

Effects of replacement of binder content on bond strength of mortars

Efeito do teor de substituição do ligante na aderência de argamassas

E. B. C. COSTA^a
elianecosta@utfpr.edu.br

B. L. DAMINELI^b
bruno.damineli@lme.pcc.usp.br

V. B. FREITAS^c
veronicafreitasb@gmail.com

V. M. JOHN^b
vmjohn@lme.pcc.usp.br

Abstract

The reduction of binder content in cementitious systems is an effective way to mitigate environmental impacts without increasing costs. The main purpose of this study is to evaluate the effect of content binder on bond strength of mortar-brick interface. For thus, it was studied mortars produced with two limestone fines with different particle size distribution. The limestone fines were added at rates of 0% to 60% at increments of 15% as partial volume replacement of binder. Mortars were prepared in proportion of 1:3 (binder + limestone: sand) in volume. The water content was kept constant and equal to 18% in relation to total weight of solids. The mechanical property of mortars was evaluated by tensile strength and the performance of interface by bond strength tests at 14 days. Results indicate that is possible make mortars with 45% less than binder without reducing bond strength. Thus, the use of appropriate particles of limestone can produce more environmentally friendly concrete and rendering mortars by reducing its binder factor without affecting its performance.

Keywords: limestone; binder content; bond strength; mortars.

Resumo

A redução do teor de ligante em produtos cimentícios é uma forma eficiente de mitigar os impactos ambientais sem aumentar os custos. O objetivo deste trabalho é estudar efeito do teor de ligante na resistência de aderência da interface argamassa-substrato. Para tanto, foram empregadas argamassas produzidas em laboratório com dois finos calcários com distribuições granulométricas diferentes. Os finos calcários foram adicionados em teores de 0% a 60% em taxas de incrementos de 15% em substituição ao volume de ligante. As argamassas foram preparadas na proporção de 1:3 (ligante+calcário: areia) em volume. O teor de água foi mantido constante e igual a 18% em relação à massa total de sólidos. O desempenho mecânico das argamassas foi avaliado pela resistência à tração por compressão diametral e o da interface pela resistência de aderência à tração, ambos aos 14 dias. Os resultados indicaram que é possível produzir argamassas com substituição de 30% do ligante por fino calcário sem reduzir a resistência de aderência. Assim, o uso de finos calcários com granulometria adequada pode contribuir para a produção de concretos e argamassas com menor teor de ligante aumentando a ecoeficiência dos sistemas sem comprometer o desempenho.

Palavras-chave: calcário; teor de ligante; resistência de aderência; argamassas.

^a Departamento Acadêmico de Construção Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Brasil;

^b Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo, Paulo, Brasil;

^c Faculdade de Tecnologia de São Paulo, Departamento de Construção Civil, São Paulo, Brasil.

1. Introdução

A aderência entre superfícies é uma propriedade importante em muitas aplicações práticas na construção civil, como por exemplo, grautes, sistemas de revestimentos cerâmicos e argamassados, sistemas de reparo e concreto através da interface agregado-argamassa. Nos sistemas cimentícios, a interface substrato-matriz cimentícia é o elo fraco por ser mais porosa que a própria matriz. A porosidade da interface pode ser melhorada pela redução do teor de água, pela compactação, pela adição de partículas finas ou pelo grau de hidratação [1,2].

Há um número significativo de pesquisas demonstrando que é possível reduzir a porosidade da interface e melhorar a resistência de concretos e argamassas por meio da adição ou substituição de parte do clínquer por materiais suplementares como a sílica ativa, escória de alto forno, cinza volante, cinza da casca de arroz, finos de quartzo e calcário. Partículas mais finas do que o cimento convencional, ativas ou não, podem reduzir a porosidade pelo efeito filler, atuando como pontos de nucleação ou pelas reações com ligante [3,4]. Materiais pozzolânicos reagem com o hidróxido de cálcio formando silicato de cálcio hidratado e por apresentarem reações mais lentas podem reduzir a porosidade da interface [5]. No entanto, devido à limitação da disponibilidade de adições ativas, tal como cinzas volantes e escórias de alto-forno [6], teores mais elevados de finos podem ser necessários para a otimização dos sistemas cimentícios. Além disto, a substituição de ligante por finos irá contribuir para a redução da emissão de CO_2 gerada pela produção de cimento. Sendo assim, os finos calcários tornam-se uma solução atraente.

A principal contribuição da adição de calcário em matrizes cimentícias é a redução da porosidade do sistema pelo efeito físico. No entanto, também podem participar das reações de hidratação modificando os produtos hidratados ou como agente de nucleação acelerando as reações. Em temperaturas normais ($\sim 25^\circ\text{C}$), o CaCO_3 pode reagir com sulfoaluminato formando monocarboaluminato, aumentando o volume de sólidos do sistema em até 0,5% [7,8] apresentando portanto pouco impacto na resistência. A quantidade de CaCO_3 que reage é limitada pelo teor de sulfato e de alumina [9] e mesmo para adições de até 5% resultados de simulações termodinâmicas mostram que há uma parcela do mesmo que não reage [7]. Desse modo, para altos teores de adições de calcário, o efeito filler será predominante.

A substituição de 15% a 20% de ligante por fino calcário pode ter um impacto significativo na resistência à compressão de concretos [10–12], mesmo se for feita sem controlar a distribuição do tamanho da partícula resultante e a área de superfície. Camilletti *et al.* [13] verificaram que a adição de partículas micro e nanométricas de CaCO_3 em teores de 5% a 15% em concretos proporcionou uma microestrutura mais densa devido ao aumento da relação água/ligante efetiva na interface uma vez que as partículas de CaCO_3 cobriram e preencheram os vazios entre os produtos de hidratação e as partículas maiores. No entanto, nenhuma evidência do impacto de elevados teores de substituição para a formação da interface é registrada, incluindo o seu efeito na resistência de aderência entre a pasta de cimento e substrato, como por exemplo, agregados, blocos cerâmicos.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é verificar a influência do teor de substituição do ligante da matriz por finos calcários com diferentes distribuições granulométricas para aderência.

2. Materiais e métodos

O efeito do teor de ligante para a aderência foi avaliado comparando uma argamassa de referência (areia e cimento) com argamassas produzidas com a substituição de 15%; 30%; 45% e 60% do volume total de cimento por finos calcários aplicadas sobre blocos cerâmicos hidrofugados. As argamassas foram preparadas na proporção 1: 3 em volume, isto é: 25 partes de finos (ligante+calcário) e 75 partes de areia. O teor de água foi mantido constante e igual a 18% em relação à massa total de sólidos. Foram utilizados finos calcários com duas distribuições granulométricas diferentes: sendo um mais fino e outro com granulometria similar ao ligante. O desempenho mecânico das argamassas foi avaliado pela resistência à tração por compressão diametral e o da interface pela resistência de aderência à tração, ambos após 14 dias de moldagem.

2.1 Substrato cerâmico

As argamassas foram aplicadas em blocos cerâmicos de vedação, tipo *selecta*, de dimensões 9 x 19 x 39 cm. A distribuição do tamanho de poros foi determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio equipamento Micromeritics – Autopore III 9420, adotando como condições de ensaio: tensão superficial do mercúrio igual 0,485 N/m; densidade de 13,53 g/cm³ e ângulo de contato mercúrio/sólido 130°. A amostra foi extraída da superfície do bloco com dimensões de 10 mm x 2 mm. O volume total de poros foi igual a 36% e a distribuição do tamanho dos poros é apresentada na Figura 1.

2.2 Preparo do substrato cerâmico

Para evitar a influência da sucção capilar do substrato no transporte de fluidos da argamassa, a superfície do mesmo foi hidrofugada

Figura 1 - Distribuição do diâmetro de poros da superfície do bloco cerâmico utilizado obtido por porosimetria de intrusão de mercúrio (Porosímetro Micromeritics – Autopore III 9420)

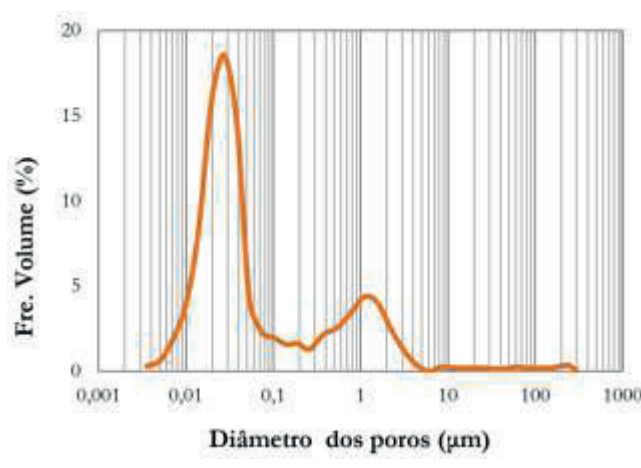
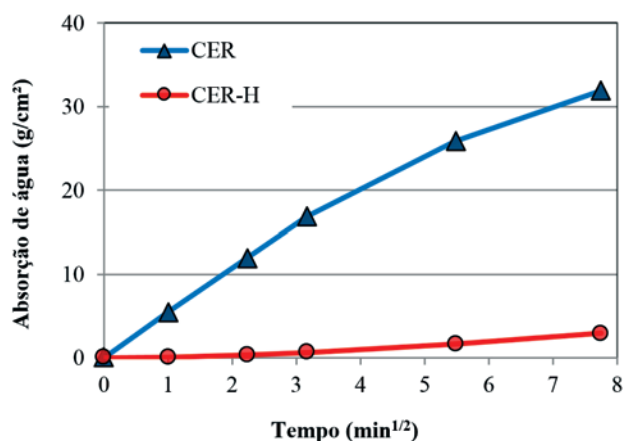


Figura 2 - Absorção capilar de água medida na superfície do bloco cerâmico sem e com aplicação de silano. (CER - Bloco cerâmico não hidrofugado e CER-H - bloco cerâmico hidrofugado)



utilizando hidrofugante à base uma emulsão de octiltrióxissilano (*Dow Corning – IE 6683*). O hidrofugante foi diluído em água numa proporção 9:1 (água: hidrofugante) em relação à massa de água e aplicado na superfície do substrato cerâmico em três demãos com auxílio do pincel. A secagem foi feita ao ar por um período de 24 horas antes da aplicação da argamassa.

Tabela 1 - Ângulo de contato aparente da superfície do bloco cerâmico sem e com aplicação de silano após 60 s de deposição da gota de água

Bloco cerâmico	n	Média	CV (%)
Sem tratamento superficial - CER	30	35,4°	20
Com aplicação de silano - CER-H	30	100,1°	10

n - número de leituras realizadas; CV - coeficiente de variação.

A eficiência do tratamento foi medida por ensaios de absorção capilar e medidas do ângulo de contato comparando-se blocos cerâmicos com e sem aplicação de silano. Para facilitar a execução dos mesmos, os blocos cerâmicos foram cortados em dimensões de 10 x 10 cm; o corte foi executado a seco com serra diamantada. Após o corte, as laterais dos corpos-de-prova foram seladas com silicone para garantir o fluxo unidirecional da água. Os ensaios de absorção capilar foram realizados conforme a metodologia descrita por Reda Taha *et al.* [15]. A massa de água absorvida foi monitorada após 1; 5; 10; 30 e 60 min de imersão do bloco na água. Para cada situação foram avaliados seis corpos-de-prova cujos resultados são mostrados na Figura 2.

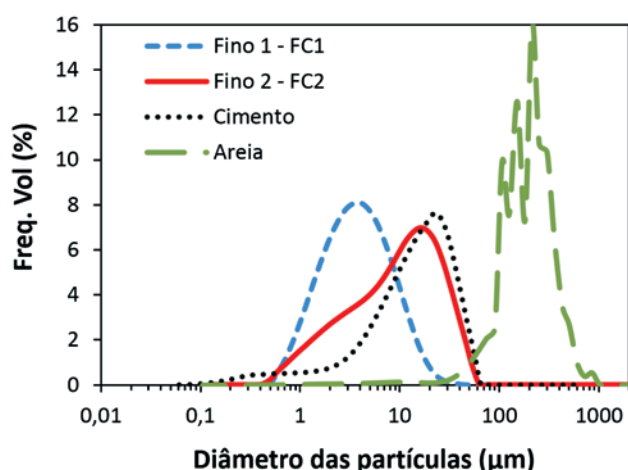
O ângulo de contato foi medido pelo método da gota séssil utilizando goniômetro - *Krüss DAS 10*. As medidas foram feitas após 1 min de deposição de uma gota de água deionizada em temperatura de 25°C e volume constante de 8 µL. Os resultados são apresentados na Tabela 1 e são a média de trinta leituras efetuadas para cada tratamento em três blocos distintos.

Tabela 2 - Composição química do cimento e dos finos calcários utilizados

Óxidos (%)	Cimento	Fino calcário	
		LF1	LF2
CaO	61,6	47,7	47,5
SiO ₂	17,6	1,94	4,16
Al ₂ O ₃	4,98	0,59	0,40
Fe ₂ O ₃	2,62	< 0,10	< 0,10
MgO	1,99	5,99	5,64
Na ₂ O	0,33	0,00	0,00
K ₂ O	1,00	< 0,10	< 0,10
SO ₃	3,69	< 0,10	< 0,10
Perda ao fogo - NBR - NM 18/04	4,87	43,1	41,2
Óxido de cálcio livre - NBR - NM 13/04	2,29	-	-
Resíduo insolúvel - NBR - NM 15/04	0,48	2,97	6,82
CO ₂ (dióxido de carbono) - NBR - NM 20/04	2,67	41,6	39,4
Equivalente alcalino em massa % of Na ₂ O ¹	0,99	-	-

¹ Equivalente alcalino em Na₂O = % Na₂O + 0,658 x % K₂O.

Figura 3 – Distribuição granulométrica dos materiais particulados utilizados na produção das argamassas medidas por técnicas de difração a laser para os ligantes e os finos calcários (Equipamento Malvern MSS Mastersizer) e peneiramento mecânico a seco para areia



Os resultados de absorção capilar e ângulo de contato indicam que o tratamento com silano tem um efeito significativo na absorção capilar dos blocos cerâmicos. O tratamento com silano reduziu em 91% a capacidade de absorção capilar do bloco cerâmico após 60 min do contato com água. Assim, o tratamento superficial com silano foi eficiente para controlar os efeitos da absorção capilar do substrato.

2.3 Materiais particulados: cimento, finos calcários e areia

As argamassas foram moldadas utilizando CPV ARI (*Cauê*), dois tipos de finos calcários, FC1 e FC2, comercialmente denominados Procarb 1 e Procarb 5 (*Provale*) com diferentes distribuições granulométricas e areia artificial de origem granítica.

A Tabela 2 apresenta a composição química do cimento e dos finos calcários obtida por análise semiquantitativa de fluorescência de raios X (FRX)¹ e análises químicas complementares. O teor de carbonato de cálcio foi determinado a partir da relação entre as massas molares de carbonato de cálcio e anidrido carbônico (Equação 1), este determinado pela análise química. A análise química também mostrou que o FC1 possui menor quantidade das espécies químicas de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{F}_2\text{O}_3$ que o FC2, sendo ambos compostos de forma predominante de carbonato de cálcio e magnésio.

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} \cdot \text{CO}_2 \quad (1)$$

Sendo:

$$M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ e } M_{\text{CO}_2} = 44$$

A distribuição granulométrica das partículas de cimento e dos finos calcários foi medida por difração a laser utilizando equipamento *Malvern MSS Mastersizer* com acessório Hydro 2000 UM para análises em via úmida. As partículas foram suspensas em água deionizada e dispersas em ondas ultrassônicas por 1 min em velocidade de rotação de 1800 rpm até obscuração de 10%. Foram realizadas quatro leituras, sendo as mesmas executadas num conjunto de dez repetições consecutivas. Já, a distribuição granulométrica da areia foi obtida por peneiramento mecânico, sendo a mesma seca previamente em estufa a 105°C. A areia uti-

Tabela 3 – Propriedades físicas do cimento, finos calcários e areia utilizada

Propriedades físicas	Cimento	Finos calcários		Areia
		LF1	LF2	
Densidade (g/cm ³) ¹	3,04	2,63	2,64	2,82
Área superficial específica BET (m ² /g) ²	1,87	2,97	1,46	-
Área superficial volumétrica BET (m ² /cm ³) ³	5,69	7,81	3,85	-
Área superficial por difração laser ⁴	0,39	0,89	0,53	-
Fator de forma	4,8	3,3	2,7	-
D10	2,87	1,39	1,89	102,27
D50	16,27	3,97	11,10	216,79
D90	39,25	10,94	32,52	406,94

¹ Densidade – determinada por picnometria de gás Hélio (Quantatrome – MVP 5DC) – média de três determinações.

² Área superficial específica (BET) – ASTM D 3663/03 – determinada por BET multiponto com adsorção de nitrogênio (ASAP 2010, Micromeritics).

³ Área superficial volumétrica (VSA) é obtida pela relação entre a área superficial específica dividida pela densidade.

⁴ Área superficial específica estimada pela difração a laser (Mastersizer MSS, Malvern).

⁵ Fator de forma é obtido pela relação entre a área superficial obtida pelo BET e a área obtida pela difração a laser.

Tabela 4 – Traço das argamassas estudadas, sendo a argamassa de referência com 0% de fino calcário e as demais argamassas moldadas com 15%; 30%; 45% e 60% com substituição do cimento por ambos finos calcários (FC1 e FC2) analisados individualmente

Teor de fino calcário na argamassa (%)	Traço em volume (cimento: fino calcário: areia)	Traço em massa (cimento: fino calcário: areia)	Relação a/c	Consumo de cimento (kg/m ³)
0	1:0:3,0	1:0:2,8	0,68	593,0
15	1:0,2:3,5	1:0,2:3,3	0,80	504,1
30	1:0,4:4,3	1:0,4:4,0	0,96	415,1
45	1:0,8:5,5	1:0,7:5,1	1,22	326,2
60	1:1,5:7,5	1:1,3:7,0	1,67	237,2

lizada apresentou um teor de materiais pulverulentos (partículas inferiores a 75 µm) igual a 34,77%.

A distribuição granulométrica dos materiais e as propriedades físicas são apresentadas na Figura 3 e na Tabela 3, respectivamente. Os resultados mostram que ambos os finos calcários apresentam partículas menores que o cimento. Pode ser visto na Figura 3 que as partículas de cimento e de FC2 apresentam o mesmo tamanho máximo, aproximadamente 60 µm, contudo este fino calcário possui maior proporção de partículas menores que 15 µm. O fino calcário FC1 apresenta partículas muito mais finas que o outro fino, com tamanho máximo de partículas igual a 20 µm e pelo menos 90% das partículas menores que 11 µm (D90). Os valores de D90 do FC2 e do cimento equivalem a 33 µm e 39 µm, respectivamente.

A Tabela 3 também mostra que área superficial volumétrica (VSA) do FC1 foi 37% superior a do cimento, enquanto o valor de VSA do FC2 foi 32% inferior a do cimento. O fator de forma foi determinado dividindo a área superficial específica BET pela área superficial estimada pela distribuição granulométrica assumindo que as partículas são esféricas sólidas e perfeitamente lisas [14]. Os resultados mostram que as partículas estudadas, cimento e finos calcários, tem fator de forma superior a 1, indicando que as partículas não são perfeitamente es-

féricas ou possuem textura rugosa. As partículas dos finos calcários apresentaram fator de forma inferior às partículas de cimento, e o fator de forma do FC2 foi menor que o FC1, mostrando que as partículas de FC2 são mais esféricas e/ou menos rugosas do que FC1.

2.4 Proporção das argamassas

Foram estudadas nove argamassas, sendo, uma argamassa tradicional cimento:areia e oito argamassas com substituição do cimento pelos finos calcários, FC1 e FC2, em teores de 15%; 30%; 45% e 60% em volume. O teor de água (deionizada) foi mantido constante e igual a 18% em relação à massa total de sólidos. Isto corresponde a uma variação da relação água cimento entre 0,62 e 1,54, típica de argamassas. Os traços das argamassas, bem como dados de consumo de cimento e relação água/cimento são apresentados na Tabela 4.

2.5 Mistura das argamassas

A mistura das argamassas foi feita utilizando misturador de bancada Hobart modelo A-200. Os componentes sólidos foram

Tabela 5 – Caracterização das argamassas estudadas no estado fresco e endurecido e os resultados de resistência de aderência aos 14 dias para as argamassas com 0%; 15%; 30%; 45% e 60% substituição do ligante aplicadas sobre os blocos cerâmicos hidrofugados

Teor de fino calcário (%)	Fino calcário 1 (LF1 – D90 = 11 µm)				Fino calcário 2 (LF2 – D90 = 33 µm)			
	Estado fresco		Estado endurecido		Estado fresco		Estado endurecido	
	Densidade (g/cm ³)	Teor de ar (%)	Rt ¹ (MPa)	Rad ² (MPa)	Densidade (g/cm ³)	Teor de ar (%)	Tensile strength (MPa)	Bond strength (MPa)
0	2,17	5,0	4,85±0,22	0,38±0,15	2,17	5,2	4,85±0,22	0,38±0,15
15	2,26	0,7	4,24±0,51	0,49±0,15	2,23	2,0	3,90±0,57	0,41±0,12
30	2,24	1,1	2,99±0,49	0,45±0,16	2,21	2,5	3,45±0,61	0,42±0,19
45	2,23	1,4	2,67±0,40	0,34±0,09	2,19	3,0	2,27±0,24	0,45±0,14
60	2,25	0,1	1,92±0,16	0,18±0,06	2,20	2,2	1,44±0,14	0,26±0,09

¹ Rt – Resistência à tração das argamassas determinada por compressão diametral; ² Rad – Resistência de aderência à tração determinada pelo ensaio de arrancamento.

homogeneizados por 1 min em embalagem plástica. Em seguida, colocados no recipiente metálico, a água foi adicionada ao pó no decorrer do primeiro minuto. As argamassas foram misturadas por cinco minutos, sendo um minuto em baixa rotação (140 rpm) e o restante em alta velocidade de rotação (500 rpm). Cada batelada foi misturada com 2 kg de argamassa seca.

Após a mistura foi feito o ensaio de densidade da argamassa no estado fresco e a determinação do teor de ar conforme os procedimentos estabelecidos pela ABNT NBR 13278:2005. Os resultados, apresentados na Tabela 5, mostram que teor de ar da argamassa de referência foi superior as argamassas com ambos finos calcários, contudo os valores foram baixos, inferior a 6%.

Figura 4 - Produção dos corpos de prova para a realização do ensaio de resistência de aderência à tração (a) a fim de eliminar a etapa de corte os corpos de prova foram moldados com auxílio de molde cilíndrico de PVC com diâmetro de 50 mm x 20 mm de espessura; (b) corpos de prova após moldagem da argamassa e retirada do molde cilíndrico; (c) vista lateral do corpo de prova após a colagem da pastilha; e (d) dinamômetro utilizado para execução do ensaio - Dynatest DTE - 5000.
Fotos: Mário Takeashi

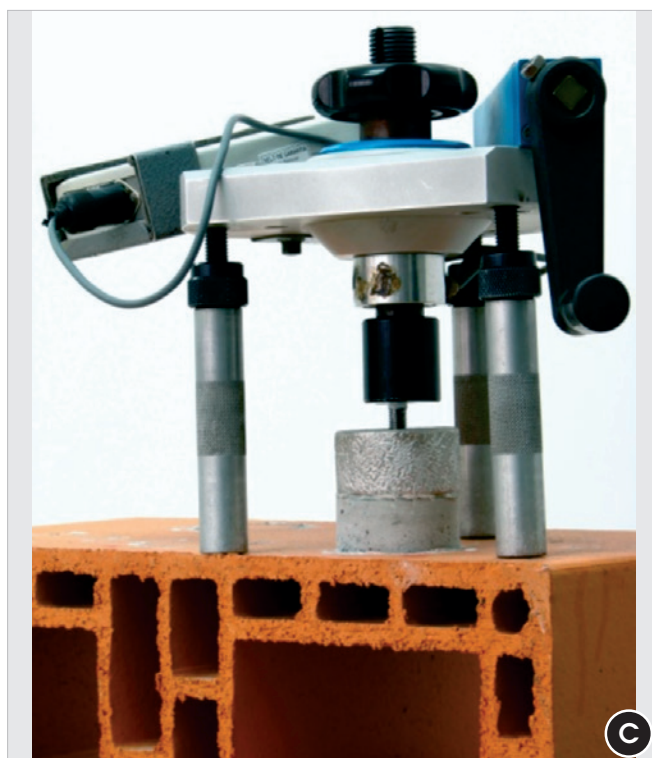
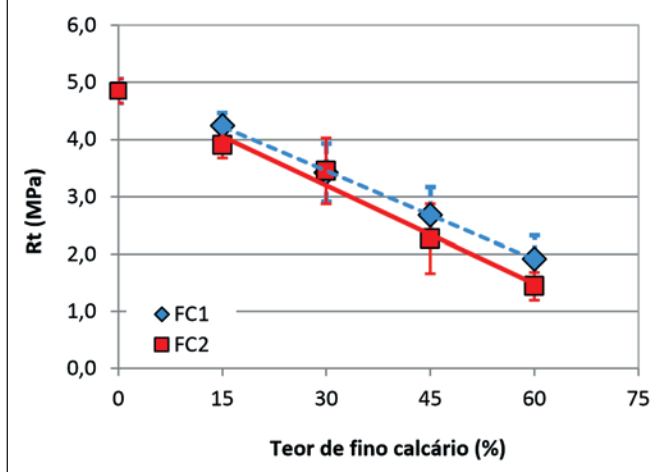


Figura 5 – Correlação entre a resistência à tração por compressão diametral (Rt) da argamassa e o teor de substituição do ligante aos 14 dias. Nenhuma medida foi feita para teores de substituição entre 0% e 15%



2.6 Determinação da resistência à tração por compressão diametral

No estado endurecido, as argamassas foram avaliadas pela determinação da resistência à tração por compressão diametral. Para tal, foram moldados seis corpos de prova de 50 mm de diâmetro e 20 mm de espessura com auxílio de molde de PVC. A argamassa foi aplicada em camada única, e posteriormente, a superfície foi nivelada com auxílio de espátula metálica. Após 24 h, as argamassas foram retiradas do molde e os corpos de prova colocados em câmara seca, em temperatura de 23°C e umidade relativa igual a 50% até a data de realização dos ensaios (14 dias). Esta cura tenta simular a realizada em revestimentos de argamassa. Para cada argamassa estudada foram moldadas seis corpos de prova. O ensaio de resistência à tração por compressão diametral foi executado em máquina de ensaios universal (INSTRON – 5569) dotada de célula de carga de 50 kN, taxa de carregamento de 0,01 MPa/s.

2.7 Determinação da resistência de aderência à tração

A Figura 4 apresenta detalhe da produção e preparação dos corpos de prova para a realização do ensaio de resistência de aderência à tração bem como o equipamento utilizado.

Para a realização deste ensaio foram moldados dezoito corpos de prova com auxílio de um molde cilíndrico de PVC, com 50 mm de diâmetro e 20 mm de espessura, colocado sobre a superfície dos blocos cerâmicos. Esta estratégia permitiu evitar os danos devido ao corte de corpos-de-prova. As argamassas, bastante fluidas, foram aplicadas sobre os blocos cerâmicos em camada única, sem compactação. O excesso de argamassa foi removido com auxílio de espátula imediatamente após a moldagem. Após 24 h, os corpos de prova foram desmoldados e permaneceram em câmara seca, temperatura de 23°C e umidade relativa igual a 50% por 13 dias. Antes da colagem das pastilhas foi feita uma limpeza na superfície da argamassa para a retirada de partículas soltas. Foi utilizada uma massa de poliéster e a mesma foi curada por 24 h. O ensaio foi realizado com dinamômetro de tração – Dynatest DTE 5000.

2.8 Avaliação da eficiência do uso de ligante

A eficiência do uso do ligante foi medida pelo indicador IL– índice de ligante, proposto por Daminel *et al.* [21], que mede a quantidade necessária de ligante para obtenção de uma unidade de determinado parâmetro de desempenho (Equação 2):

$$bi = \frac{b}{p} \quad (2)$$

em que b é o consumo total de ligante do material em kg/m^3 e p é o requisito de desempenho. Neste trabalho, será medido a quantidade de ligante necessária para a obtenção de 1 MPa de resistência à tração da argamassa e a resistência de aderência do sistema argamassa-substrato.

3. Resultados e discussão

3.1 Resistência mecânica das argamassas

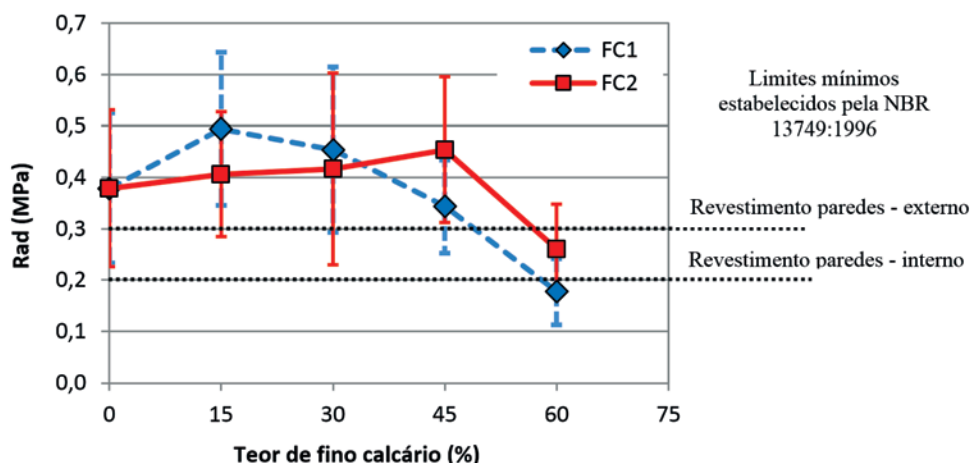
A resistência mecânica das argamassas foi avaliada em função

Tabela 6 – Análise de variância da influência do tipo e do teor de fino calcário na resistência de aderência à tração

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	Resultado
Tipo de fino calcário (A)	0,01	1	0,08	0,44	3,89	Não-significativo
Teor de fino calcário (B)	1,08	4	0,27	14,50	2,42	Significativo
AB	0,24	4	0,06	3,16	2,42	Não-significativo
Erro	3,69	197	0,02	-	-	-
Total	5,02	206	0,36	-	-	-

Legenda: SQ= soma dos quadrados; GL= grau de liberdade; MQ= média dos quadrados; F= parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Figura 6 - Relação entre o teor de substituição do ligante por finos calcários e a resistência de aderência à tração (Rad) aos 14 dias. Todos os conjuntos substrato-argamassa apresentaram ruptura na interface entre os materiais



da resistência à tração por compressão diametral. Os resultados apresentados na Figura 5 mostram que a resistência mecânica das argamassas diminuiu com o aumento do teor de substituição do ligante pelos finos calcários. Resultados da literatura registrando o efeito filler na resistência à compressão do concreto [9,12] corroboram com os obtidos nesta pesquisa.

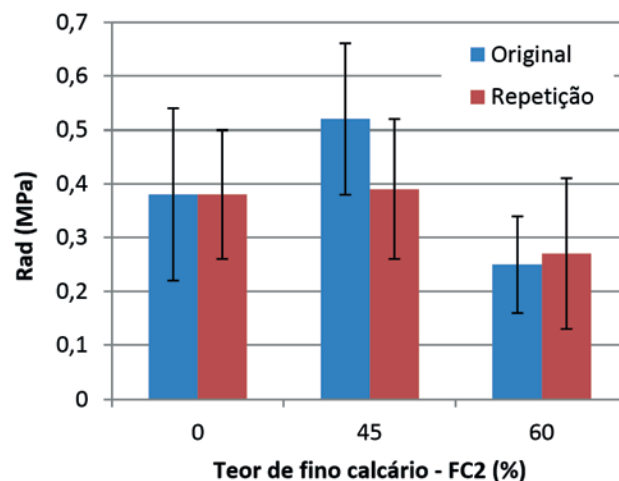
Há uma tendência que existe uma redução da resistência à tração e compressão quando o teor de água é constante e para altas taxas de substituição devido ao efeito de diluição, ou seja, o aumento da relação água/cimento (vide Tabela 4). Simultaneamente ao aumento da relação água/cimento, a adição dos finos também irá reduzir o volume de produtos hidratados [17], o que para um teor de água constante implica em um aumento da porosidade, com consequente queda da resistência.

A finura e a distribuição granulométrica das partículas do sistema parecem ser importantes. Em todos os casos, a substituição do ligante pelo fino calcário mais fino (FC1) resultou em resistência à tração em média 20% superior a do FC2. Por exemplo, argamassas com substituição de 15% do teor de ligante teve uma redução da resistência à tração de 13% e 20% para FC1 e FC2, respectivamente. Diferenças no empacotamento ocasionadas pela distribuição granulométrica do cimento e dos finos podem explicar tal comportamento. A redução do tamanho das partículas tende a melhorar o empacotamento diminuindo a porosidade da argamassa e, com isso aumentar a resistência mecânica, desde que as partículas estejam dispersas. Investigações mais aprofundadas a respeito do empacotamento e dispersão de partículas na argamassa serão desenvolvidas futuramente.

3.2 Resistência de aderência à tração substrato-argamassa

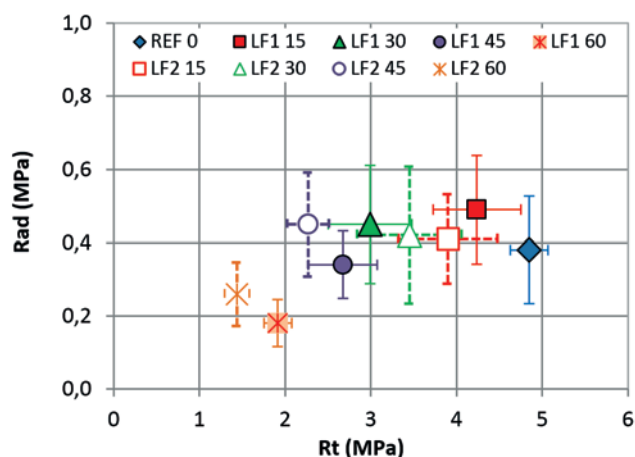
A análise de variâncias (ANOVA)² do efeito do tipo e do teor de fino calcário na resistência de aderência é apresentado na Tabela 6.

Figura 7 - Repetição independente do ensaio de resistência de aderência à tração (Rad) realizado com as argamassas de 0%; 45% e 60% de substituição do ligante pelo FC2 utilizando os mesmos materiais, procedimentos de mistura, aplicação, cura e equipamento, porém diferentes operadores para avaliar a dispersão dos resultados. Os resultados mostraram a mesma tendência e a diferença entre as médias das repetições foi inferior a 25%



² Técnica da análise de variâncias (ANOVA) utilizando-se o programa Statistic 6.0 da Statsoft®. Os valores de $F_{calculados}$ (F_{ca}) foram comparados com os valores tabelados (F_{tab}) a um nível de significância de 5%. O valor de F_{tab} é igual a $F_{\alpha=0,05}(v_1, v_2)$ sendo v_1 e v_2 os graus de liberdade do efeito avaliado e do resíduo.

Figura 8 – Relação entre a resistência de aderência (Rad) e a resistência à tração por compressão diametral (Rt) das argamassas



Os resultados mostraram que não houve diferenças significativas entre os tipos de finos utilizados (FC1 e FC2). No entanto, o teor de fino calcário na argamassa altera significativamente os valores de resistência de aderência. Não houve uma interação entre o tipo e o teor de fino calcário utilizado.

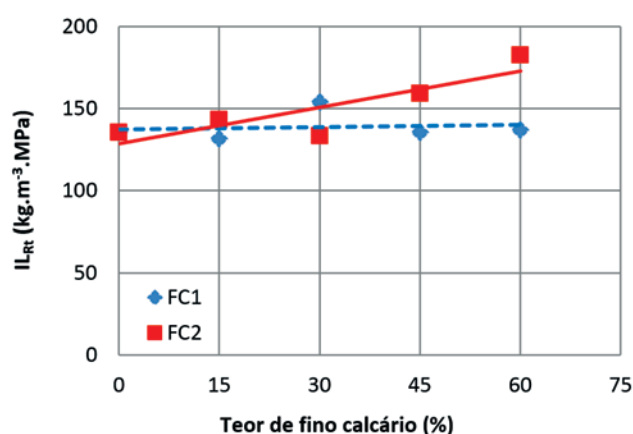
É nítido na Figura 6 que substituição de até 45% do ligante por ambos finos calcários não reduziu a resistência de aderência. Até este teor de substituição todos os resultados apresentam resistência de aderência superiores aos estabelecidos pela NBR 13749:1996[25]. Somente a argamassa com fino calcário 1 no teor 60%, não atingiu o limite inferior de resistência de aderência para revestimento interno de paredes estabelecido pela NBR 13749:1996.

A redução do desempenho observado para teores de substituição mais elevados pode ser oriunda da aglomeração de grande quantidade de partículas mais finas que o cimento. A aglomeração das partículas aumenta o tamanho efetivo reduzindo o empacotamento e aumentando os defeitos na interface argamassa-substrato [21]. Antunes (2005) comparando a resistência de aderência de argamassas sem e com aditivo dispersante (0,6% em relação à massa de cimento) verificou que o uso de dispersante propiciou um aumento médio de 29% na resistência de aderência em relação às sem dispersante [22]. Como dito anteriormente, o efeito do dispersante nas argamassas estudadas será investigado futuramente.

Dada à elevada variabilidade típica deste tipo de ensaio foi feita uma repetição independente (outra data de moldagem, mesmos materiais e equipamentos, mas diferentes operadores) com as argamassas de 0%; 45% e 60% de substituição do ligante pelo FC2 utilizando os mesmos materiais, procedimentos de mistura, aplicação, cura e equipamento, porém diferentes operadores para verificar o erro experimental. Os resultados mostraram a mesma tendência e a diferença entre as médias das repetições foi inferior a 25% (Figura 7).

Todas as argamassas apresentaram ruptura na interface substrato-argamassa, indicando que a região da interface foi a parte mais fraca do sistema. Assim, a resistência de aderência expressa às propriedades mecânicas da zona de transição. Isso indica o enor-

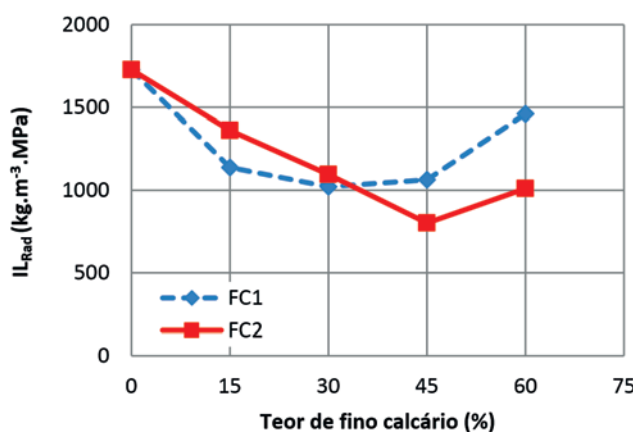
Figura 9 – Índice de ligante para a resistência à tração das argamassas ($I_{L_{Rt}}$). O índice de ligante manteve-se praticamente constante em teores de até 30% para ambos os finos; e em teores mais elevados houve uma redução da eficiência para FC2



me potencial para melhoria de desempenho desta fase típica dos materiais cimentícios.

A resistência de aderência é cerca de 5 a 13 vezes inferior à resistência à tração da argamassa. Embora seja comum encontrar na literatura referências de correlações diretas entre a resistência de aderência à tração e as propriedades mecânicas das argamassas não houve uma correlação entre a resistência de aderência e resistência à tração das argamassas (Figura 8) – este resultado está de acordo com Antunes [22]. Os resultados indicam que a substituição do ligante por

Figura 10 – Índice de ligante para a resistência de aderência



finos calcários afeta a interface de forma diferente das propriedades mecânicas. A relação a/c controla a resistência à tração ($R^2=95\%$, função potência, regressão estatisticamente válida com erro homogêneo e aleatório), mas tem influência muito menor na resistência de aderência ($R^2=57\%$, função linear, modelo de regressão não válido). A resistência de aderência é controlada pelas forças de van der Waals [18] entre as partículas (hidratadas ou não) constituintes da argamassa e o substrato. Segundo Chatterjee nas pastas de cimento hidratado estas forças ocorrem quando os cristais de produtos hidratados estão suficientemente próximos (escala nanométrica), não sendo necessário a continuidade do arranjo atômico cristalino [19]. Os resultados mostram que esta conclusão pode ser estendida, dentro de limites aqui testados, a presença de uma quantidade significativa de finos calcários quase inertes. A porosidade da interface depende do efeito parede que pode ser reduzido pela presença de partículas mais finas que as de cimento [2,20].

3.3 Eficiência do uso de ligantes

A influência dos finos no desempenho do sistema pode também ser medida através do índice de eficiência do uso do ligante (IL_{RL}), definido como a quantidade necessária de ligante (kg/m^3) para obtenção de 1 MPa da resistência à tração aos 14 dias. Quanto mais elevado este indicador, pior é o desempenho da formulação. Para o FC1, o IL_{RL} manteve-se constante enquanto que para o FC2 a tendência geral foi a redução da eficiência do uso de ligante com o acréscimo do teor de fino calcário (Figura 8). Isso pode ser resultado de uma mudança no empacotamento das partículas, uma vez que este fino apresenta granulometria mais grossa, hipótese que precisam ser confirmada por investigações futuras.

Em termos de resistência de aderência (Figura 9), a substituição de ligante por finos calcários reduz o índice de ligante – ou seja, aumenta a eficiência do uso do ligante indicando que a quantidade de ligante necessária para produzir 1 MPa de resistência de aderência é reduzida quando os finos estão presentes. Isto ocorre mesmo se a resistência de aderência for inferior à argamassa de referência. Observou-se que mesmo para uma redução de consumo de cimento de 45% não houve redução de resistência de aderência à tração, permanecendo os valores dentro os limites de aceitação da NBR 13749:1996.

Os resultados sugerem que o desempenho da interface é menos afetado pelo efeito de diluição oriundo da substituição do ligante por finos calcários com partículas de tamanho equivalente ao cimento do que a resistência à tração da argamassa. Tais resultados são de interesse prático, podendo ser aplicados para melhorar a zona de transição de concretos e úteis para a mitigação de CO_2 na cadeia produtiva da indústria de cimento [24].

4. Conclusões

O efeito da substituição do ligante por finos calcários na resistência à tração de argamassas e na resistência de aderência à tração na interface argamassa-bloco cerâmico hidrofugado foram estudados. Dois finos calcários, um com distribuição granulométrica similar ao cimento e outro mais fino foram analisados. O teor de água foi mantido constante.

A substituição de ligante por finos calcários em teores superiores a 15% reduz a resistência à tração das argamassas devido ao efeito de diluição. Por outro lado, a substituição em teores de até

45% do ligante por fino calcário não afetou significativamente a resistência de aderência para ambos finos estudados. Para teores mais elevados 60% foi observada uma redução.

Não houve correlação entre as médias da resistência de aderência e a resistência à tração da argamassa correspondente. Na prática foi possível reduzir a resistência da argamassa por um fator de 2,5 vezes sem alterar a aderência de forma significativa. A substituição do ligante por fino calcário afeta a resistência da interface de modo diferente das propriedades mecânicas das argamassas que são governadas pela relação água/cimento. O teor de ligante parece ser menos importante para a resistência de aderência do que para a resistência à tração das argamassas. É possível formular argamassas com aderência satisfatória com baixo teor de ligante pela otimização do tamanho de partículas inertes, como finos calcários. A resistência de aderência foi cerca 5 a 13 vezes inferior a resistência à tração das argamassas indicando a magnitude em que esta propriedade pode ser melhorada.

Finalmente, a substituição do ligante por finos calcários parece reduzir o índice de ligante relacionado resistência de aderência em até 53%. O índice relacionado a resistência à tração foi praticamente constante. O fino calcário torna-se uma solução atraente para aumentar a eficiência do uso de ligante relacionada a resistência de aderência. Isso pode ser útil para a mitigação de CO_2 na cadeia de abastecimento da indústria de cimento.

A influência do uso de dispersantes e avaliação das propriedades das argamassas no estado fresco associado à substituição de ligante por finos calcários estão sendo investigados em estudo paralelo.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro da CAPES, CNPq, FAPESP (Processo nº 2010/10843-7); ao CONSITRA – Consórcio Setorial para Inovação Tecnológica em Revestimentos de argamassa – pelo apoio e P&D ANEEL pelo Projeto de Reologia 394-0929/2010 desenvolvido em parceria pela FUSP e FURNAS.

6. Referências

- [01] OLLIVIER, J. P.; MASO, J. C.; BOURDETTE, B. Interfacial transition zone in concrete. *Advanced Cement Based Materials*, v.2, 1985; p. 30–38.
- [02] SCRIVENER, K. L.; CRUMBIE, A. K.; LAUGESSEN, P. The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete. *Interface Science*, n. 12,2004; p. 411–421.
- [03] MOOSBERG-BUSTNES, H.; LAGERBLAD, B.; FORSSBERG, E. The function of fillers in concrete. *Mat. Struct.*, n.37, 2004; p. 74–81.
- [04] LAWRENCE, P., CYR, M. & RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, n.33, 2003; p.1939–1947.
- [05] MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. *Pozzolanic and cementitious materials*. Gordon and Breach: Amsterdam, The Netherlands, 1996.
- [06] DAMINELLI, B. L.; JOHN, V. M. Developing Low CO_2 Concretes: Is Clinker Replacement Sufficient? The Need of Cement Use Efficiency Improvement. *Key Engineering Materials*, n.517, 2012; p. 342–351.

- [07] MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research*, n. 37, 2007; p. 551–558.
- [08] LOTHENBACH, B.; LESAOUT, G.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research* n. 38, 2008; p. 848–860.
- [09] DAMIDOTA, D.; LOTHENBACH, B.; HERFORT, D.; GLASSER, F. P. Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research*, n. 41, 2011; p.679–695.
- [10] BENTZ, D. P.; IRASSAR, E. F.; BUCHER, B. ; WEISS, W. J. Limestone fillers to conserve cement in low w/c concretes: an analysis based on Powers' model. *Concrete International* 31, 2009.
- [11] NEHDI, M. Optimization of high strength limestone filler cement mortars. *Cement and Concrete Research*, n. 26, 1996; p.883–893.
- [12] TSIVILIS, S.; BATIS, G.; CHANIOTAKIS, E.; GRIGORIDIS, G.; THEODOSSIS, D. Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar. *Cement and Concrete Research*, n.30, 2000; p.1679–1683.
- [13] CAMILETTI, J.; SOLIMAN, A. M.; NEHDI, M. L. Effects of nano- and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete. *Mater Struct* 1–18 , 2012; doi:10.1617/s11527-012-9940-0
- [14] HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. Flow analysis of }water–powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor. *Cement and Concrete Composites*, n. 31, 2009; p.39–59.
- [15] REDA TAHA, M. M.; EL-DIEB, A. S.; SHRIVE, N. G. Sorptivity: a reliable measurement for surface absorption of masonry brick units. *Mater. Struct.* n.34, 2005, p. 438–445.
- [16] BENTZ, D. Replacement of 'coarse' cement particles by inert fillers in low w/c ratio concretesII. Experimental validation. *Cement and Concrete Research*, n. 35, 2005; p. 185–188.
- [17] LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, n. 33, 2003; p. 1939–1947.
- [18] KENDALL, K. Molecular adhesion and its applications : the sticky universe. Kluwer Academic/Plenum: New York; London, 2001.
- [19] CHATTERJEE, S. Load-bearing structures and crystal intergrowth. *Nature*, n.252, 1974; p.383.
- [20] HU, J.; STROEVEN, P. Properties of the Interfacial Transition Zone in Model Concrete. *Interface Science*, n.12, 2004; p.389–397.
- [21] ROY, D. M.; GRUTZECK, M. W.; SHI, D.; LUI, G. Cement paste aggregate interface microstructure. *National Academy of Sciences*, n. 79, 1993.
- [22] ANTUNES, R. P. Influência da reologia e da energia de impacto na resistência de aderência de revestimentos de argamassa. Doctoral Thesis, Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, (2005).
- [23] DAMINELI, B. L.; KEMEID, F. M.; AGUIAR, P. S.; JOHN, V. M. Measuring the eco-efficiency of cement use. *Cement and Concrete Composites* n.32, 2010; p.555–562.
- [24] DAMINELI, B. L.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M. Lower binder intensity eco-efficient concretes. *Eco-efficient concrete* , v.1, n.624 ,2013.
- [25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13479. Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas - Especificação, 1996.