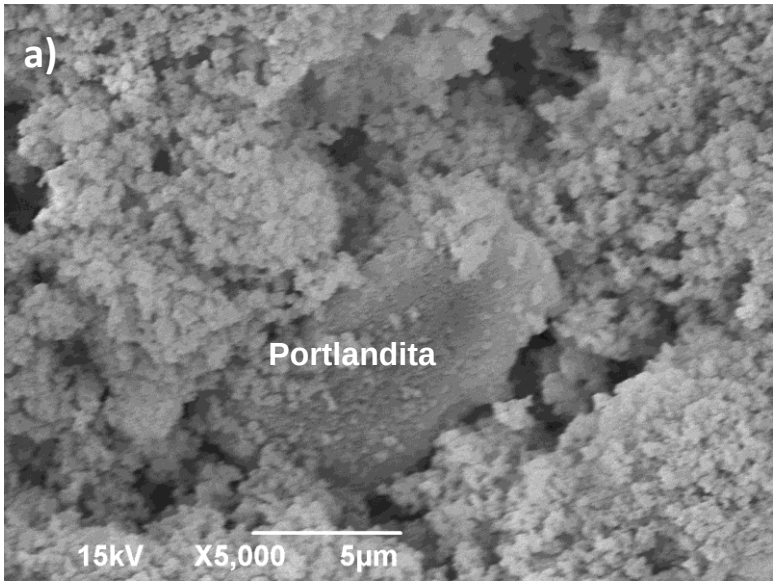


Figura 4.9. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da pasta PC-D (0% CMV:10% Np-$CaCO_3$) após 28 dias de hidratação, aumento de 5000X.

É possível que o C-S-H, na presença das nanopartículas de carbonato de cálcio altere a morfologia para partículas aglomeradas. Esta caracteristíca corrobora com as discussões anteriores da influência das nanopartículas nas morfologias de C-S-H ao longo do processo da hidratação. IPAVEC**[72]** discute que na presença de um teor grande de Ca^+ e CO_2, a formação de carboaluminatos se apresenta na microestrutura de cimento calcário. Esta fase nem sempre é detectada por DRX. Pela imagem de microscopia eletrônica de varredura na Figura 4.9., aumento de 5000X, também é possivel observar um cristal de forma hexagonal de portlandita numa região desses precipitados de C-S-H.

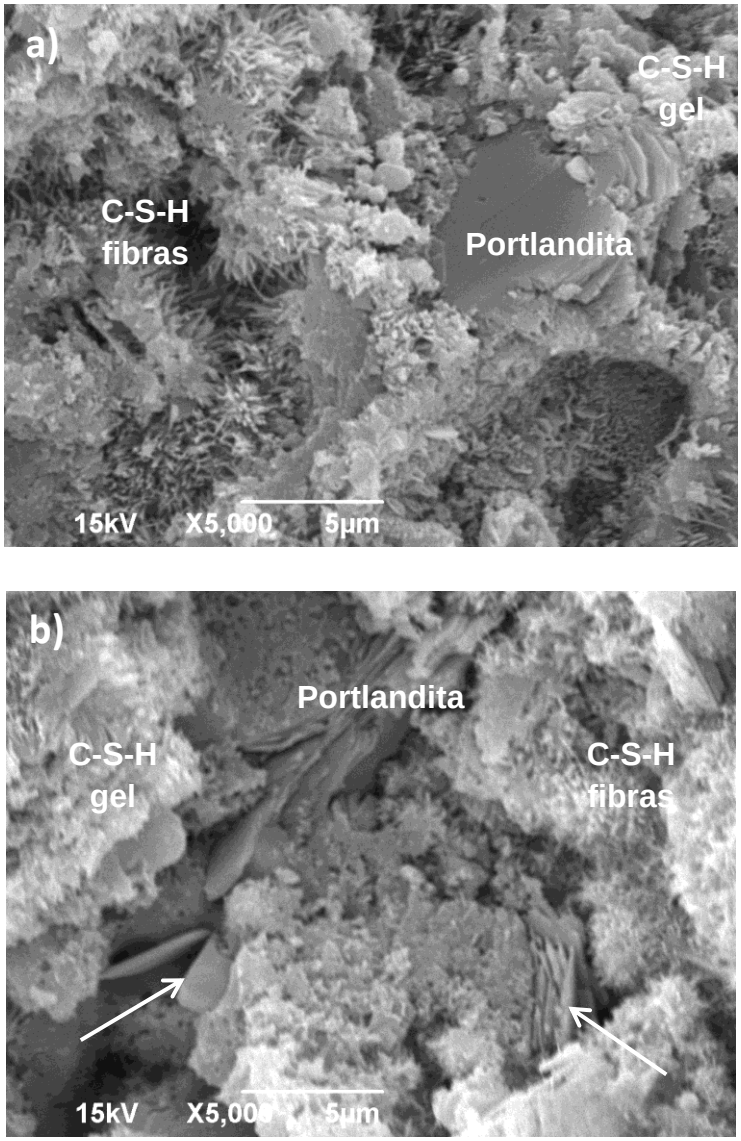


Figura 4.10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-C (10% CMV:0% Np-$CaCO_3$) e b) PC-F (25% CMV:0% Np- $CaCO_3$) após 28 dias de hidratação aumento de 5000X.

Superfícies compactas foram observadas nas pastas PC-C e PC-F após 28 dias de hidratação. As imagens de microscopia eletrônica de varredura, na Figura 4.10., aumento de 5000X, apresentam morfologias de C-S-H mássica, sem forma, com aparência característica de gel, além de C-S-H fibrilar. Observa-se, ainda, a presença de placas empilhadas atribuídas a CH. PC-C de baixo teor de CMV (10%) e PC-F de alto teor (25%) apresentam uma superficie com características de morfologia semelhantes.

Composição hidratada 2 (CMV<<Np-$CaCO_3$: PC-I) e **4** (CMV>>Np-$CaCO_3$: PC-J)

A influência combinada de Np-$CaCO_3$ e CMV é discutida entre as pastas PC-I (6,25% CMV:18,75% Np-$CaCO_3$) e PC-J (18,75% CMV:6,25% Np- $CaCO_3$). Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura na Figura 4.11. das pastas a) PC-I e b) PC-J, após 1 dia de hidratação, pode ser observada uma superfície predominantemente formada por morfologias características de C-S-H.

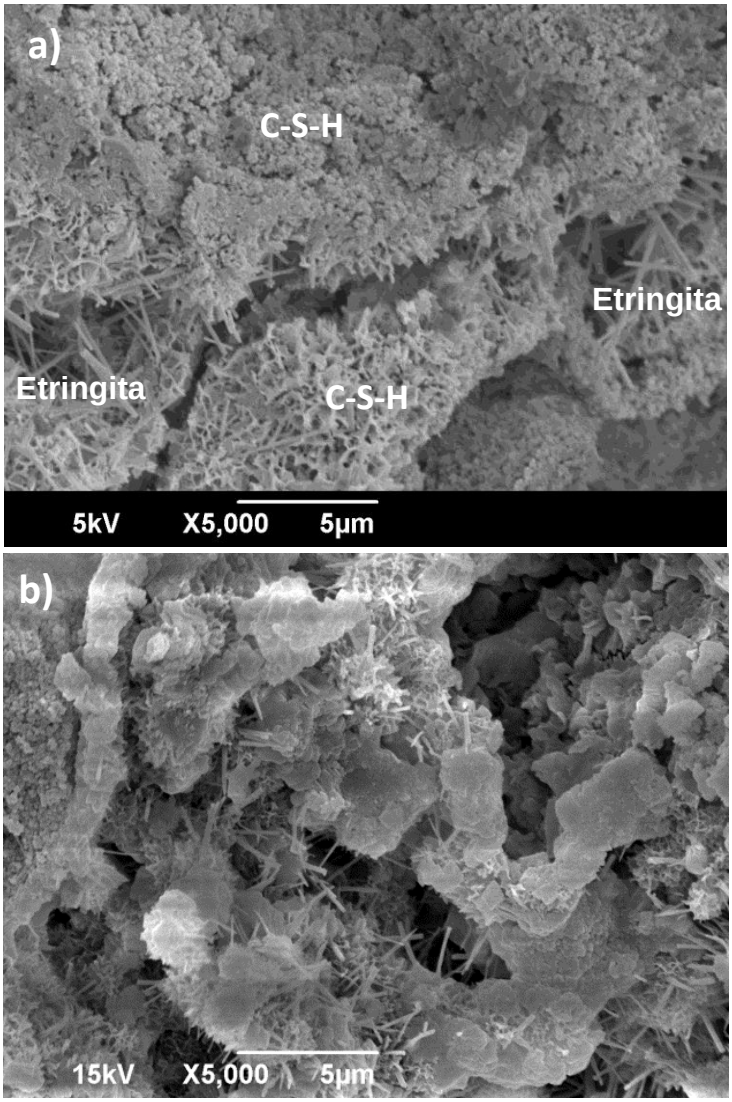


Figura 4.11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-I e b) PC-J aumento de 5000X, após 1dia de hidratação. PC-I (6,25% CMV:18,75% Np-$CaCO_3$) e PC-J (18,75% CMV:6,25% Np-$CaCO_3$)

A evolução da morfologia de C-S-H na superfície da pasta PC-J, mostrada na Figura 4.11. b), é atribuída ao crescimento de partículas de C-S-H gel por *ripening de Ostwald***[69]**. A nucleação dessas partículas com agulhas de etringita e fibras de C-S-H forma massas com característica de 'corais marinhos', observada nas pastas PC-C e PC-F após o mesmo tempo de cura (1 dia) Figura 4.7.

As superfícies das pastas PC-I e PC-J apresentam superficies diferentes após 28 dias de hidratação. Isto afirma que, na presença de uma maior quantidade de nanopartículas, a reação dos silicatos na microestrutura é acelerada promovendo a formação do C-S-H gel, em detrimento da formação de fibras, como ocorre na PC-I. Esse comportamento também foi observado para a amostra PC-D contendo somente nanopartículas. A evolução da microestrutura das pastas é semelhante após 28 dias, (Figura 6.21. a) e b)). Em contraste, a superficie de PC-J é compacta com morfologias de C-S-H e placas de CH. Observa-se como o C-S-H gel entrelaça as formas de CH formando uma superficie densificada.

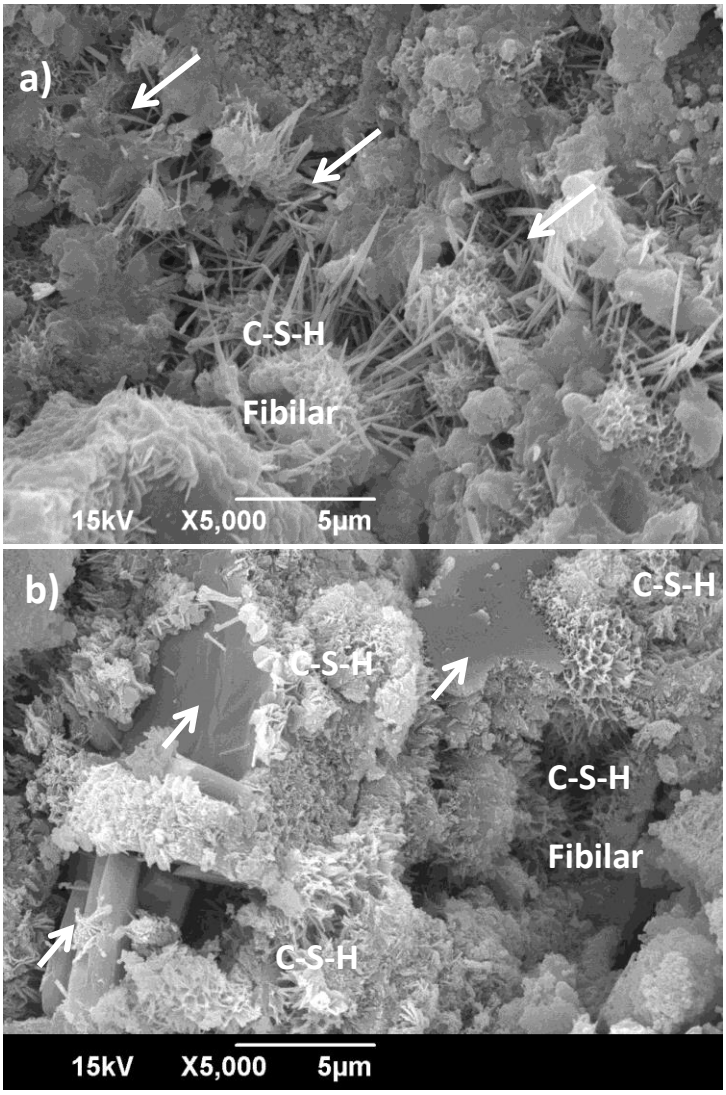


Figura 4.12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-I e b) PC-J aumento de 5000X, após 28 dias de hidratação. PC-I (6,25% CMV:18,75% Np-$CaCO_3$) e PC-J (18,75% CMV:6,25% Np-$CaCO_3$)

4.1.3. Avaliação da influência da substituição simulatânea de cimento por Nanopartículas de carbonato de cálcio (Np-$CaCO_3$ (PSD: 50-100nm)) e calcário mineral (CMV (PSD: 1,6-40µm) na razão 1:1 sobre a hidratação de pastas obtidas com cimento comercial livre de carbonato de cálcio (OPC) – Parte 2

A influência combinada de Np-$CaCO_3$ e CMV na razão 1:1 e teores de substituição de 10 e 25% são discutidos entre as pastas PC-E (5% CMV:5% Np-$CaCO_3$) e PC-H (12,5% CMV:12,5% Np- $CaCO_3$). Os difratogramas das pastas analisadas a diferentes idades da cura foram apresentados para mostrar os picos detectados Figura 4.13.

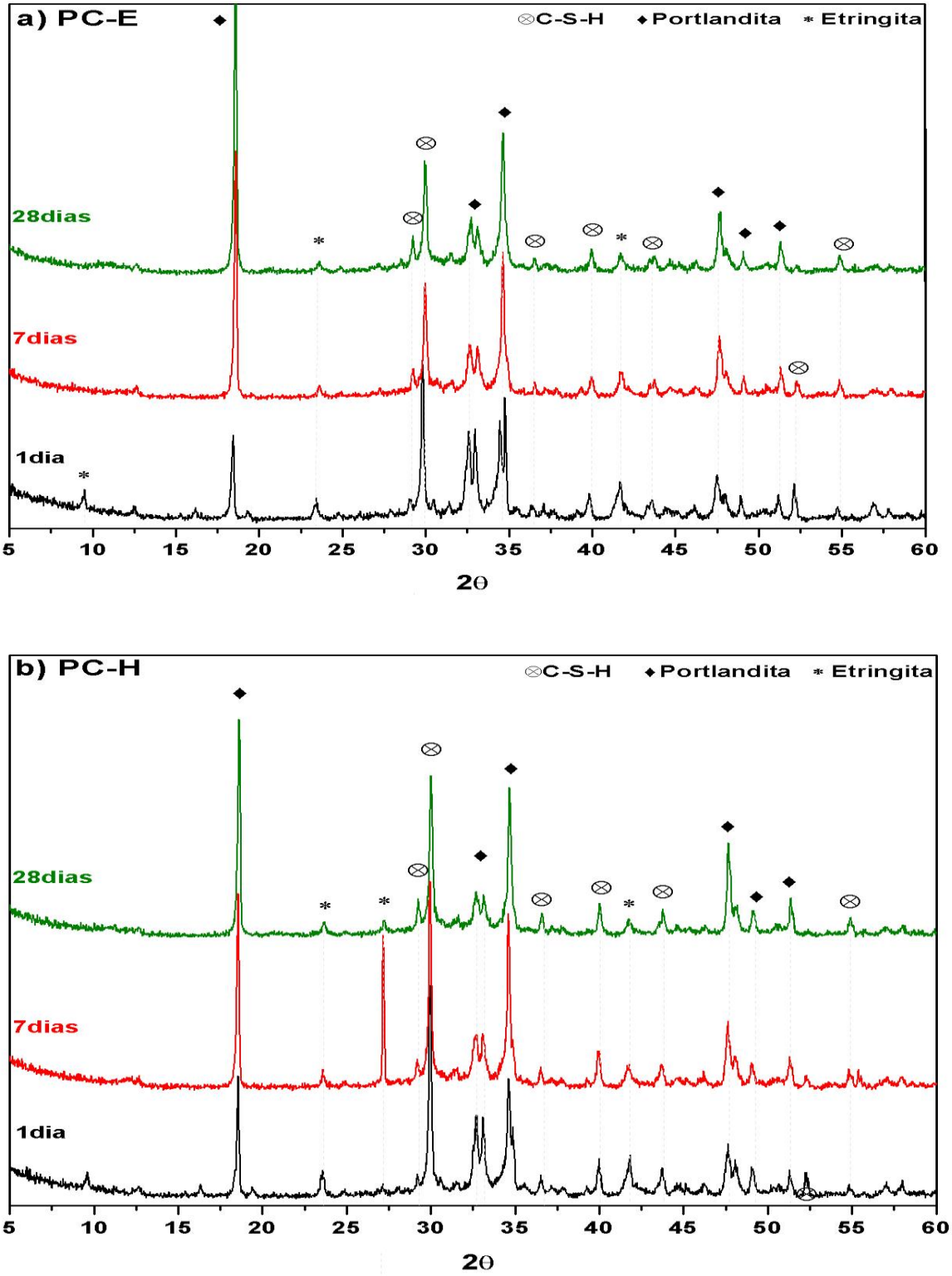


Figura 4.13. Difratogramas da pasta a) PC-E e b) PC-H analizadas a 1-28dias de hidratação. PC-E (5% CMV-5% Np-$CaCO_3$) e PC-H (12,5% CMV-12,5% Np-$CaCO_3$)

Os difratagromas são semelhantes pelas fases dos produtos da hidratação identrificadas. No entanto, a fase de etringita foi detectada pelo pico em 2Θ= 12,5° na pasta PC-E, não evidente na PC-H, além do pico em 2Θ= 27,1°, que demonstrou um crescimento diferente ao pico no mesmo ângulo de difração no PC-E.

Foi mencionada na introdução que uma adição de 5% de calcário em cimento é uma prática normatizada. Por isto, a PC-E pode ser considerada uma pasta de OPC + 5% de Np-$CaCO_3$. Após 28 dias de hidratação (Figura 4.14. a)), essa pasta apresenta as mesmas características de morfologia da PC-D (Figura 4.9.), com uma superficie compacta, predominante em aglomeradas de C-S-H, e a formação provável de carboaluminatos.

As superfícies das pastas de PC-E e PC-H, após 28 dias de hidratação foram illustradas nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.14. a) e b), aumento de 3000X). Pela imagem da pasta de PC-H (Figura 4.14. b), aumento de 3000X), é possivel observar inteiramente agulhas de etringita (indicadas pela seta), agregado de portlandita e a morfologia de C-S-H na forma de fibras e massas não definidas, característica do gel. A essa amplificação, a etringita não é observada na superfície de PC-E.

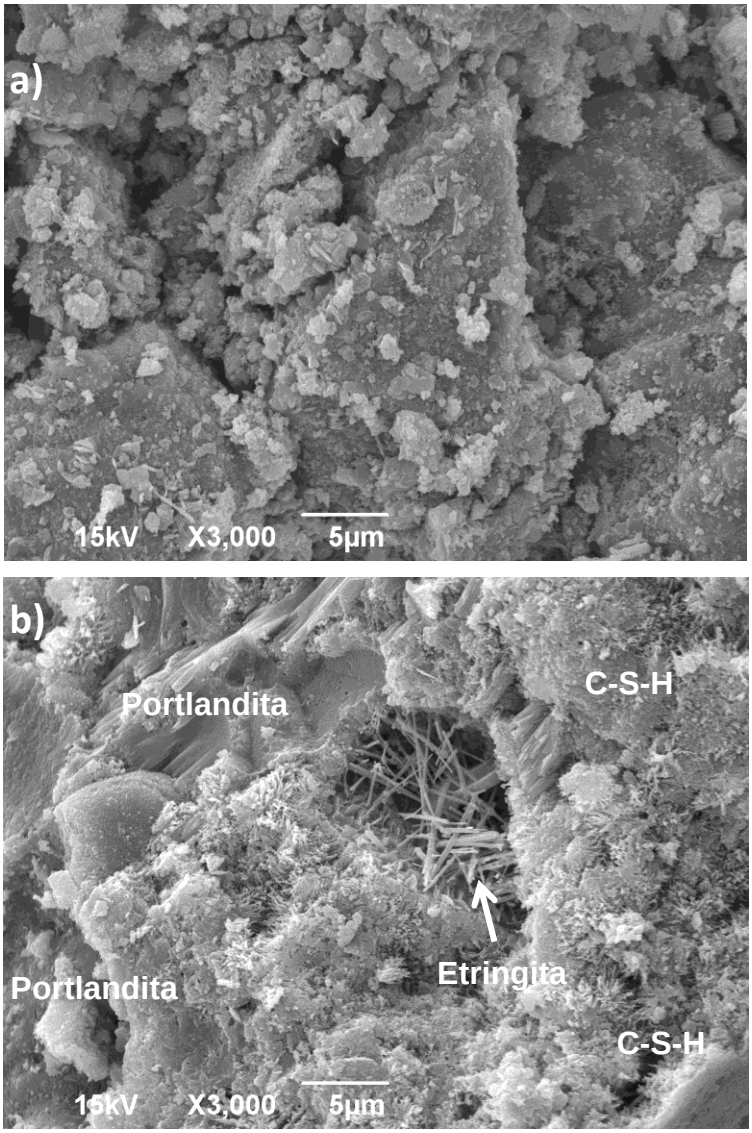


Figura 4.14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas a) PC-E e b) PC-H após 28 dias de hidratação aumento de 3000X. PC-E (5% CMV-5% Np-$CaCO_3$) e PC-H (12,5% CMV-12,5% Np-$CaCO_3$)

O comportamento observado nas microscopias neste capítulo indica que existe um teor máximo de Np-$CaCO_3$, que favorece as morfologias de C-S-H em detrimento dos demais produtos típicos de hidratação (portlandita e etringita). Os resultados de microscopia eletrônica de varredura de pasta de cimento apresentam regiões predominantes em C-S-H devido à presença de Np-$CaCO_3$ na matriz cimentícia. A interação da Np-$CaCO_3$ na morfologia das fases silicatos produz C-S-H na forma de fibras curtas e longas, redes reticuladas (favo de mel) e gel, além de morfologias átipicas caracterizadas por ouriços do mar e flores.

4.1.4. Avaliação da microdureza de pastas de cimento obtidas a partir de cimentos comerciais OPC (PC-livre de carbonato de cálcio) e PLCv (10% de carbonato de cálcio) e cimentos com substituição de OPC por nanopartículas de carbonato de cálcio (Np-$CaCO_3$ (PSD: 50-100nm)) e calcário mineral (CMV (PSD: 1,6-40µm).

As pastas de cimento com elevado teor de Np-$CaCO_3$ foram difíceis de conformar. O PC-G em particular, que continha uma substituição de 25% em massa de Np-$CaCO_3$ não atingiu uma consistência viável para conformação. A pasta PC-I com 18,75% em massa de Np-$CaCO_3$ foi conformada somente após 36 horas da moldagem.

A Figura 4.15 mostra uma foto de laboratório das várias pastas após 28 dias de cura. Nota-se que todas as composições foram preparadas com uma massa de aglutinante igual de 77g.

Figura 4.15. Foto ilustrando a seção transversal das amostras de pasta de cimento após 24h de conformação hidratação. A pasta I foi submetida a 36h de conformação.

Observe-se que as pastas com substituição de CMV e Np-$CaCO_3$ de 1:1, tais como PC-E e PC-H, têm aparência mais expandida do que as pastas com apenas CMV (PC-C e PC-F). No entanto, o PC-E revela uma seção transversal mais expandida do que PC-D e PC-H para uma mesma quantidade de pasta e tamanho de molde.

Para uma melhor compreensão do comportamento observado, medidas de microdureza foram realizadas para todas as pastas. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Dados de composição e microdureza de pastas de cimento com adição de micro/nano carbonato após 28 dias de hidratação. Os valores apresentadas na tabela representa a média de 3 leituras.

Pasta de Cimento	Composição (% em massa)			MicroDureza			Grupos Homogêneos							
	OPC	Calcário	Np-CaCO3	Carga(gf)	HV	Desv. P	1	2	3	4	5	6	7	8
PC-A	90	10*	0	100	**15.40**	0,62								
PC-B	100	0	0	100	**22.40**	2,07								
PC-C	90	10	0	100	**19.17**	0,77								
PC-D	90	0	10	50	**8.50**	0,7								
PC-E	90	5	5	100	**11.47**	2,66								
PC-F	75	25	0	100	**17.83**	0,84								
PC-H	75	12,5	12,5	50	**3.70**	0,46								
PC-I	75	6,25	18,75	N/A										
PC-J	75	18,75	6,25	100	**13.17**	0,31								

***-** Calcário mineral não produzido no presente estudo

Os valores de microdureza indicam diferenças significativas que podem ser relacionadas com uma fragilidade mecânica das pastas. As amostras PC-C e PC-F contêm somente CMV e apresentam maiores valores de microdureza entre as amostras sem adição de Np-$CaCO_3$, inclusive superiores à referência comercial PC-A, que contém 10% de carbonato de cálcio. PC-D, PC-H e PC-I apresentaram os valores mais baixos de microdureza, mesmo com uma carga mais baixa (50 gf). PC-E e PC-J com menores teores de nanopartículas apresentam valores de microdureza médio comparável a referência (PC-A). Tal resultado indica, mais uma vez, que existe um teor ótimo para substituição de micro e nanopartículas de carbonato de cálcio pelo OPC nas pastas, garantindo a formação de todos os produtos de hidratação, com propriedades mecânicas comparáveis às referências comerciais. Mesmo para teores elevados de micro carbonato as propriedades são comparáveis às referências comerciais. As respostas refletem o comportamento previsto pelos produtos de hidratação observados nas análises da morfologia das pastas.

A etapa seguinte se constituiu na preparação dos cimentos e corpos de prova de argamassa. Nesse sentido, foi respeitado o conceito de cimento calcário (6-20% e 21-35% de substituição de OPC com calcário mineral) em concordância com a norma europeia EN 197-1**[14]**. Com base nos resultados obtidos no estudo das pastas de cimento, foi escolhida uma composição de cimento calcário, para a preparação de

argamassa, que substituiu o OPC de 5-30% pelo CMV de 5% em massa de Np-$CaCO_3$, em cada composição. As composições de argamassa estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Composição de argamass em % de massa de argamassas ARG1 – ARG14.

Tipo	ARGAMASSA	Aglutinante (% em massa)			Água/ Aglutinante	Aglutinante: Agregado
		OPC	Calcário	NP-$CaCO_3$		
Comercial	ARG1	100	0	0	0,45	1:3
	ARG2	90	10*	0		
com adição de Np-CaCO3	ARG3	90	5	5		
	ARG4	85	10	5		
	ARG5	80	15	5		
	ARG6	75	20	5		
	ARG7	70	25	5		
	ARG8	65	30	5		
sem adição de Np-CaCO3	ARG9	90	10	0		
	ARG10	85	15	0		
	ARG11	80	20	0		
	ARG12	75	25	0		
	ARG13	70	30	0		
	ARG14	65	35	0		

*- Calcário mineral não processado no presente estudo

4.2. Avaliação da influência de micro/nano carbonato (CMV (PSD: 1,6µm - 40µm) e Np-$CaCO_3$ (PSD: 50nm-100nm)) no desempenho de argamassas.

4.2.1. Influência dos teores de CMV e Np-$CaCO_3$ nas propriedades mecânicas e físicas de argamassas

As propriedades mecânicas de qualquer cimento podem ser avaliadas pela análise da argamassa. Vários parâmetros relacionados à composição individual do cimento e suas proporções podem influir na taxa de evolução da resistência final atingida pela argamassa. Os valores de resistência mecânica podem ser afetados pelo teor e reatividade da alita e belita, bem como pela presença de sulfatos**[9,28,22,59]**. Em termos de resistência ao longo prazo, o constituinte belita ou di cálcio-silicato (Ca_2SiO_4 ou C_2A)

contribui substancialmente a partir de 28 dias**[9]**. Uma quantidade maior de alita promove melhor resistência aos 7dias de cura.

Dentre os aditivos minerais, a presença de calcário em teores de até 10% já é bastante conhecida. A literatura confirma que argamassas produzidas de cimentos com adição de calcário tendem a hidratar de maneira rápida durante a etapa inicial do processo de hidratação (os primeiros sete dias)**[1,10,11,23]**. Além disso, esses estudos baseados em cimento calcário registram que a composição ótima ocorre com a adição de até 10% de calcário. De acordo com a literatura, uma substituição mais elevada indica que há uma quantidade menor de material reativo (alita, belita e sulfatos), restringindo a formação dos produtos da reação de hidratação, promovendo uma menor coesão na interface dos componentes da pasta, argamassa, ou concreto**[9,41,60].**

Uma maior a substituição de calcário poderá promover a formação de etringita, reduzindo a resistência das argamassas com altos teores de carbonato**[9,41,60]**. No presente estudo, mesmo com elevados teores de substituição com carbonatos, em termos de resistência à compressão o cimento de referência é comparável com cimento livre carbonato.

O comportamento mecânico de argamassas foi investigado após 28 dias de cura, de acordo com a norma ASTMC109**[64]**. As composições das argamassas estão apresentadas na Tabela 5. As adições indicadas são CMV (PSD: 1,6μm - 40μm) e Np-$CaCO_3$ (PSD: 50nm-100nm).

Tabela 5. Teor de material cimentício nas composições de argamassa (ARG1-ARG14) em % de massa.

Argamassa comerciais (% em massa)						
COMP.	OPC			Carbonato		
ARG1	100			0		
ARG2	90			10		
Argamassa com adições (% em massa)						
COMP.	OPC	CMV	Np-CaCO3	COMP.	OPC	CMV
ARG3	90	5	5	ARG9	90	10
ARG4	85	10	5	ARG10	85	15
ARG5	80	15	5	ARG11	80	20
ARG6	75	20	5	ARG12	75	25
ARG7	70	25	5	ARG13	70	30
ARG8	65	30	5	ARG14	65	35

Os valores de resistência à compressão das argamassas de cimento ARG1-ARG14, ensaiados aos sete e 28 dias de cura, estão na Figura 4.16. a) e b), respectivamente. As linhas sólidas em cinza representam os valores mínimos de

resistência para argamassa de cimento após sete e 28 dias, de acordo com a norma ASTM C109**[64]**. Os resultados estão apresentados nos gráficos como média e desvio padrão.

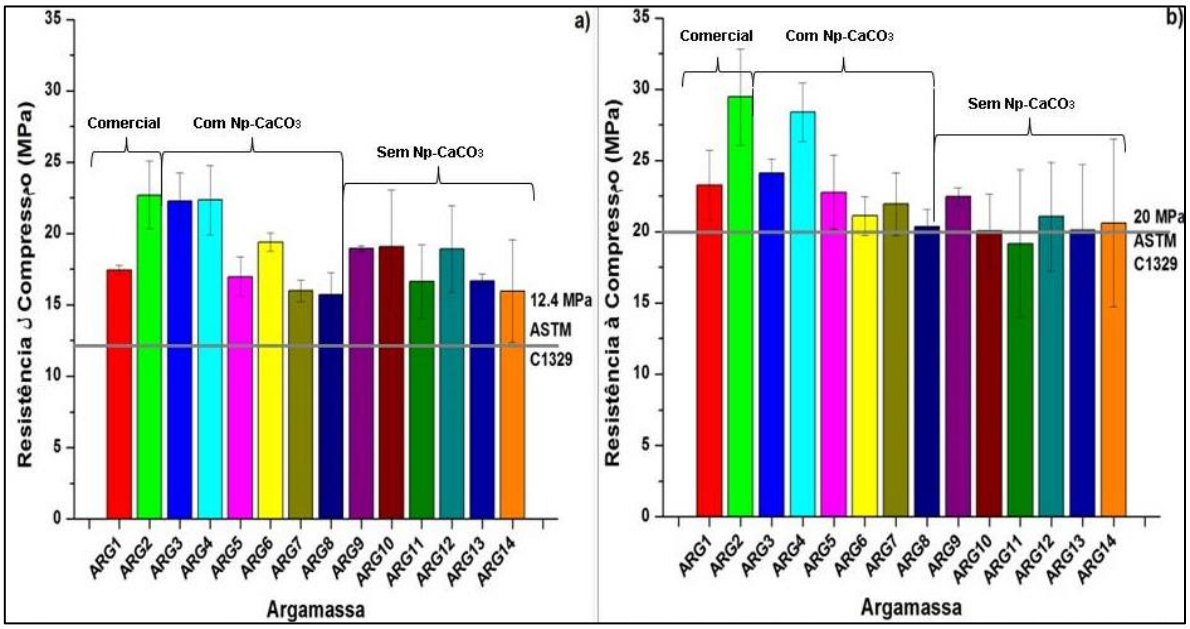


Figura 4.16. Os valores de resistência das argamassas ARG1 (livre de carbonato, cimento comercial), ARG2 (10% de carbonato, cimento comercial), ARG3 - ARG8 (cimento comercial livre de carbonato com adição de CMV e 5%Np-$CaCO_3$) e ARG9 – ARG14 (com adição de CMV, sem Np-$CaCO_3$) após de a) 7 e a) 28dias de cura, respectivamente. A linha cinza representa a resistência mínima de requisito de argamassa de cimento em acordo com a ASTM C109 para argamassas após 7 e 28 dias de cura.

A análise de variância (ANOVA) das propriedades mecânicas das argamassas ARG1-ARG14 mostrou que as nanopartículas de carbonato de cálcio (Np-$CaCO_3$) não tiveram efeito significativo ($p > 0,05$) de resistência à compressão nos períodos de sete e 28 dias de hidratação. Os resultados do teste de Tukey revelaram apenas um grupo homogêneo, indicando que os valores de resistência das argamassas com CMV e/ou Np-$CaCO_3$ (ARG3 – ARG14) são semelhantes aos valores das argamassas de referência (ARG1 e ARG2). Não há diferenças significativas nos resultados para as argamassas de baixo teor de calcário (5%-10% em massa): ARG2, 3, 4, 9, e 10. Essas amostras alcançaram valores de resistência maior do que a ARG1, após sete dias de cura.

A similaridade entre os valores de resistência a compressão para as argamassas contendo carbonato (CMV e Np-$CaCO_3$) e as argamassas de referência (ARG1 e ARG2) indicam claramente a viabilidade de substituição dos carbonatos, mesmo em percentuais

superiores a 10%. Por outro lado, os estudos de durabilidade, os quais se encontram apresentados posteriormente, permitiram uma melhor avaliação da evolução desse comportamento. Considerando amostras com teor similar de OPC, observou-se que as argamassas contendo Np-$CaCO_3$ apresentaram maiores valores de resistência a compressão. Esse comportamento pode ser ilustrado comparando as argamassas ARG3 com ARG9 (90% OPC), bem como ARG4 com ARG10 (85% OPC).

Os resultados são coerentes com as observações de microestrutura nas pastas de cimento, nas quais se observou a aceleração da hidratação com uma maior formação de produtos de reação nos primeiros sete dias, implicando no preenchimento dos poros e vazios. Esse resultado se reflete na capacidade de carga das argamassas ARG3 e ARG9, por exemplo. A influência das nanopartículas de carbonato na formação da pasta de cimento foi confirmada pelos resultados de resistência a compressão das argamassas ARG3 (composição comparada com a pasta PC-E) e ARG6 (composição comparada com a pasta PC-J) na pasta de cimento, bem como pela análise da interação entre pasta e agregado na argamassa fresca, que resulta em uma boa resposta mecânica da argamassa endurecida. Por outro lado, as composições com altos teores de carbonato mostraram um comportamento diferenciado de outros resultados da literatura. Em um estudo conduzido por TSIVILIS *et al*.**[10]** as argamassas de cimento calcário atingiram altos valores de resistência na etapa inicial de hidratação (os primeiros sete dias), mas apresentaram valores inferiores após 28 dias quando comparadas com argamassas feitas de cimento OPC.

A Figura 4.17 compara os resultados dos estudos em relação à resistência mecânica das argamassas. A comparação das argamassas conforme a siguiente Tabela 6.

Tabela 6. Siglos das argamassas comparadas em função do porcentagem de substituição.

% de substituição de OPC	TSIVILIS	ARG c/ Np-$CaCO_3$	ARG s/ Np-$CaCO_3$
10	TLC10	ARG3	ARG9
15	TLC15	ARG4	ARG10
20	TLC20	ARG5	ARG11
35	TLC35	ARG8	ARG14

Deve-se notar que os corpos de prova preparados por TSIVILIS *et al*.**[10]** foram cilíndricos de ⌀50mm e os ensaios de resistência foram conduzidos de acordo com a

norma ASTM C39**[73]**, enquanto, no presente trabalho, ASTM C1329**[64]** foi usado com corpos de prova cúbicos de 40mm. Esse detalhe influi na significativa diferença nos valores de resistência. Os corpos de prova cilíndricos têm um volume maior do que os cubos, permitindo um melhor empacotamento e conformação da argamassa de estado fresco a endurecido, que, ao final, promove maior resistênica à compressão.

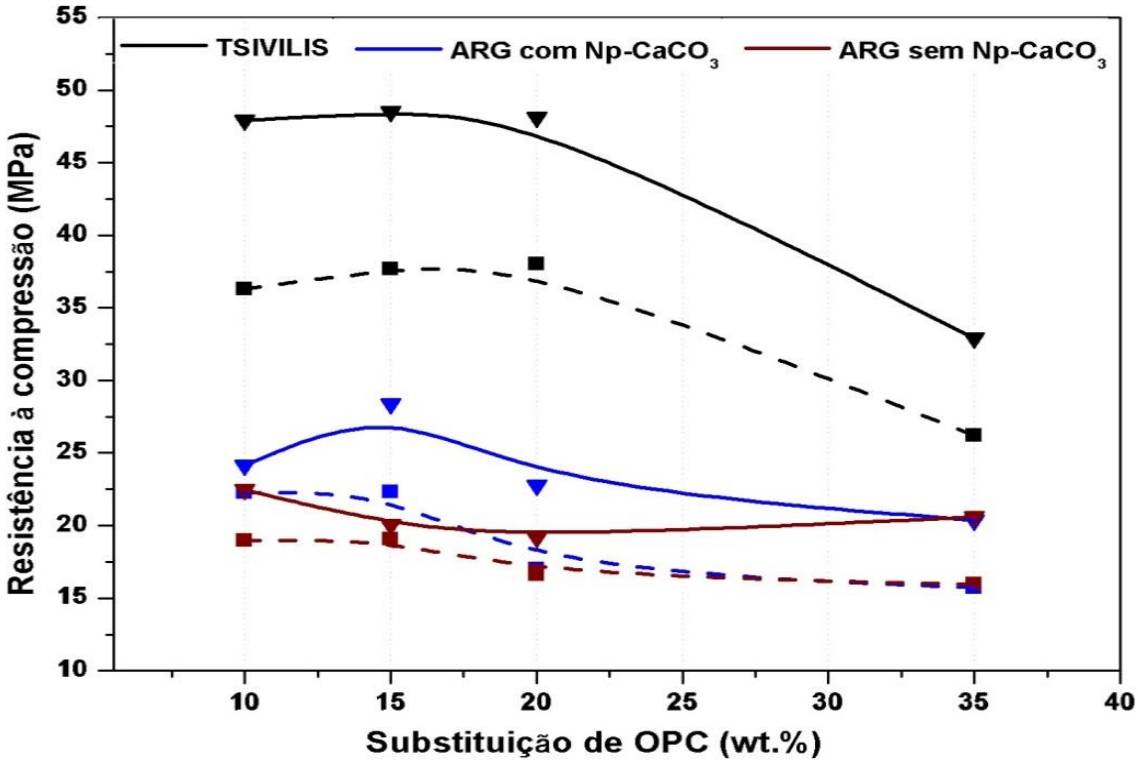


Figura 4.17. Comparação dos valores de resistência à compressão axial obtidos pelas argamassas feitas com cimento calcário investigado por TSIVILIS *et al.*[10], com argamassas preparadas no presente estudo com adição de CMV e Np-$CaCO_3$. As linhas quebradas e sólidas representam os valores atingidos aos (■) 7 e (▼) 28 dias ensaiados, respectivamente.

O incremento da resistência nas argamassas de TSIVILIS foi menor ao aumentar o teor de calcário, com uma diminuição considerável a partir de 15% de substituição do OPC. Esse comportamento é típico em argamassa feita com cimento calcário, diferentemente dos resultados observados no presente trabalho.

O comportamento mecânico das argamassas com adição de Np-$CaCO_3$ é evidenciado pelas curvas representadas na Figura 4.17. É possível observar uma diminuição gradual de 15 a 35% de substituição de OPC, além de uma variação uniforme para as curvas entre sete e 28 dias. Esta característica indica estabilidade na capacidade de carga estrutural da argamassa nas duas idades ensaiadas. As argamassas de 10%

(ARG3) e 15% (ARG4) de substituição de OPC apresentaram valores acima daqueles obtidos pelas argamassas sem adição de Np-$CaCO_3$ aos 28 dias de cura. Quando os produtos de hidratação são formados na pasta, o conteúdo líquido chega a um ponto crítico em que já não afeta a força capilar e a porosidade da argamassa. Por este motivo, ensaios de absorção foram realizados para analisar o teor de vazios das argamassas endurecidas.

As amostras utilizadas para realizar os ensaios físicos foram fragmentos dos cubos rompidos no ensaio de compressão. Considerando as limitações que leva a preparação das amostras, além das limitações de precisão do método, os valores obtidos pelos ensaios físicos representam uma avaliação aproximada que não reflete a porosidade real das argamassas. A análise de variância (ANOVA) dos valores de absorção das argamassas ARG1-ARG14 mostrou que as nanopartículas de carbonato de cálcio (Np-$CaCO_3$) não tiveram efeito significativo ($p > 0,05$) nas propriedades físicas aos sete e 28 dias de hidratação. Isso significa que argamassas com adição de Np-$CaCO_3$, com alta e baixa adição de micro carbonato, atingiram valores estatisticamente semelhantes aos das argamassas comerciais.

Os resultados de porosidade estão apresentados na Figura 4.18. como média e desvio padrão. RAMEZANIANPOUR e HOOTON**[61]** relacionaram a porosidade e a resistência à compressão de cimentos calcários misturados com outros materiais alternativos. Concluíram que o teor elevado de calcário produz mais hidratos dentro da matriz de cimento e reduz a porosidade para idades iniciais da hidratação. É possível observar que as argamassas com adição de Np-$CaCO_3$ com alto teor de CMV (ARG5, ARG6 e ARG7) demonstram uma diminuição de porosidade ao decorrer a hidratação com menor faixa de erro.

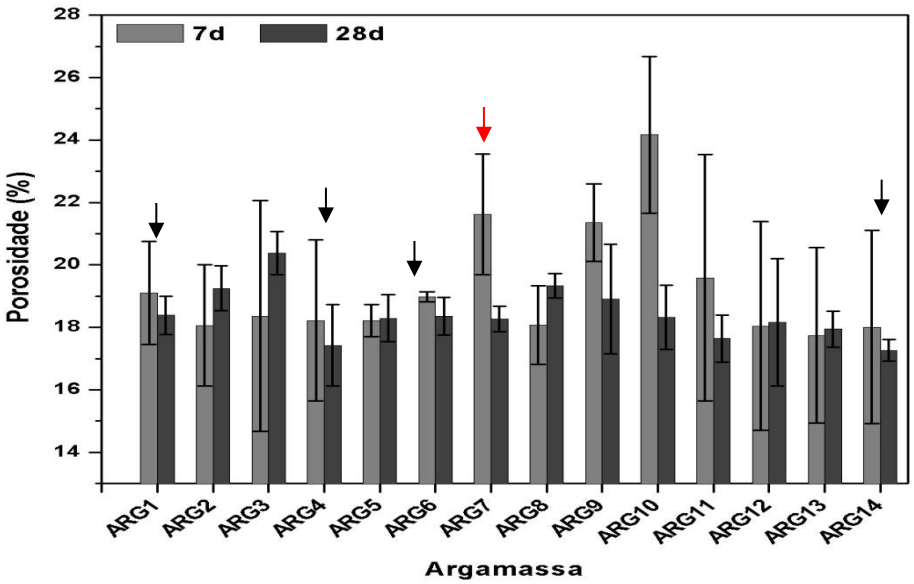


Figura 4.18. Porcentagem de porosidade das argamassas endurecidas após 7 e 28dias de cura. ARG1 (livre de carbonato, comercial), ARG2 (10% de carbonato, comercial), ARG3 - ARG8 (com adição de CMV e 5%Np-$CaCO_3$) e ARG9 – ARG14 (com adição de CMV, sem Np-$CaCO_3$).

Este aspecto é provávelmente atribuído à estabilidade dos produtos de hidratação formados nas primeiras idades na presença de Np-$CaCO_3$, ou seja, do estado fresco ao estado endurecido, inibindo a formação de poros e vazios. Os resultados de resistência das argamassas de baixo e alto teor de substituição de OPC indicam a influência do CMV e Np-$CaCO_3$ na estrutura da argamassa pela comparação de resistência com ARG1 (livre de carbonato). A substituição de 5% de OPC por 5% de Np-$CaCO_3$ promove o aumento da resistência à compressão quando comparados com as amostras sem adição de Np-$CaCO_3$ e com igual teor de CMV.

Os gráficos mostrados na Figura 4.19 apresentam a porcentagem relativa de resistência à compressão das argamassas com adição de Np-$CaCO_3$ (ARG3, ARG4, ARG5 e ARG6), e argamassas com composições semelhantes (ARG9, ARG11 e ARG12) sem adição de Np-$CaCO_3$. Os resultados das mesmas foram comparados com a argamassa de referência feita por cimento OPC (livre de carbonato) após sete e 28 dias de cura. Os gráficos representam os valores porcentuais de resistência a compressão obtidos da relação **(((ARGx – ARG1)/ARG1) X 100).**

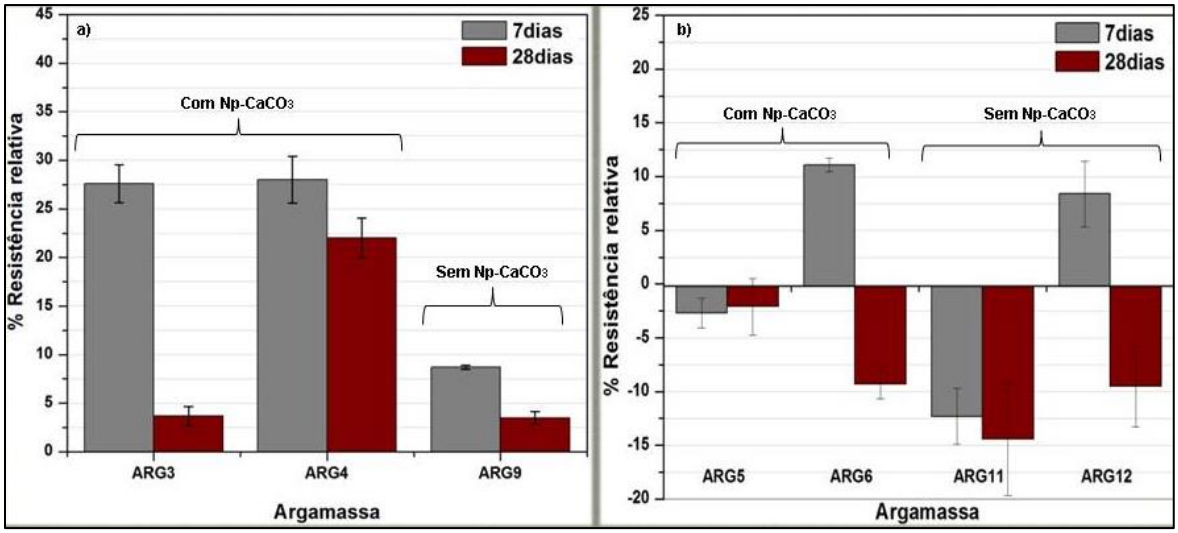


Figura 4.19. Gráfico de barra ilustrando a porcentagem de resistência relativas das argamassas de a) baixo teor e b) alta teor de substituição por material carbonato, comparado com a argamassa de referência ARG1- livre de carbonato. ARG3 (5CMV + 5Np-$CaCO_3$), ARG4 (10CMV + 5Np-$CaCO_3$), ARG5 (15CMV + 5Np-$CaCO_3$), ARG6 (20CMV + 5Np-$CaCO_3$), ARG9 (10CMV + 0Np-$CaCO_3$), ARG11 (20CMV + 0Np-$CaCO_3$), ARG12 (25CMV + 0Np-$CaCO_3$). Valores positivos/negativos representam o porcentagem de aumento/diminuição de resistência obtido das argamassas, comparados com ARG1 nas mesmas idades indicadas nos gráficos. Resultados estatísticos pelo teste de Tukey revelaram apenas um grupo homogêneo entre os dois grupos de argamassas.

O comportamento das argamassas ARG3 - ARG8 demonstrou um aumento na resistência à compressão quando nanopartículas (Np-$CaCO_3$) estão incluídas nas composições.

Na Figura 4.19-b), estão apresentadas quatro argamassas de alto teor de substituição de OPC: ARG5 (80%OPC + 15%CMV + 5%Np-$CaCO_3$), ARG6 (75%OPC + 20%CMV + 5%Np-$CaCO_3$), ARG11 (80%OPC + 20%CMV + 0%Np-$CaCO_3$) e ARG12 (75%OPC + 25%CMV + 0%Np-$CaCO_3$). As argamassas ARG6 e ARG12 (75%OPC) e ARG5 e ARG11 (80%OPC) demostraram comportamento semelhante quando comparadas com a ARG1 (livre de carbonato - linha base). Pode ser destacada uma diferença de ~3% (ARG5) e ~13,5% (ARG11) nos valores de resistência relativa entre as idades ensaiadas.

Os resultados indicam que o teor ótimo de CMV (PSD: 1,6-40µm) é de 10%, atribuído à diminuição de resistência à compressão para teores superiores de CMV, independente da adição de 5%Np-$CaCO_3$. Além disso, um efeito sinérgico entre o pó de

CMV e as partículas de Np-$CaCO_3$ é indicado, decorrente da formação dos produtos de hidratação nas primeiras idades, os quais se mantêm ao longo do processo de cura, diferentemente daquelas amostras com alto teor de CMV, onde os produtos de hidratação se alteram no processo de cura (de 7 a 28 dias). Esse comportamento é sustentado pelos resultados do estudo de hidratação das pastas de cimento (**Seção 3.1**.), onde foram observadas superfícies em que se identifica a presença de todos os produtos de reação (C-S-H, etringita e portlandita) distribuídos em toda a superfície.

Os difratogramas na Figura 4.20. representam as fases dos produtos da hidratação presentes nas argamassas de cimento de baixo teor de substituição de OPC com micro/nano carbonato (ARG3, ARG4 e ARG9) após sete e 28 dias de cura.

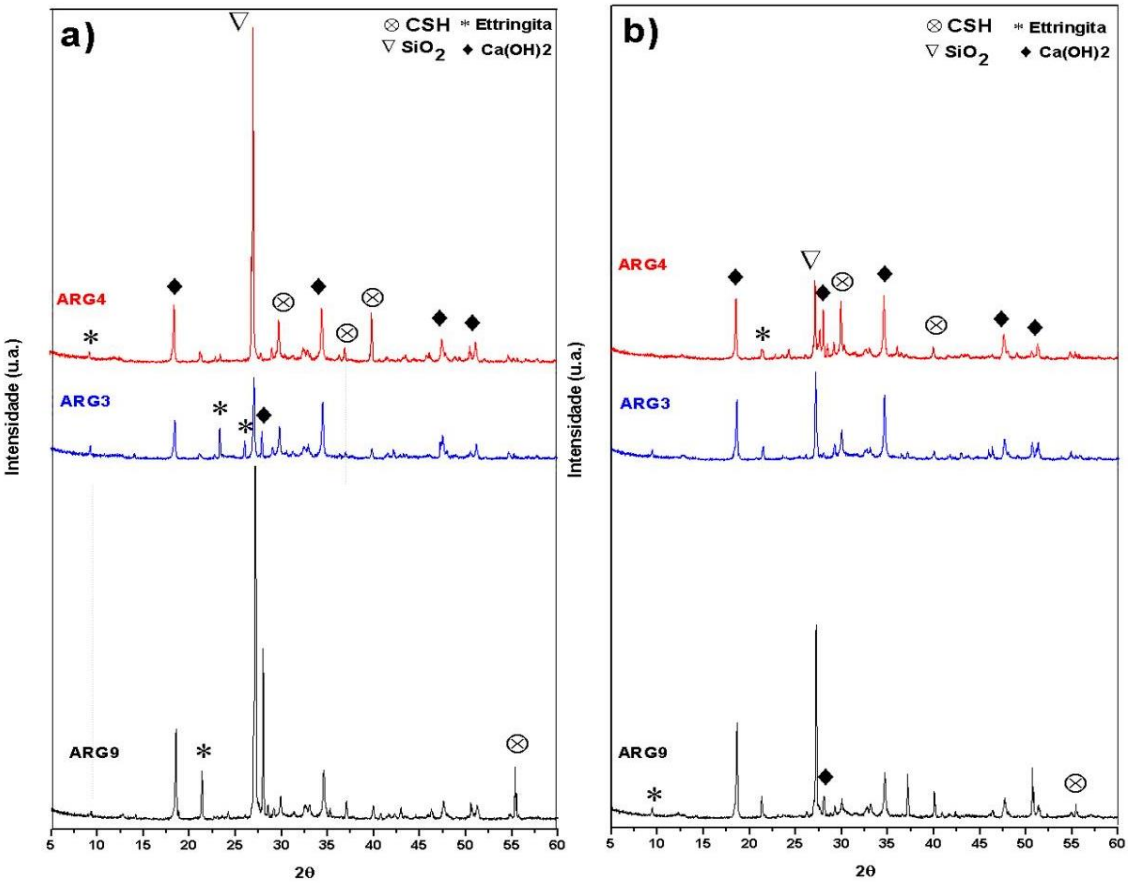


Figura 4.20. Difratogramas das argamassas de cimento ARG9 (90OPC + 10CMV + 0Np-$CaCO_3$), ARG3 (90OPC + 5CMV + 5Np-$CaCO_3$) e ARG4 (85OPC + 10CMV + 5Np-$CaCO_3$) após a) 7 e b) 28dias de cura.

Nos difratogramas apresentadas na Figura 4.20. foram identificadas C-S-H, portlandita e etringita em todas as pastas. Picos atribuídos à fase de etringita estão mais evidentes nos difratogramas de sete dias em 2Θ= 21,7°; 23,2° e 27,5° quando comparadas aos difratogramas de 28 dias. Os difratogramas na

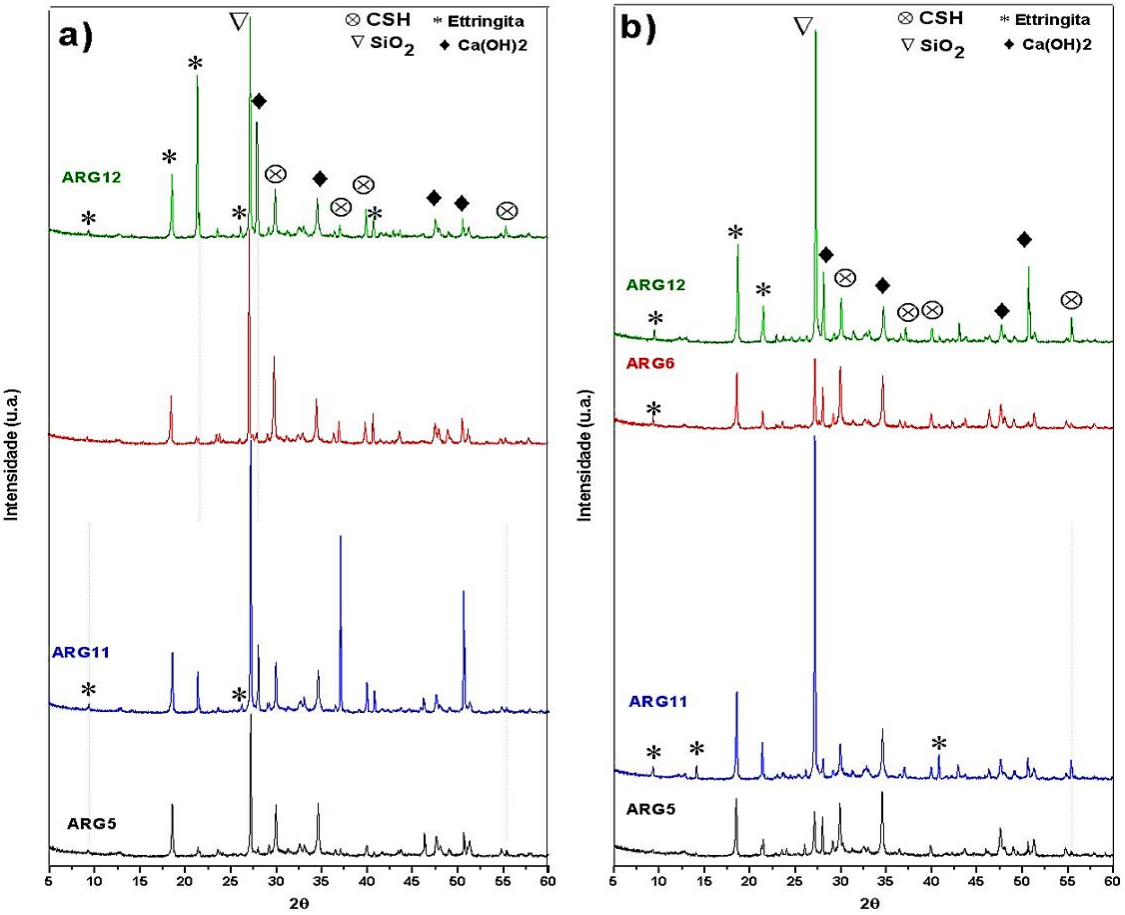


Figura 4.21. Difratogramas das argamassas de cimento ARG5 (80OPC+15CMV+5Np-CaCO3), ARG11 (80OPC+20CMV+0Np-CaCO3), ARG6 (75OPC+20CMV+5Np-CaCO3) e ARG12 (75OPC+25CMV+0Np-CaCO3) após a) 7 e b) 28dias de cura.

Pelos difratogramas apresentadas na Figura 4.21., é possível observar mais picos atribuídos à fase de etringita nas idades inicias da hidratação (nos primeiros sete dias) em argamassas sem adição de Np-$CaCO_3$, indicados pelos picos em 2Θ = 21,4°; 2Θ = 23,3° e 2Θ = 26,1°. Essa observação corrobora com resultados de TSIVILIS *et al.***[10,18]**, LOLLINI *et al.***[20]** e VUK *et al.***[31]** em investigações realizados em argamassas com adição de carbonato mineral micrométrico (peneirada com diametros de 4, 8, 16, 32 e 56μm; a maioria das partículas foram registradas na faixa de 16-56 μm).

Pelos resultados de DRX das argamassas ARG9 (Figura 4.20), ARG11 e ARG12 (Figura 4.21.), a influência da etringita é evidenciada, observando-se mais picos atribuídos à fase de etringita nas argamassas sem adição de Np-$CaCO_3$. As argamassas (sem adição de Np-$CaCO_3$) obtiveram valores de resistência não favoráveis comparando-se as

composições semelhantes com adição de nanopartículas e a argamassa de referência ARG1 (livre de carbonato).

BONAVETTI *et al.***[74]** discutem que, se o calcário fino está presente (CMV), íons de carbonato são disponíveis no decorrer dos processos de hidratação. O carbonato desloca o sulfato presente na matriz cimentícia e a proporção de monosulfato (MS) diminui enquanto aumenta a proporção de monocarbonato (MC). O sulfato deslocado tipicamente combina com o monosulfato residual para formar etringita **[9,56-58]**.

Os íons de carbonato no sistema de argamassa pela adição de CMV e Np-$CaCO_3$ produz a transformação de MS a MC devido à estabilidade maior do último produto**[74]**. Esse comportamento não é detectado por análise de difração de raios X pelos resultados da literatura**[9,74-77]** nem nos resultados do presente trabalho. Entretanto, a presenca dos carboaluminatos é evidenciada comparando as curvas de TG/DTG na Figura 4.22. e na Figura 4.23, das argamassas com baixo e alta substituição de carbonato com a curva da ARG1 (livre de carbonato).

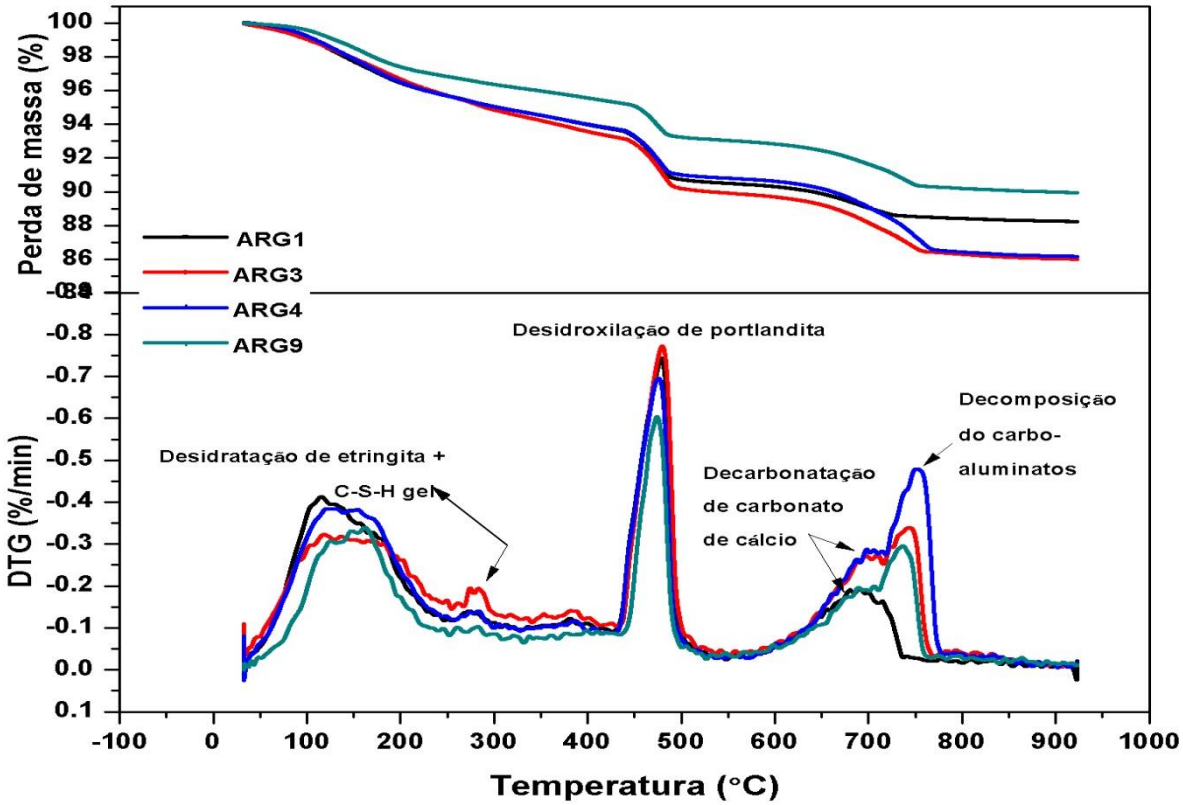


Figura 4.22. Curvas de TG e DTG das argamassas ARG1 (livre de carbonato), ARG3 (90OPC + 5CMV + 5Np-$CaCO_3$) e ARG4 (85OPC + 10CMV + 5Np-$CaCO_3$) e ARG9 (90OPC + 10CMV + 0Np-$CaCO_3$) após 28 dias de cura.

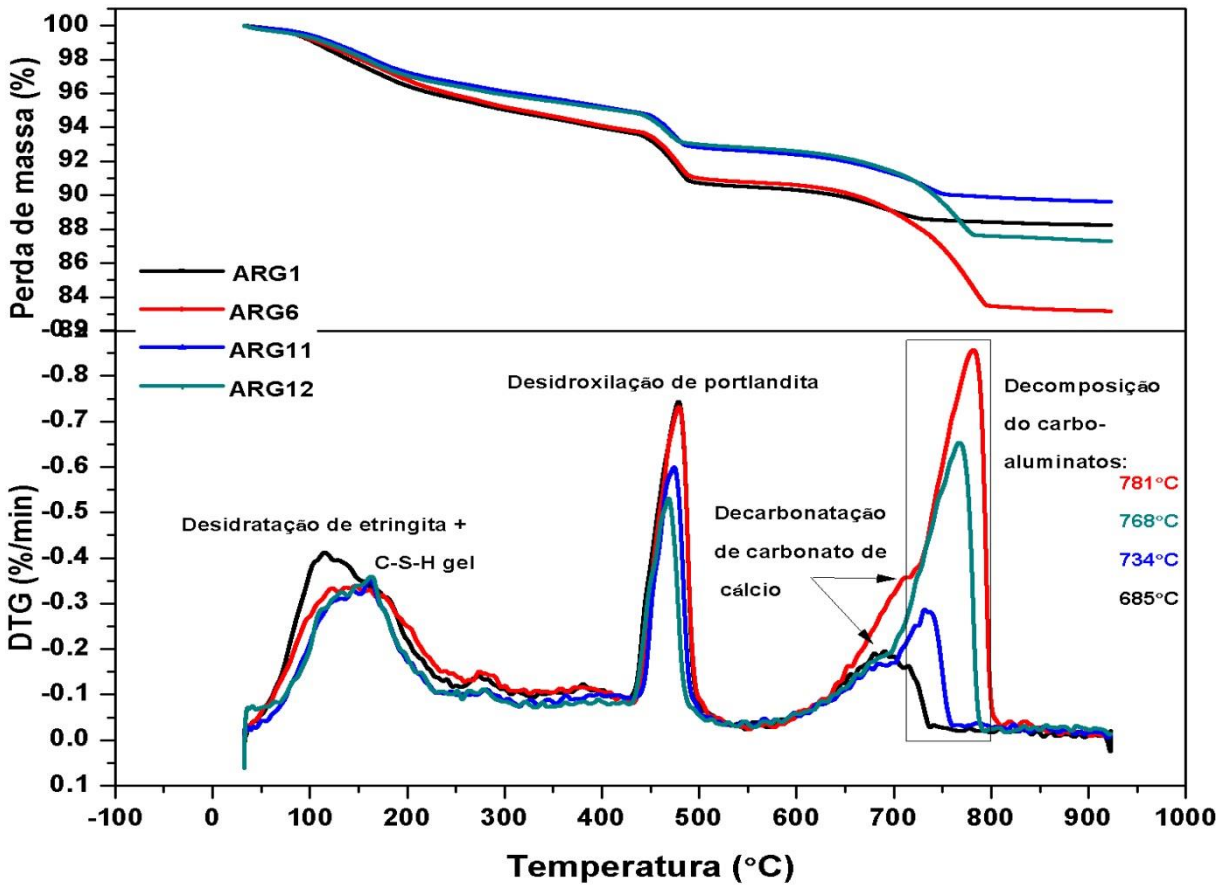


Figura 4.23. Curvas de TG e DTG das argamassas ARG1 (livre de carbonato), ARG11 (80OPC+20CMV+0Np-CaCO3), ARG6 (75OPC+20CMV+5Np-CaCO3) e ARG12 (75OPC+25CMV+0Np-CaCO3) após 28 dias de cura.

Pelos resultados de TG/DTG apresentados na Figura 4.22 e Figura 4.23, é possível observar um pequeno deslocamento no pico atribuído à decomposição de etringita e a desidratação de H_2O nas argamassas. Não há mudanças nos picos atribuídos à desidroxilação de portlandita. Porém, aos 600~850°C, a estrutura das argamassas com alto teor de carbonato demonstra curvas distinctas da ARG1.

Os picos atribuídos à decomposição de carbonato de cálcio na Figura 4.23. confirmam a hipotése da formação de carboaluminatos nas argamassas com adição de CMV e Np-$CaCO_3$, em particular, as nanopartículas. Na faixa de temperatura 750 – 860°C, a curva DTG dos compósitos apresenta uma forma distinta da argamassa de referência (ARG1-livre de carbonato). Este comportamento indica que o carbonato de cálcio decompõe de forma diferente quando 5% Np-$CaCO_3$ está incorporado na matriz cimentícia com teores variados de CMV.

Uma perda de massa pode ser observada por um ‘ombro’ definido (indicada pela seta) nas argamassas ARG1 e ARG3 (com 5% em massa de CMV e Np-$CaCO_3$). Esta característica não é destacada nas argamassas com teores maiores de 5% CMV + Np-$CaCO_3$, porém, é possível observar um deslocamento grande do pico entre ARG1 e as outrs argamassas.

Foi discutido na **seção 3.1**. que 5% de CMV a matriz cimentícia não contribui significativamente nas reações da hidratação, sendo que esse teor é pratica na produção de cimento. Portanto, a ARG3 pode ser considerada 95%OPC + 5%Np-$CaCO_3$, uma proposta afirmada pelo ombro formado em 816°C e o pico deslocado como as outras argamassas. Desta forma, os resultados de análise termogravimétrica (TG/DTG) nesta etapa podem servir como base da formação de carboaluminatos na matriz cimentícia, quando 5% em massa de Np-$CaCO_3$ e teores variados de CMV estão incorporados.

4.2.2. Avaliação da zona de transição interfacial (ITZ) e sua influência refletida pelas propriedades mecânicas, físicas e microestruturais das argamassas ARG1 (livre de carbonato), ARG2 (10% de carbonato), ARG4 (10%CMV + 5%Np-CaCO3) e ARG6 (20%CMV + 5%Np-CaCO3) após 7 e 28 dias de cura.

Na secão **5.2.1.**, foram discutidas as propriedades das argamassas com adição de micro/nano carbonato (ARG3 - ARG8) comparadas com argamassas comerciais (ARG1- livre de carbonato e ARG2- com 10% de carbonato), além de argamassas sem adição de nano carbonato (ARG9 - ARG14). Entre elas foram selecionadas duas amostras de argamassa que demonstraram as melhores propriedades de estudo após 28 dias de cura: as argamassas com adição de CMV e Np-$CaCO_3$ – ARG4 e ARG6 (de baixo e alto teor de CMV, respectivamente); e as duas argamassas comerciais – ARG1 e ARG2, nas quais foi analisada a zona de transição interfacial (ITZ) por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de fratura.

Os fatores que influenciam as propriedades físicas e mecânicas de pasta e argamassa de cimento são as mesmos. Os produtos são submetidos a ensaios de dureza, capacidade de carga e testes de absorção. No entanto, existe uma diferença nas considerações de argamassa na chamada zona de transição interfacial (ITZ). Esta região encontra-se na microestrutura onde a pasta de cimento está cerca a uma inclusão, normalmente agregado (grosso e/ou miúdo). A ITZ é considerada uma região de alta fragilidade na estrutura de argamassa; é relativamente porosa por ter cristais de hidróxido

de cálcio, o produto de hidratação de cimento que contribui pouco às propriedades mecânicas**[19,23,61]**. Portanto, a técnica principal para analisar essa região é a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

BENTUR e COHEN**[78]** demonstraram as características da ITZ na superfície de argamassa de cimento locada a 50µm e menor ao redor da superfície de partículas de areia. Estudos complementares**[23,78-81]** surgerem que as propriedades micro mecânicos na ITZ não são uniformes, mas variam gradualmente como uma função da distância da inclusão ao *bulk* da pasta de cimento. WONG *et al.***[82]** investigaram as características da ITZ em concreto de na mesma escala e discutiram as diferenças em relação à porosidade aparente na superfície da microestrutura. As imagens de microscopia eletrônica de varredura, na Figura 4.24., ilustram as tipologias da ITZ.

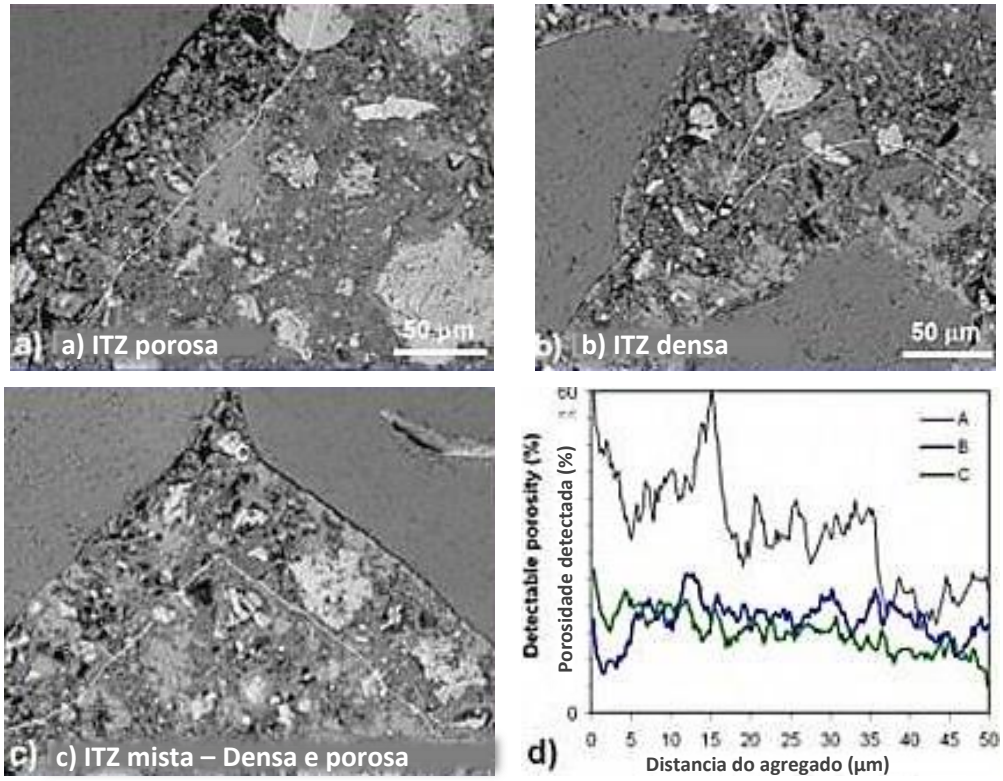


Figura 4.24. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) adaptado de WONG et al.[82]**, ilustrando tres características da zona interfacial de transição (ITZ) em concreto: a) porosa, b) densa, c) mistura de densa e porosa. A imagem d) representa a distribuição de porosidade dos tres tipos de ITZ, medida por análise de imagem.**

A aderência entre a pasta de cimento e o agregado inerte (neste caso a areia), indicados pelas superfícies nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, podem

estar vinculados ao grau de hidratação da pasta. Uma mistura de argamassa bem coesiva no estado fresco indica uma maior quantidade de produtos hidratados formados e uma densa matriz cimentícia. Este aspecto contribui para a interação entre a pasta de cimento e as partículas de areia durante o processo de endurecimento, promovendo uma estrutura de argamassa endurecida densa com menor permeabilidade.

A seguir estão apresentadas imagens das argamassas ARG1, ARG2, ARG4 e ARG6 após sete e 28 dias de hidratação. Note-se que as amostras foram preparadas sem polimento e as imagens ilustram superfícies de fratura, porém, algumas dessas podem ser resultados do rompimento dos corpos de prova para análise de compressão e da preparação de amostras. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das regiões ITZ na superfície de fratura da argamassa ARG1 e ARG2 após sete e 28 dias de cura estão mostradas na Figura 4.25.

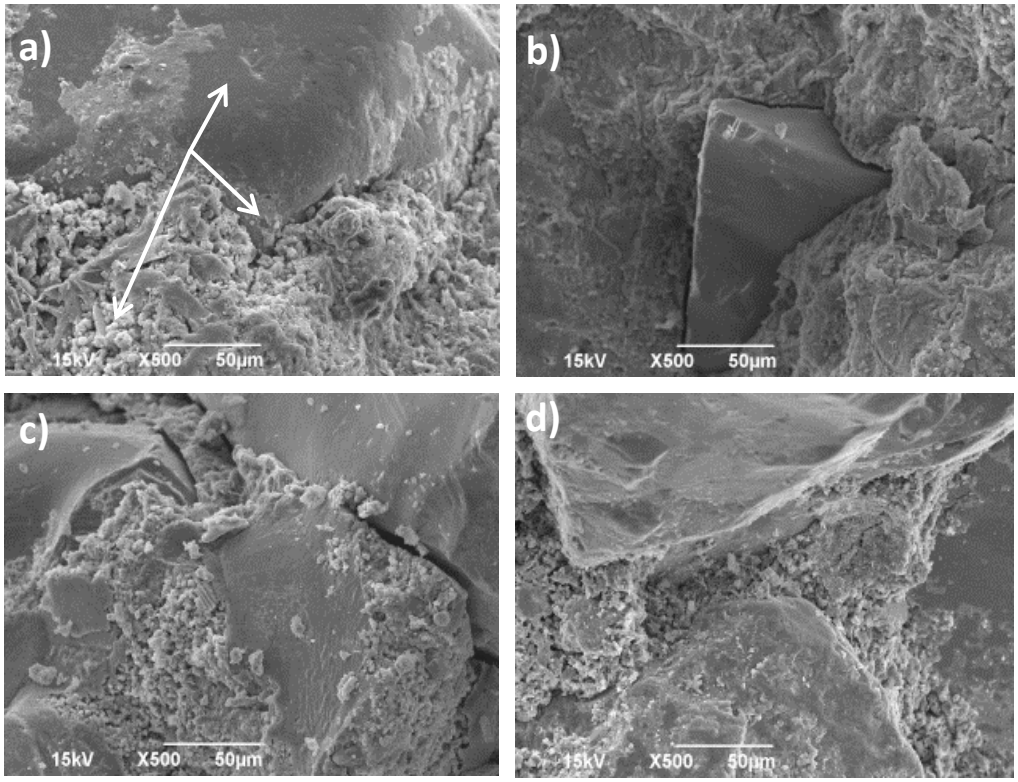


Figura 4.25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da argamassa ARG1 (livre de carbonato, comercial) após a) 7 e b) 28 dias de cura, aumento de 500X. Imagens da argamassa ARG2 (10% de carbonato, comercial) estão apresentadas após c) 7 e d) 28 dias de cura, aumento de 500X.

Pela imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da ARG1 rompida há sete dias – ilustrada na Figura 4.25. a), aumento de 500X –, é possível observar a

aderência entre uma pasta semi desenvolvido e a partícula de areia. Na fase final da cura, representada pela imagem da superfície da amostra após 28 dias, conforme a Figura 4.25. b), com aumento de 500X, a microestrutura da pasta tem uma aparência mais densa, indicada pelas regiões homogêneas ao redor da inclusão, com menos vazios na superfície observados, comparando com a imagem na Figura 4.25-a). É possível observar uma boa aderência entre a pasta e o agregado, considerando a espessura da fratura revelada na imagem.

Apesar de observar partículas soltas na imagem da superfície da ARG2 após sete dias, Figura 4.25. c), a característica da região de ITZ não muda de maneira considerável. Outra observação pode ser feita na mesma imagem, das regiões de ITZ indicadas pelas setas. A superfície da ARG2 ilustrada na Figura 4.25-d) indica uma melhor interação entre pasta e agregado, quando comparado ao ARG1. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das regiões ITZ na superfície de fratura da argamassa ARG4 e ARG6 após sete e 28 dias de cura estão mostradas na Figura 4.26.

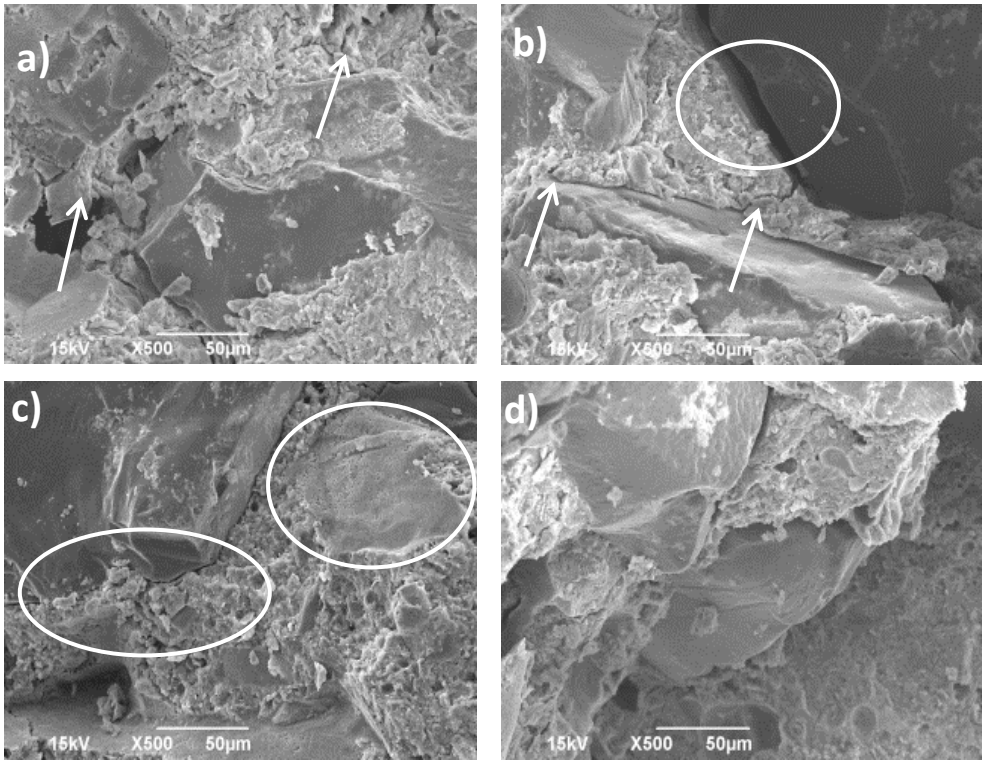


Figura 4.26. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da argamassa ARG4 (10%CMV + 5%Np-$CaCO_3$) após a) 7 e b) 28 dias de cura, aumento de 500X. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da argamassa ARG6 (20%CMV + 5%Np-$CaCO_3$) estão apresentadas após a) 7 e b) 28dias de cura, aumento de 500X.

Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura das argamassas ARG4 e ARG6 (Figura 4.26., com aumento de 500X), observa-se que a única diferença nas superfícies de fratura é a presença de micro fissuras (indicadas pelas setas na Figura 4.26. a) e b) na pasta de cimento após sete e 28 dias de cura. Esta característica foi refletida nas argamassas de estudo pelas propriedades físicas discutidas anteriormente.

BASHEER *et al.***[25]**, num estudo da interação de agregado (areia calcárea) e pasta de cimento Portland, discute que a densidade do *bulk* da pasta é menor na zona de transição interfacial do que as outras regiões na microestrutura, devido à reação química entre a pasta e o agregado pelo efeito de diluição do carbonato. Em outro estudo, TSIVILIS e BATIS**[41]** foi concluíram que a adição de calcário fino (<8µm) melhora a reatividade dos componentes no cimento e o uso total da potência hidráulica na matriz cimentícia. Isto resulta em regiões de ITZ homogêneos atribuídas à coesão entre pasta e agregado durante o processo de endurecimento.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura das argmassas ARG4 e ARG6 corroboram com as propriedades mecânicas e físicas discutido na seção **5.2.1**. Além disso, não foram observadas diferenças distintas entre a ARG4 e ARG6. Entretanto, as argamassas revelaram-se superfícies de microestrutura homogenea com melhor adherência entre o *bulk* da pasta de cimento e o agregado, quando comparada com a argamassa feita com cimento livre de carbonato (ARG1). Isto indica a viabilidade da alta substituição de CMV combinada com o 5% em massa de Np-$CaCO_3$.

4.3. Avaliação da durabilidade de argamassas com adição de micro/nano carbonato.

Nas seções **4.1** e **4.2**, foi discutida a aceleração da hidratação e o desenvolvimento das microestruturas de pastas e argamassas de cimento com baixo e alto teor de material carbonato: **Np-$CaCO_3$ (PSD: 50-100nm)** e **CMV (PSD: 1,6-40µm)**. Foi concluído que as partículas tinham influência significativa nos produtos de cimento (C-S-H, portlandita e etringita), indicados pelos resultados de desempenho mecânico e características da microestrutura.

Comparações feitas entre: argamassas comerciais livres de carbonato e com 10% de carbonato (ARG1 e ARG2 respetivamente); argamassas com adição de CMV e Np-$CaCO_3$ (ARG3 – ARG8); e argamassas feitas com apenas adição de CMV (ARG9 – ARG14), revelaram desempenho mecânico estatísticamente semelhante, o que indicou a

viabilidade das argamassas com substituição de OPC com micro/nano carbonato aos 28 dias de cura. Desta forma, o presente capítulo aborda a durabilidade das argamassas ARG1 – ARG8 (com adição de Np-$CaCO_3$) ao longo de 60 a 180 dias envelhecidos no ambiente controlado e em ambiente natural.

4.3.1. Avaliação do desempenho mecânico das argamassas ARG1 – ARG8 expostos em ambiente de laboratório e no litoral de Sergipe.

Os valores de resistência à compressão das argamassas de cimento ARG1 – ARG8, ensaiadas aos 60, 120 e 180 dias de envelhecimento no ambiente de laboratório e no litoral estão apresentados na Figura 4.27. Os resultados estão apresentados nos gráficos como média e desvio padrão. O valor de resistência à compressão, atingido pelas argamassas aos 28 dias de cura, está indicado no gráfico pelas linhas vermelhas.

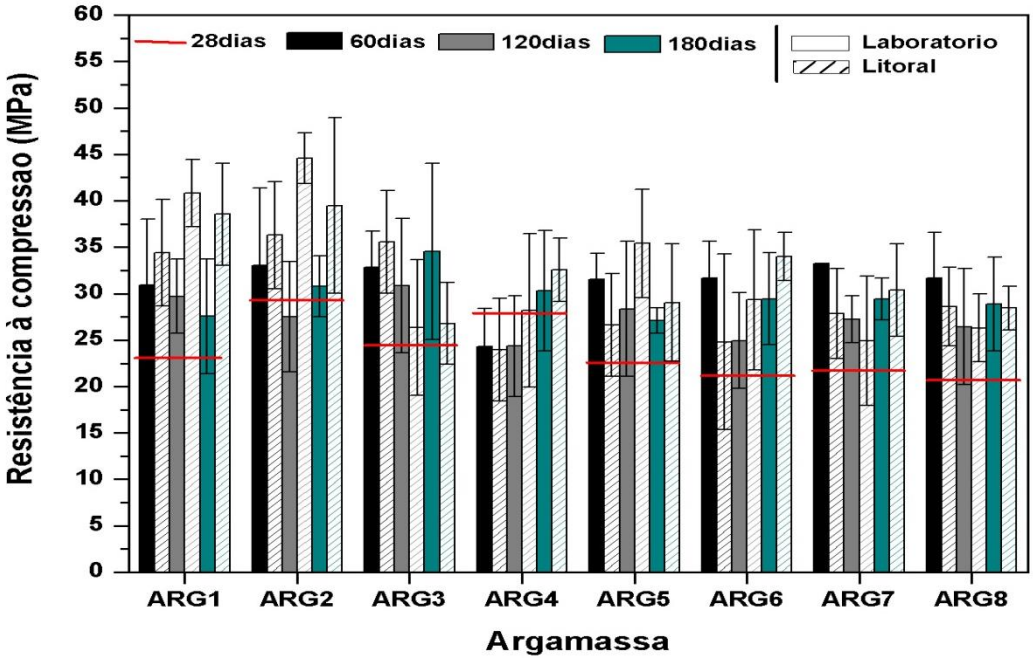


Figura 4.27. Valores de resistência das argamassas ARG1 – ARG8, expostos ao ambiente de laboratório (barras sólidas) e natural (barras tracejadas), ensaiados após de 60, 120 e 180dias. ARG1 (livre de carbonato, comercial); ARG2 (10%carbonato, comercial); ARG3 (5%CMV + 5% Np-$CaCO_3$); ARG4 (10%CMV + 5% Np-$CaCO_3$); ARG5 (15%CMV + 5% Np-$CaCO_3$); ARG6 (20%CMV + 5% Np-$CaCO_3$); ARG7 (25%CMV + 5% Np-$CaCO_3$) e ARG8 (30%CMV + 5% Np-$CaCO_3$). As setas indicam as argamassas de baixo e alto teor de substituição com carbonato que demonstraram melhor desempenho mecânico.

A análise de variância (ANOVA) dos valores de resistência à compressão foi realizada com 95% intervalo de confiança. Comparação das médias dos valores de resistência entre as amostras foi realizada pelo teste de Tukey e demonstrou três grupos homogêneos (*, ø e +), apresentados na Tabela 7. A Tabela mostra os resultados da análise nos dois ambientes (litoral e laboratório) às diferentes idades (60, 120 e 180 dias), a fim de identificar a influência das composições das argamassas na resistência à compressão, relativa às condições do ambiente.

Cada símbolo na Tabela 7 é representativo de um grupo homogêneo na condição indicada, obtido pela análise estatística. Um grupo homogêneo indica uma similaridade entre os valores de resistência à compressão apresentados na Figura 4.27.

Tabela 7. Grupos homogêneos (*, ø e +), das argamassas testados aos 60, 120 e 180 dias em ambiente de laboratório e ambiente natural. Cada símbolo é representativo dum grupo homogêneo na condição indicada. Note-se que os dados na tabela estão apresentadas para cada condição, análisado de forma independente à outra.

Grupos Homogêneos									
Condição		ARG1	ARG2	ARG3	ARG4	ARG5	ARG6	ARG7	ARG8
60	Lítoral	*	*	*	*	*	*	*	*
	Laboratório	ø	ø	ø	* ø	* ø	* ø	*	ø
120	Lítoral	ø +	+	*	* ø	* ø +	* ø	*	*
	Laboratório	*	*	*	*	*	*	*	*
180	Lítoral	* ø	ø	*	* ø	* ø	* ø	* ø	* ø
	Laboratório	*	*	*	*	*	*	*	*

Esses resultados apresentam uma melhoria no desempenho mecânico de argamassas feitas com alto teor de carbonato comparado com a literatura. TEMIZ e KANTARCI**[83]** investigaram após sete, 28 e 90 dias em ambiente de laboratório de 21±1°C, a resistência à compressão de argamassas com adição de calcário (LS) e 3,5% de gesso (G) em massa, a fim de regularizar o processo da hidratação. O estudo de TEMIZ demonstrou que a resistência mínima foi atingida pela amostra de composição – 61,5OPC + 35%LC + 3,5G – após 28 e 90 dias, com valores inferiores da argamassa de cimento puro. Os autores concluíram que a presença de partículas de cimento não hidratadas, resultou em baixos valores de resistência ao decorrer o envelhecimento (13,6Mpa e 15,3Mpa menos que a referência após de 28 e 90 dias, respectivamente), quando um alto teor de calcário foi incorporado na composição de argamassa. Esse comportamento é diferente dos resultados obtidos em laboratório no presente trabalho,

uma vez que as amostras foram envelhecidas ao ar (64% de umidade relativa). No entanto, são compatíveis com os resultados observados em ambiente externo (litoral).

As argamassas envelhecidas no litoral mostraram um acréscimo de resistência ao longo das idades de exposição. Pode ser argumentado que na mudança entre 60 e 120 dias é que as partículas não hidratadas do cimento convertem-se em fases hidratadas, ao longo do ciclo hidrológico, favorecendo ao aumento da resistência mecânica.

Comparando as argamassas envelhecidas no litoral, foi observado que as médias dos valores de resistência à compressão obtidos revelaram apenas um grupo homogêneo (*) entre a ARG1 - ARG8 após 60 dias de exposição, Tabela 7. As argamassas com adições de CMV e Np-$CaCO_3$ (ARG3 - ARG8) demonstram comportamento mecânico estatisticamente semelhante à referência ARG1- livre de carbonato e à referência ARG2- 10% de carbonato, apesar da substituição de cimento Portland. Portanto, nas amostras com altos ou baixos teores de carbonatos foi possível obter valores de resistência à compressão, comparáveis com cimentos comerciais.

No estudo de SIAD *et al.***[60]**, as propriedades de argamassas com adição de calcário e cinzas volantes mostraram altos valores de resistência nas idades iniciais, e diminuiram aos 90 dias ensaiados, quando comparados com amostras de argamassa feitas com cimento puro e apenas adição de cinza volantes. Diferentemente desse comportamento, a análise estatística indicou que o comportamento mecânico das amostras ARG1 – ARG8, presentes trabalho, são estatísticamente semelhantes ($p > 0,05$) no ambiente controlado (laboratório) aos 120 e 180 dias, indicado por apenas um grupo homogêneo (*). Ao comparar os resultados obtidos no presente trabalho com a literatura, observa-se uma melhoria nas propriedades mecânicas de argamassas feitas com substituíção de micro/nano carbonato, mesmo em teores altos e particularmente relevantes na presença das nanopartículas.

A resistência pode ser relacionada às propiedades físicas das argamassas, como a porosidade. A ANOVA dos valores de resistência à compressão foi realizada com 95% intervalo de confiança. A comparação das médias dos valores de resistência entre as amostras foi realizada pelo teste de Tukey e demonstrou apenas um grupo homogêneo. A manutenção de uma estrutura menos porosa também promove uma menor carbonatação ao longo do tempo, impedindo a degradação da argamassa devido aos componentes do meio ambiente. No caso dos concretos, pode se refletir em uma maior proteção a armadura.

TSIVILIS**[10]** discute uma diminuição na porcentagem da porosidade total de amostras de argamassa com variados teores de calcário, testados a 90 dias. Como observado na Figura 4.28., argamassas livres de carbonato (0% substituição –eixo X) do presente estudo indicam comportamento diferenciado às idades ensaiadas. Os valores são comparáveis aos das argamassas com adição de CMV e Np-$CaCO_3$. As amostras de TSIVILIS demonstraram um aumento na porosidade entre as amostras com substituição entre 10 - 35% por carbonato.

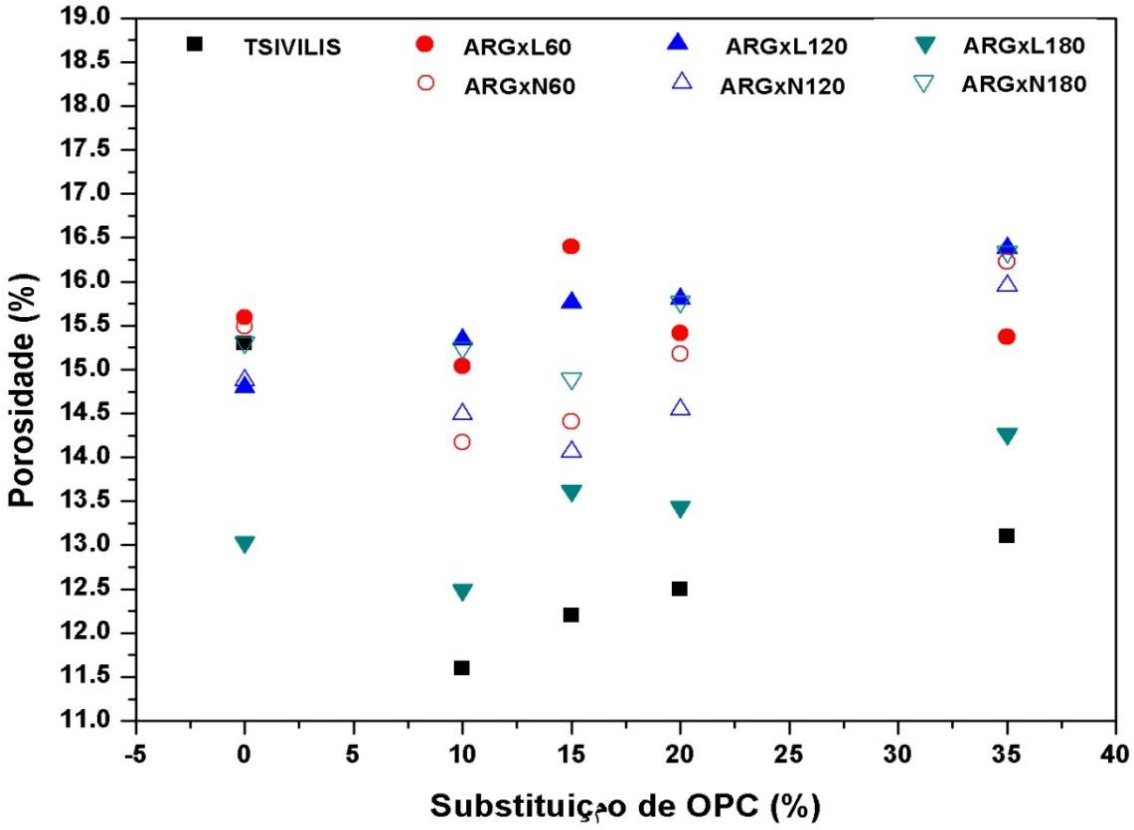


Figura 4.28. Comparação dos valores de porosidade obtidos pelas argamassas feitas com cimento calcário investigado por TSIVILIS[10] com argamassas preparadas no presente trabalho com adição de CMV e Np-$CaCO_3$ (ARGx) ensaiados aos idades indicadas pela legenda (60, 120 e 180 dias). Os dados apresentados na figura estão relacionado com o porcento de substituição de cimento Portland na composição de cimento utilizado na preparação das amostras de argamassa.
10% – ARG3 (5%CMV + 5% Np-$CaCO_3$); 15% – ARG4 (10%CMV + 5% Np-$CaCO_3$); 20% – ARG5 (15%CMV + 5% Np-$CaCO_3$); e 35% – ARG8 (30%CMV + 5% Np-$CaCO_3$). Os símbolos sólidos representam amostras envelhecidas em ambiente de laboratório (ARGXL), e os vazios representam as amostras envelhecidos ao natural (ARGxN).

A influência da distribuição de tamanho de partículas utilizada no presente trabalho é evidenciada pela comparação dos resultados de TSIVILIS na Figura 4.28. As argamassas com 0% e 10% de substituição de OPC, nas duas condições de ambiente, demostram uma diferença significativamente menor entre os valores de porosidade (~0,3 – 0,5%). No entanto, uma diferença de ~4% é observada pelo estudo de TSIVILIS.

Este comportamento não corrobora com a literatura, indicando a influência positiva da adição de Np-$CaCO_3$ nas argamassas ARG3 - ARG8, na durabilidade em ambiente controlado de laboratório e ao natural. Apesar das amostras no presente trabalho obterem-se valores menores das argamassas de referência ARG1 e ARG2, além da alta variabilidade em todos os valores (ARG1 – ARG8), o efeito positivo das adições de micro/nano carbonato está verificado pelos valores competitivos obtidos dos 60 a 180 dias em ambas as condições de ambiente.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência do tamanho de partícula de $CaCO_3$ nas propriedades microestruturais e na durabilidade de argamassas obtidas a partir da substituição de cimento Portland por carbonatos micro e manométricos. A seguir estão apresentadas algumas das conclusões:

1. Avaliação da influência de micro/nano $CaCO_3$ na hidratação de pastas de cimento;

- Para todas as composições, foram identificadas por DRX, as fases típicas resultantes das reações de hidratação dos cimentos: C-S-H, portlandita e etringita, sendo que a presença da CMV e/ou Np-$CaCO_3$ não inibe a formação dos produtos da hidratação nas primeiras idades.

<u>Pastas sem adição de CMV;</u>

- microestrutura predominante com morfologias de C-S-H. Não foram evidentes as morfologias características de portlandita e etringita;
- as nanopartículas (Np-$CaCO_3$) promovem a formação de uma morfologia de C-S-H fibrilar e formas atípicas caracterizadas por flores e ouriços do mar;
- a incorporação de apenas Np-$CaCO_3$, com baixo e alto teor, apresenta uma baixa capacidade de carga pelos resultados de microdureza (< 50gf).

<u>Pastas com adição de alto teor (18,75%) de Np-$CaCO_3$ e teor baixo de CMV (6,25%);</u>

- enquanto foram observadas as morfologias de todos os produtos da hidratação, a morfologia de C-S-H fibrilar (fibras longas em particular) e formas caracterizadas por ouriços do mar predominam na microestrutura;
- devido ao alto teor de Np-$CaCO_3$ na composição, as pastas obtiveram baixos valores de microdureza comparados com as referências, entretanto, uma maior capacidade de carga foi indicada (100gf).

Pastas com adição de baixo teor (5%, 6,25% e 12,5%) de Np-$CaCO_3$ e teor variado (5%, 12,5% e 18,75%) de CMV;

- a microestrutura revelou caracteristicas de entrelaçamento das morfologias dos produtos da hidratação semelhantes e melhor do que nas pastas de referências;

- devido à hidratação acelerada das pastas com adição de carbonato, morfologias de etringita na forma de agulhas bem definidas foram observadas na microestrutura nas idades inicias de hidratação;

- pelos resultados do teste de microdureza, foi indicada propriedade mecânica comparavél com as pastas de referência, obtida de uma carga de 100gf.

2. Avaliar o desempenho mecânico de argamassa de cimento contendo micro/nano carbonato.

- As argamassas com substituição de cimento Portland de 10-35% em massa com CMV e/ou Np-$CaCO_3$ obtiveram valores de resistência à compressão aceitáveis pela norma de resistência mecânica em argmassa de cimento após sete e 28 dias de cura (ASTM C109**[64]**),

- A análise estatística de variância feita por (ANOVA) e o teste Tukey dos valores de resistência à compressão e porosidade das argamassas de referência, com adição de CMV e de Np-$CaCO_3$ com CMV, revelou apenas um grupo homogêneo. Isto indica a viabilidade da substituição de cimento Portland em 10-35% em massa de micro/nano carbonato;

- 5% de Np-$CaCO_3$ em massa na composição de argamassa resultaram em menor variabilidade nos erros estatísticos obtidos pelos valores de resistência e porosidade comparados com composições semelhantes sem Np-$CaCO_3$. Isso indica estabilidade na estrutura de argamass com adição de 5% nanocarbonato, atribuído à coesividade entre os componentes do estado fresco a endurecido.

3. **Avaliar a durabilidade de argamassas por ensaios em ambiente de laboratório e natural na cidade de Aracaju.**

O estudo de durabilidade indica a viabilidade do uso de argamassas com substituição de 5-30% de CMV com 5%Np$CaCO_3$, quando comparadas com as argamassas de referência:

- Os resultados de resistência à compressão e porosidade das argamassas ARG3 – ARG8 (com adição de CMV e 5%Np-$CaCO_3$), ensaiados ao longo do processo de envelhecimento (1-180 dias), confirmam a estabilidade das argamassas, observada pelo estudo de resistência mecânica durante o processo de cura;
- As amostras expostas no litoral de Sergipe demonstraram um desempenho mecânico estavél e uniforme, mesmo em condições climáticas variáveis. Este comportamento não corrobora com a literatura; no caso de argamassa feita com adição de carbonato em ambiente aggressivo (sol, ar salino, ciclos de chuva), o desempenho mecânico reduz ao longo do tempo.

Como conclusão final do trabalho, os resultados da hidratação de pasta de cimento e do desempenho mecânico e a durabilidade de argamassa feita com adições de micro/nano carbonato indicam a utilização dos compósitos para material de construção, sendo que o teor de nanopartículas de carbonato de cálcio deve ser controlado. A viabilidade de argamassas feitas com alta substituição de calcário micrométrico e baixo teor de nanocarbonato é confirmada no estudo. No entanto, um estudo mais profundo é necessário. Corpos de prova já estão em exposição em ambiente natural para avaliar a durabilidade em tempos equivalentes a 2, 3 anos.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Avaliar o desempenho ao longo prazo na condição de ambiente natural (litoral e região de montanha) com diferentes razões água/aglutinante. Os ensaios de durabilidade serão também realizadas na ilha do Caribe da Mancomunidade de Dominica,W.I. para efeito de comparação com amostras expostas no Brasil.

2. Estudar as propriedades mecânicas de pastas de cimento com teor variado de calcário mineral e nanopartículas de carbonato de cálcio (PSD: 50-100nm).

3. Investigar a porosidade de argamassas feitas com substituição de micro/nano carbonato utilizando métodos não destrutivos.

4. Estudar a morfologia de C-S-H em pastas de cimento com alto teor de nanopartículas de carbonato de cálcio (PSD: 50-100nm) em condições variadas de temperatura e cura.

5. Investigar a aplicação de argamassa feita com alto teor de nanopartículas de carbonato de cálcio (PSD: 50-100nm) como material de revestimento e isolação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GHOSH, S.N., *Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing.* 2nd ed. Tech Books International, New Dehli, India, Jan 2003.

[2] https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/1565347/000119312513159012/d463062df1.htm. Acessado em 11/2015.

[3] JUENGER, M.C.G., WINNEFELD, F., PROVIS, J.L. *et al.* "Advances in alternative cimentitious binders", *Cement and Concrete Research* v. 41, n. 12, pp. 1232-1243, Dec. 2011.

[4] GÜNEYISI, E., GESOĞLU, M., *et al*. "9 – Performance of self-compacting concrete (SCC) with high-volume supplementary cementitious materials (SCMs)", *Eco-Efficient Concrete* A volume in Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, pp. 198-217, 2013.

[5] SHI, C., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement", *Cement and Concrete Research* v. 41, n. 7, pp. 750-763, Jul. 2011.

[6] FELEKOGLU, B., TOSUN, K., BARADAN, B., *et al*. "The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars", *Cement and Concrete Research* v. 36, n. 9, pp. 1719-1726, Sept. 2006.

[7] SCRIVENER, K.L., KIRKPATRICK, R. "Innovation in use and research on cementitious material", *Cement and Concrete Research* v. 38, n.2, pp. 128-136, 2008.

[8] RAMEZANIANPOUR, A. M., ESMAEILI, KH., *et al.* "Influence of initial steam curing and different types of mineral additives on mechanical and durability properties of self-compacting concrete", *Construction and Building Materials* v. 73, pp. 187–194, Dec. 2014.

[9] NICHOLAS, B. *Understanding Cement: An introduction to Cement Production, Cement Hydration and Deleterious Processes in Concrete*. United Kingdom. WHD Microanalysis Consultants Ltd, 2009.

[10] TSIVILIS, S., BATIS, G., CHANIOTAKIS, E., *et al*. "Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar", *Cement and Concrete Research* v. 30, n. 10, pp. 1679-1683, Oct. 2000.

[11] VOGLIS, N., KAKALI, G., CHANIOTAKIS, E., *et al*. "Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements", *Cement and Concrete* Composites v. 27, n. 2, pp. 191-196, Feb. 2005.

[12] http://revisionworld.com/gcse-revision/chemistry/earth/useful-products-earth/useful-products-rocks. Acessado em 07/15.

[13] http://qjegh.lyellcollection.org/content/35/3/257.abstract. Acessado em 07/15.

[14] EUROPEAN COMMITTEE OF STANDARDIZATION (CEN), 2001, EN 197-1: Cement: Composition, Specifications and Conformity Criteria.

[15] Geologia e Recursos Minerais do Estado de Sergipe - CODISE/CPRM, 1998

[16] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM), 2008, ASTM C119: Terminology related to Natural Rocks used in Construction.

[17] DAMTOFT, J.S, LUKASIK, J., HERFORT, D., *et al*. "Sustainable development and climate change initiatives", *Cement and Concrete Research* v. 38, n. 2, pp. 115-127, Feb. 2008.

[18] TSIVILIS, S., CHANIOTAKIS, E., BATIS, G., *et al*. "The effect of clinker and limestone quality on the gas permeability, water absorption and pore structure of limestone cement concrete", *Cement and Concrete Composites* v. 21, n. 2, pp. 139-146, Apr. 1999.

[19] BARON, J., DOUVRE, C. "Technical and economic aspects of the use of limestone filler additions in cement", *World Cement* v. 18, n. 3, pp. 100-104, 1987.

[20] LOLLINI, F., REDAELLI, E., BERTOLINI, L. "Effects of Portland cement replacement with limestone on the properties of hardened concrete", *Cement and Concrete Composites* v. 46, pp. 32-40, Feb. 2014.

[21] KENAI, S., SOBOYEJO, W., SOBOYEJO, A. "Some engineering properties of limestone concrete", *Materials and Manufacturing Processes* v. 19, n. 5, pp. 949-961, 2004.

[22] LEE, S.T., HOOTON, R.D., JUNG, H., *et al*. "Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature", *Cement and Concrete Research* v. 38, n. 1, pp. 68-76, Jan. 2008.

[23] YE, G., LIU, X., DE SCHUTTER, G., *et al*. "Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes", *Cement & Concrete Composites* v. 29, n. 2, pp. 94-102, Feb. 2007.

[24] SATO, T., BEAUDOIN, J.J. "Effect of nano-$CaCO_3$ on hydration of cement containing supplementary cementitious materials", *Advances in Cement Research* v. 23, n. 1, pp. 1-29, Out. 2010.

[25] BASHEER, L., BASHEER, P.A.M, LONG, A.E. "Influence of coarse aggregate on the permeability, durability and the microstructure characteristics of ordinary Portland cement concrete", *Construction and Building Materials* v. 19, n. 9, pp. 682-690, Nov. 2005.

[26] LEE, H. C., SIEW, K., GIMBUN, J., *et al*. "Synthesis and characterisation of cement clinker-supported nickel catalyst for glicerol dry reforming", *Chemical Engineering Journal* v. 255, pp. 245-256, Jun. 2014.

[27] TANURDJAJA, S., TALLON, C., SCALES, P.J., *et al.* "Influence of dispersant size on rheology of non-aqueous ceramic particle suspensions", *Advance PowderTechnology* v. 22, pp. 476-481, 2011.

[28] DONATELLO, S., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. "Durability of very high volume fly ash cement pastes and mortars in aggressive solutions", *Cement and Concrete Composites* v.38, pp. 12-20, Apr. 2013.

[29] SKIBSTED, J., HALL, C. "Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale", *Cement and Concrete Research* v. 38, n.2, pp. 205-225, Feb. 2008.

[30] FELEKOĞLU, B. “Effects of PSD and surface morphology of micro-aggregates on admixture requirement and mechanical performance of micro-concrete”, *Cement & Concrete Composites* v. 29, n. 6, pp. 481–489, Jul. 2007.

[31] VUK, T., TINTA, V., GABROVSEK, R., *et al*. “The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement”, *Cement and Concrete Research* v. 31, n.1, pp. 135-139, Jan. 2001.

[32] MANTELLATO, S., PALACIOS, M., FLATT, R. J. “Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements”, *Cement and Concrete Research*, v. 67, pp. 286-291, Jan. 2015.

[33] ODLER, I. “The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials”, *Cement and Concrete Research* v. 33, n. 12, pp. 2049–2056, Dec. 2003.

[34] ZHANG, T., YU, Q., WEI, J., ZHANG, P. “A new gap-graded particle size distribution and resulting consequences on properties of blended cement”, *Cement & Concrete Composites* v. 33, n. 5, pp. 543–550, May 2011.

[35] CHEN, J.J., KWAN, A.K.H. “Superfine cement for improving packing density, rheology and strength of cement paste”, *Cement & Concrete Composites* v. 34, n. 1, pp. 1–10, Jan. 2012.

[36] ARCOS, J.C., *et al*. “The usage of ultra-fine cement as an admixture to increase the compressive strength of Portland cement mortars”, *Construction and Building Materials* v 42, pp. 152-160, Feb. 2013.

[37] KNOP, Y., PELED, A., COHEN, R. “Influences of limestone particle size distributions and contents on blended cement properties”, *Construction and Building Materials* v. 71, pp. 26–34, Nov. 2014.

[38] http://www.petroleumonline.com/modules/m005/hl_005_009.asp. Acessado em 05/15.

[39] SENFF, L., LABRINCHA, J.A., FERREIRA, V.M, *et al*. “Effect of Nano-silica on rheology of fresh properties of cement pastes and mortars”, *Construction and Building Materials* v. 23, n. 7, pp. 2487-2491, Jul. 2009.

[40] SUGRANEZ, R., *et al*. “Controlling microstructure in cement based mortars by adjusting the particle size distribution of the raw materials”, *Construction and Building Materials* v. 41, pp. 139-145, Jan. 2013.

[41] TSVILIS *et al*. “An analysis of the properties of Portland Limestone cements and concrete”, *Cement and Concrete composites* v. 24, pp. 371-378, 2002.

[42] SAJEDI, F., RAZAK, H., A. “Effects of curing regimes and cement fineness on the compressive strength of ordinary Portland cement mortars”, *Construction and Building Materials* v. 25, n. 4, pp. 2036–2045, Apr. 2011.

[43] KNOP, Y., PELED, A. “Packing density modeling of blended cement with limestone having different particle sizes”, *Construction and Building Materials* v.102, n. 1, pp. 44–50, Jan. 2016.

[44] PACHECO-TORGAL, F., JALALI, S. “Nanotechnology: advantages and drawbacks in the field of construction and building materials”, *Construction and Building Materials* v. 25, n. 2, pp. 582-590, Feb. 2011.

[45] IRASSAR, E.F., VIOLINI, D., RAHHAL, V.F., *et al.* "Influence of limestone content, gypsum content and fineness on early age properties of Portland limestone cement produced by inter-grinding", *Cement and Concrete Composites* v. 33, n. 2, pp. 192-200, Feb. 2011.

[46] SANCHEZ, F., SOBOLEV, K. "Nanotechnology in concrete – A review", *Construction and Building Materials* v. 24, n. 11, pp. 2060-2071, Nov. 2010.

[47] BRANKOVÍC, Z., BRANKOVÍC, G., JOVALEKIC, C., *et al*. "Mechanochemical synthesis of PZT powders", *Material Science and Engineering A* v. 345, n. 1-2, pp. 243-248, Mar. 2003.

[48] STENGER, F., MENDE, S., SCHWEDES J., *et al*. "Nanomilling in stirred media mills", *Chemical Engineering Science* v. 60, n. 16, pp. 4557-4565, Mai. 2005.

[49] DE OLIVEIRA, R., STUDART, I., PILEGGI, A., *et al*. *Dispersão e Empacotamento de Partículas. Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*. 1 ^{o} ed. Brasil, Fazendo Arte, 2009.

[50] SANCHEZ, F., ZHANG, L., INCE, C. "Multi-scale performance and durability of carbon nanofiber/cement composites. In: Nanotechnology in concrete: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction), pp. 345-350, Prague- Czech Republic, 2006.

[51] http://www.jcd.org.in/article.asp?issn=09720707;year=2014;volume=17;issue=1;spage=13;epage=17;aulast=Saghiri. Acessado em 07/15.

[52] KIRBY, D.M., BIERNACKI, J.J. "The effect of water-to-cement ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate cements: Testing the two-step hydration hypothesis", *Cement and Concrete Research* v. 42, pp. 1147-1156, Aug. 2012.

[53] SCRIVENER, K. L., JUILLAND, P., MONTEIRO, P. J.M. "Advances in understanding hydration of Portland cement", *Cement and Concrete Research* v. 78, part A, pp. 38–56, Dec. 2015.

[54] TANURDJAJA, S., TALLON, C., SCALES, P.J., *et al*. "Influence of dispersant size on rheology of non-aqueous ceramic particle suspensions", *Advance Powder Technology* v. 22, n. 4, pp. 476-481, Jul. 2011.

[55] YAHIA, A., TANIMURA, M., SHIMOYAMA, Y. "Rheological properties of highly flowable mortar containing limestone filler-effect of powder content and W/C ratio", *Cement and Concrete Research* v. 35, n. 3, pp. 532-539, Mar. 2005.

[56] FRANUS, W., PANEK, R., WDOWIN, M. "SEM investigation of microstructures in hydration products of Portland cement", *The American Ceramic Society*, v. 1-3, pp. 59-72, Nov. 2001.

[57] DIAMOND, S. "The Microstructure of cement paste in concrete", *8th International Congress on the Chemistry of Cement*, V. 3, pp.113-121, Rio de Janeiro, Brazil, 1986.

[58] STUTZMAN, P.E. "Scanning Electron Microscopy in Concrete Petrography", *The American Ceramic Society,* pp. 59-72, Nov. 2000.

[59] RAHMAN, M.M., BASSUONI M.T. "Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation", *Construction and Building Materials* v. 73, pp. 652– 662, Dec. 2014.

[60] SIAD *et al*. “Influence of limestone powder on mechanical, physical and self-healing behavior of Engineered Cementitious Composites”, *Construction and Building Materials* v. 99, pp. 1-10, Sept. 2015.

[61] RAMEZANIANPOUR, A.M, HOOTON, R.D. “A study on hydration, compressive strength and porosity of Portland-limestone cement mixes containing SCMs”, *Cement & Concrete Composites* v. 51, pp. 1-13, Aug. 2014.

[62] JCPDS-ICCD (PDF): Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data (Powder Diffraction Files).

[63] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM), 2005, ASTM C305: Standard Specification for Mortar Cement.

[64] _____, 2013, ASTM C109: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens).

[65] _____, 2013, ASTM C642: Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete.

[66] http://www.sinda.crn2.inpe.br/PCD/SITE/novo/site/historico/passo2.php, coleta dos dados entre 01 de fevereiro de 2015 até 30 de novembro de 2015.

[67] YLMÉN, R. “Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques”, *Cement and Concrete Research* v. 39, pp. 433-439, Jan. 2009.

[68] http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph5_4_2.html. Acessado em 07/15.

[69] MADRAS, G., MCCOY, B.J. “Transition from nucleation and growth to Ostwald ripening”, *Chemical Engineering Science* v. 57, pp. 3809-3818, Jun. 2002.

[70] RICHARDSON, I.G. “The nature of C-S-H in hardened cements”, *Cement and Concrete Research* v. 29, pp. 1131-1147, Jul. 1999.

[71] LEE, D. “Leachability of Pb-doped solidified waste forms using Portland cement and calcite: III. Insight of leaching mechanism”, *Environmental Engineering* v. 9, pp. 175-183, 2004.

[72] IPAVEC, A., GABROVOSEK, R., VUK, T., *et al*. “Carboaluminate phase formation during the hydration of calcite-containing Portland cement”, *Journal of the American Ceramic Society* v. 94, pp. 1238-1242, Apr. 2011.

[73] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM), 2005, ASTM C39: Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens.

[74] BONAVETTI, V.L, RAHHAL, V.F., IRASSAR, E.F. “Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements”, *Cement and Concrete Composites* v. 31, pp. 853-859, Feb. 2001.

[75] MONTEAGUDO, S.M., *et al*. “The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential termal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases”, *Thermochimica Acta* v. 592, pp. 37-51, Aug. 2014.

[76] KAKALI, G., TSIVILIS, S., AGGELI, E., BATI, M. “Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of $CaCO_3$”, *Cement and concrete Research* v. 30, pp. 1073-1077, 2000.

[77] VERNET, C., NOWORTYA, G. “Mechanisms of limestone reactions in the system (C3A – $CaSO_4.H_2O$ – CH – $CaCO_3$ – H): Competition between calcium monocarbo– and monosulfo– aluminate hydrates formation”, In: *9th International Congress on the Chemistry of Cement,* v. 4, pp. 430-436, 1992.

[78] BENTUR, A., COHEN, M.D. “Use of Silica Fume in Concrete”, *The American Ceramic Society,* v.70, pp.738-743, 1987

[79] LI, Y., *et al*. “A study on the relationship between porosity of the cement paste with mineral additives and compressive strength of mortar based on this paste”, *Cement and Concrete Research* v. 36, pp. 1740-1743, 2006.

[80] ZHANG, Y., CHEN, W. *Strength and Durability of Concrete: Effects of Cement Paste-Aggregate Interfaces- Part I, Theoretical Study on Influence of Interfacial Transition Zone on Properties of Concrete Materials*, Indiana Department of Transportation. In: Final Report, FHWA/IN/JTRP-97/4-01, Aug. 1998.

[81] CHEN, X., SHENGXING, W., ZHOU, J. “Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar”, *Construction and Building Materials* v. 40, pp. 869-874, Dec. 2013.

[82] WONG, *et al*. “Influence of the interfacial transition zone and microcracking on the diffusivity, permeability and sorptivity of cement-based materials after drying”, *Magazine of Concrete Research* v. 61, pp. 571-589, 2009.

[83] TEMIZ, H., KANTARCI, F. “Investigation of durability of CEM II B-M mortars and concrete with limestone power, calcite power and fly ash”, *Construction and Building Materials*, v. 15, 2014.