

Particle packing of cement and silica fume in pastes using an analytical model

Empacotamento de partículas de cimento e sílica ativa em pastas pelo uso de modelo analítico

A. HERMANN ^a
enge.aline@hotmail.com

E. A. LANGARO ^a
elolangaro@hotmail.com

S. H. LOPES DA SILVA ^a
sarahhlds@gmail.com

N. S. KLEIN ^b
nayaraklein@ufpr.br

Abstract

When added to concrete in appropriate content, silica fume may provide an increase in the mechanical strength of the material due to its high pozzolanic reactivity. In addition to the chemical contribution, physical changes can also be observed in concretes with silica fume due to an improvement in the particle packing of the paste. This is a result of their small size spherical particles, which fill the voids between the larger cement grains. However, it is necessary to properly establish the cement replacement content by silica fume, because at high amounts, which exceed the volume of voids between the cement particles, silica fume can promote the loosening of these particles. Thus, instead of filling the voids and increasing the packing density, the addition of silica fume will increase the volume of voids, decreasing the solid concentration. Consequently, this will impair the properties of the concrete. The objective of this paper is to use a particle packing analytical model, the CPM (Compressible Packing Model), to verify the maximum packing density of cement and silica fume, which could be associated with the silica fume optimum content in pastes. The ideal content of silica fume in pastes, mortars and concretes is usually experimentally determined. However, a theoretical study to contrast experimental data may help understanding the behaviour of silica fume in mixes. Theoretical results show maximum amounts of silica fume in the order of 18 to 20% of the cement weight, which is high considering recommendations on literature of 15%. Nevertheless, the packing model does not consider the effect of silica fume high specific surface on the agglomeration of particles or water demand. Hence, the packing density predicted by this model cannot be used as the single parameter in determining the optimum amount of silica fume in pastes.

Keywords: silica fume; packing of fine particles; wet packing; analytical model; CPM.

Resumo

Pela sua pozzolanicidade e alta reatividade, a sílica ativa, quando adicionada ao concreto em porcentagens adequadas, pode proporcionar um aumento na resistência mecânica do material. Além da contribuição química, alterações físicas no concreto com sílica ativa também são observadas pela melhora no empacotamento de partículas na pasta, resultado de suas pequenas partículas esféricas que preenchem os vazios entre os grãos de cimento, de maior tamanho. Para tanto, é necessário prever o teor de substituição adequadamente, pois em teores muito elevados, que superem o volume de vazios entre as partículas de cimento, a sílica pode promover o afastamento destas partículas. Assim, ao invés de preencher os vazios e aumentar a densidade de empacotamento, a adição de sílica irá aumentar o volume de vazios, diminuindo a concentração de sólidos na pasta e, conseqüentemente, prejudicando as propriedades do concreto. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é utilizar um modelo analítico de empacotamento de partículas, o CPM (do inglês Compressible Packing Model), para verificar a densidade de empacotamento máxima de pastas de cimento e sílica ativa. Esta poderia estar associada ao teor ótimo de sílica ativa em pastas. A porcentagem ideal de sílica ativa em pastas, argamassas e concretos é comumente determinada experimentalmente. Porém, um estudo teórico para contrastar os valores experimentais poderia auxiliar no entendimento do comportamento da sílica ativa em misturas. Os resultados teóricos apontam para quantidades máximas na ordem de 18 a 20% sobre a massa de cimento. Estes valores são elevados se considerada a recomendação máxima da literatura de 15%. No entanto, o modelo de empacotamento não considera o efeito da elevada superfície específica da sílica ativa na aglomeração das partículas e na demanda de água, de modo que não se recomenda a utilização deste como parâmetro único para a determinação do teor ótimo de sílica ativa em pastas.

Palavras-chave: sílica ativa; empacotamento de partículas finas; empacotamento na condição úmida; modelo analítico; CPM.

^a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Curitiba, PR, Brasil;

^b Universidade Federal do Paraná, Departamento de Construção Civil, Curitiba, PR, Brasil.

1. Introdução

Os compósitos cimentícios, como concretos, argamassas e pastas, são constituídos por materiais granulares de diferentes formas e tamanhos, de modo que a combinação ideal entre eles, buscando uma máxima compacidade entre os grãos, tem efeito direto tanto na resistência mecânica como na durabilidade dos compósitos formados. A sílica ativa está entre as adições minerais mais comumente utilizadas em concretos, principalmente em concretos de alto desempenho, onde além de elevadas resistências mecânicas, busca-se também reduzir a porosidade e a permeabilidade, aumentando assim a durabilidade do material [1, 2, 3].

A sílica ativa utilizada como adição mineral pode agir de duas maneiras. A primeira delas é a ação química, através da reação pozolânica, onde a sílica ativa reage quimicamente com o hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , resultante da hidratação do cimento, produzindo uma quantidade adicional de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Isso faz com que a resistência mecânica do concreto aumente. Além disso, como o C-S-H auxilia na redução de vazios, aumenta-se a resistência ao ataque de agentes agressivos [4].

A segunda função da sílica ativa é o efeito fíler, sendo este um efeito físico. A sílica ativa apresenta em sua distribuição granulométrica aproximadamente 80% de suas partículas em torno de 0,1 a 1 μm [5, 6, 7]. Por ser tão fina, a sílica ativa tem a capacidade de preencher os vazios existentes entre as partículas maiores, de cimento [2, 7, 8], como mostram as Figuras 1(a) e (b). Isto colabora para a densificação tanto da pasta de cimento como da zona de transição, produzindo uma microestrutura mais densa e com um menor índice de vazios [2, 9, 10, 11].

Usualmente, a sílica ativa é utilizada em teores que variam de 5 a 15% sobre a massa de cimento [3, 12, 13, 14, 15]. Neste intervalo, a adição de sílica ativa pode contribuir para melhorar a trabalhabilidade da mistura em estado fresco, pois suas partículas ocupam os vazios entre as partículas de cimento,

liberando a água que antes ocupava estes espaços para atuar na fluidificação da mistura. Entretanto, quando adicionada em teores superiores a 15%, a sílica ativa pode aumentar o consumo de água necessário para manter o mesmo nível de consistência, pois o volume de água liberado não é suficiente para envolver as finas partículas, cuja área superficial específica é elevada. Logo, a espessura da camada do excesso de água formada em torno de cada partícula é diminuída, o que torna as misturas mais secas [16, 17]. Além disso, quando o volume de sílica ativa excede o volume de vazios entre os grãos de cimento, de maior tamanho, ocorre o chamado efeito de afastamento, onde as partículas maiores são afastadas pelas menores [18], tal como mostra a Figura 1(c). Isso colabora para o aumento do volume de vazios, com conseqüente necessidade de água para preenchê-los.

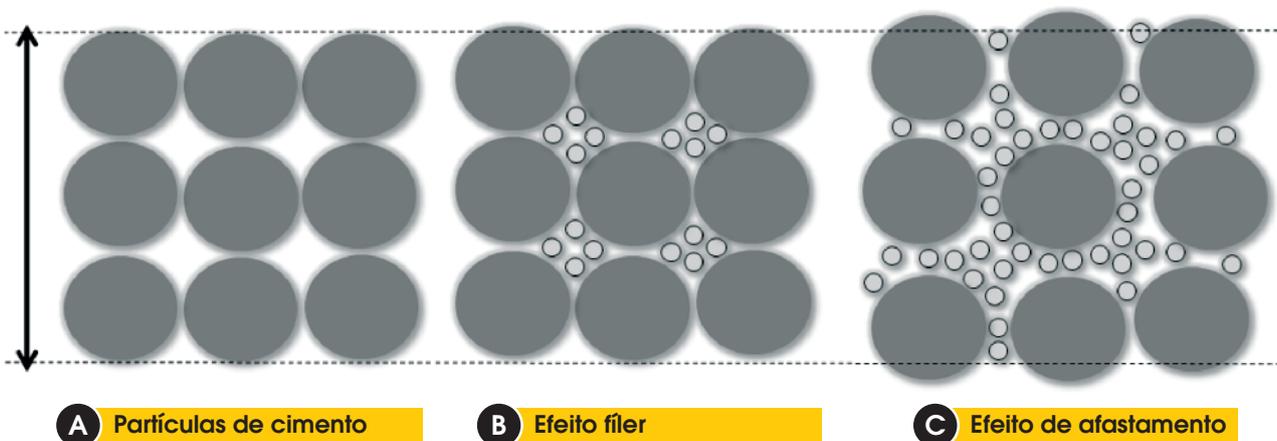
1.1 Objetivo

Diante do apresentado, o objetivo do presente trabalho é utilizar um modelo analítico de empacotamento de partículas, o CPM (do inglês *Compressible Packing Model*), proposto por De Larrard [18], para verificar a densidade de empacotamento máxima de pastas de cimento Portland e sílica ativa. Esta densidade máxima poderia estar associada ao teor ótimo de sílica ativa em pastas. Os resultados encontrados a partir da aplicação deste modelo teórico serão comparados com resultados experimentais.

1.2 Justificativa

O uso de modelos analíticos de empacotamento justifica-se por buscar contrastar matematicamente os teores ideais de adição de sílica ativa em concretos, entre 5 e 15% sobre a massa de cimento, os quais são usualmente determinados experimentalmente. Escolheu-se utilizar o modelo CPM, pois entre os diversos modelos existentes é o que pode se adequar melhor ao trabalho com materiais finos [19].

Figura 1 - Efeitos físicos da sílica ativa em (a) partículas de cimento: (b) efeito fíler e (c) efeito de afastamento



2. Modelo analítico de empacotamento: CPM

A densidade de empacotamento de uma mistura é definida como o volume de sólidos em uma unidade de volume total [18, 19, 20]. Dentre os modelos analíticos de empacotamento de partículas que determinam a densidade de empacotamento de um conjunto granular, o proposto por De Larrard [18] está entre os mais conhecidos e é o que apresenta maiores possibilidades de aplicação a materiais finos [19]. Este modelo foi desenvolvido para agregados, portanto, não considera a água em uma mistura, nem mesmo as forças de atração existentes entre as partículas finas. Desse modo, para aplicar o modelo para materiais finos, se faz necessário utilizar aditivo superplastificante, para minimizar a aglomeração destas partículas.

É importante observar, também, que este modelo exige como dado de entrada o valor da densidade de empacotamento de cada classe individual de tamanho de grãos. Como o presente estudo utiliza materiais finos, cimento e sílica ativa, optou-se por considerar cada um destes materiais como uma classe individual de tamanho de grãos. Isto é viável, pois estes materiais apresentam diâmetros muito distintos, sendo a sílica ativa duas ordens de grandeza mais fina que o cimento, como já mencionado anteriormente [4].

O cálculo da densidade de empacotamento virtual de um conjunto de partículas é feito de acordo com as equações 1 e 2 [18]. A densidade de empacotamento virtual define a máxima densidade de empacotamento que um conjunto de partículas pode alcançar se suas partículas forem posicionadas uma a uma, de modo a ocuparem o maior espaço possível.

$$\gamma = \text{Min}(\gamma_i) \quad (1)$$

$$\gamma_i = \frac{\beta_i}{1 - \sum_{j=1}^{i-1} \left[1 - \beta_j + b_{ij} \beta_j \left(1 - \frac{1}{\beta_j} \right) \right] y_j - \sum_{j=i+1}^n \left[1 - a_{ij} \frac{\beta_j}{\beta_i} \right] y_j} \quad (2)$$

Em que:

γ : densidade de empacotamento virtual do conjunto de partículas;
 γ_i : densidade de empacotamento virtual do conjunto quando a classe i é dominante;

β_j : densidade de empacotamento da classe j ;

y_j : fração volumétrica da classe j .

Os coeficientes a_{ij} e b_{ij} representam as interações consideradas pelo modelo, o efeito de afastamento e o efeito parede, respectivamente. Estes coeficientes são calculados segundo as equações 3 e 4. Por fim, a equação 5 apresenta o cálculo da densidade de empacotamento real, onde a energia de compactação aplicada à mistura é considerada através do índice K .

$$a_{ij} = \sqrt{1 - \left(1 - \frac{d_j}{d_i} \right)^{1,02}} \quad (3)$$

$$b_{ij} = 1 - \left(1 - \frac{d_i}{d_j} \right)^{1,50} \quad (4)$$

$$K = \sum_{i=1}^n K_i = \sum_{i=1}^n \frac{y_i / \beta_i}{1/\varphi - 1/\gamma_i} \quad (5)$$

Em que:

d_j : diâmetro das partículas da classe j ;

K : índice de compactação;

φ : densidade de empacotamento real do conjunto de partículas.

3. Determinação da densidade de empacotamento dos finos

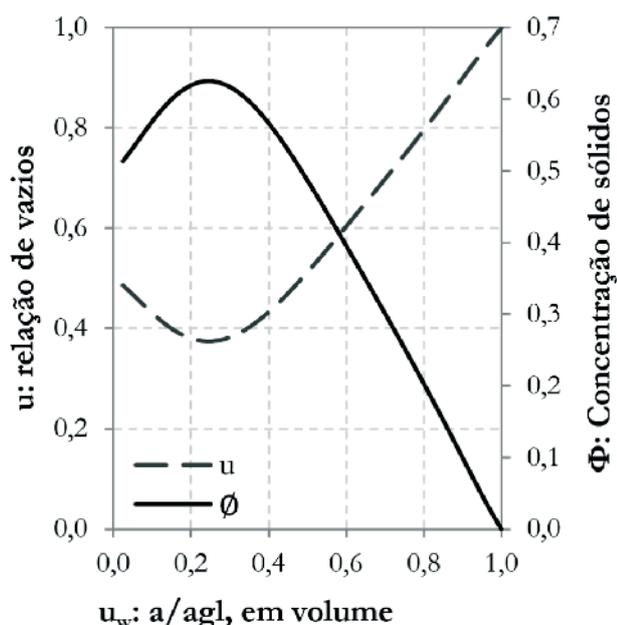
Para a determinação da densidade de empacotamento do cimento e da sílica ativa foi utilizado o método experimental de empacotamento na condição úmida [21, 22]. A determinação da densidade de empacotamento de partículas finas pelo método de empacotamento por via seca, sem a presença de água, pode apresentar alguns problemas. Isso porque a densidade de empacotamento determinada experimentalmente é muito sensível à compactação aplicada, aos efeitos da água e dos aditivos químicos, os quais não são considerados em métodos por via seca [6].

Partículas finas tendem a ser submetidas a forças coesivas interparticulares (forças de Van der Waals) formando pequenos aglomerados de partículas. Quando a força peso que atua em uma partícula (que depende da massa da partícula e da aceleração da gravidade, que é constante) for menor que essa força de atração entre as partículas, haverá aglomeração [23, 24]. Desse modo, é mais adequado o uso de um método de empacotamento por via úmida para a determinação do empacotamento dos finos, os quais estão sujeitos a aglomeração devido a elevada interação entre partículas. O uso deste método permite medir a influência da água e utilizar os mesmos aditivos químicos e métodos de compactação que serão usados na produção de concretos, representando a condição real da mistura a que os materiais componentes estarão submetidos durante a produção.

O método experimental consiste na produção de pastas (material fino + água) com relações água/aglomerante (a/agl) variadas, sendo então determinada a massa de um volume conhecido da pasta produzida. Para isso, comumente se utiliza o recipiente para determinação da massa específica de argamassas. Então, através das equações 6 a 8 são determinadas a relação de vazios e a concentração de sólidos de cada mistura [21, 22]. Todo esse procedimento foi realizado para o cimento e a sílica ativa, em separado. Os dados obtidos para cada material foram utilizados para alimentar o modelo de empacotamento de partículas, CPM [18], obtendo-se, através deste, uma proporção teórica ideal de cimento e sílica necessária à densidade de empacotamento máxima.

$$V_s = \frac{M}{\rho_w u_w + \sum_{i=1}^n \rho_i R_i} \quad (6)$$

Figura 2 - Gráfico típico obtido no ensaio de determinação da densidade de empacotamento na condição úmida, adaptado de (21, 22)



$$u = \frac{V - V_s}{V_s} \tag{7}$$

$$\Phi = \frac{V_s}{V} \tag{8}$$

Em que:

V_s : volume de sólidos dos aglomerantes;

M : massa de pasta que preenche o molde;

V : volume do molde;

ρ_w : massa específica da água;

u_w : relação a/agl, em volume;

ρ_i : massa específica do material i ;

R_i : volume do material i em relação ao volume total de aglomerante;

u : relação de vazios;

Φ : concentração de sólidos.

A Figura 2 mostra um gráfico típico obtido pela realização deste experimento. Observa-se que, quando a relação a/agl é elevada, a relação de vazios é também alta, pois as partículas sólidas estão afastadas umas das outras em razão de estarem envolvidas por água. Conseqüentemente, a concentração de sólidos é baixa. Ao diminuir-se a relação a/agl, as partículas são aproximadas umas

das outras, de modo que a relação de vazios vai diminuindo e a concentração de sólidos vai aumentando progressivamente. Isso ocorre até que se alcance um ponto crítico, onde a relação de vazios é mínima e a concentração de sólidos é máxima. Nesta situação, as partículas já não estão completamente envolvidas por água, mas apenas conectadas umas às outras por pontes de água nos pontos de contato entre partículas. A partir deste ponto, se a relação a/agl for novamente diminuída, não haverá água suficiente na mistura, de modo que a ligação entre partículas é quebrada e estas irão se afastar novamente, diminuindo a concentração de sólidos e aumentando a relação de vazios da mistura [6, 23]. Analisando as curvas apresentadas na Figura 2, verifica-se que a máxima concentração de sólidos obtida pode ser relacionada à densidade de empacotamento de partículas na condição úmida. Além disso, neste ponto de concentração de sólidos máxima pode-se determinar qual a quantidade mínima de água necessária à mistura para que ocorra a formação de uma pasta homogênea.

4. Programa experimental

4.1 Materiais

No presente trabalho foram realizadas misturas binárias em pastas (materiais finos + água). Estas misturas foram compostas por cimento Portland CP V ARI, com massa específica igual a 3.130 kg/m³, e sílica ativa, cuja massa específica é igual a 2.180 kg/m³. As curvas granulométricas destes materiais estão apresentadas na Figura 3, onde os resultados para o cimento foram obtidos por granulometria a laser e a curva granulométrica da sílica ativa foi fornecida pelo fabricante do produto. Observa-se que a sílica é

Figura 3 - Curvas granulométricas do cimento e sílica ativa

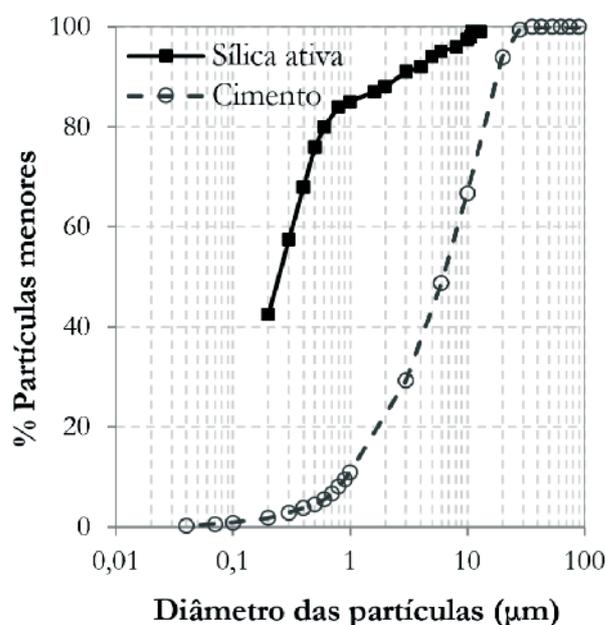


Tabela 1 – Procedimento de mistura dos materiais, adaptado de (21, 22)

Material	Velocidade de mistura	Tempo
80% Água + 50% Aglomerante + 100% Aditivo	Baixa	3 minutos
12,5% Aglomerante + 5% Água	Baixa	45 segundos
12,5% Aglomerante + 5% Água	Baixa	45 segundos
12,5% Aglomerante + 5% Água	Baixa	45 segundos
12,5% Aglomerante + 5% Água	Baixa	45 segundos
Tempo total de mistura		6 minutos

muito mais fina que o cimento, estando mais de 80% do material com diâmetro inferior a 1 μm . No caso do cimento, apenas cerca de 10% do material apresenta diâmetro inferior a 1 μm . Optou-se por utilizar o diâmetro D_{50} para realização dos cálculos necessários para aplicação do modelo analítico de empacotamento de partículas. Este valor é igual a 6,24 μm para o cimento e 0,30 μm para a sílica ativa. Para confecção das pastas, utilizou-se, também, aditivo superplastificante à base de policarboxilatos, cuja densidade é igual a 1.050 kg/m^3 .

4.2 Método

Primeiramente, foi aplicado o método experimental [21, 22] para produção das pastas de cimento e de sílica ativa, com o objetivo de determinar as densidades de empacotamento de cada material individualmente. Logo, aplicou-se o mesmo método para a determinação da densidade de empacotamento da mistura binária de cimento e sílica ativa, sendo estabelecida a relação em massa de 85% de cimento e 15% de sílica ativa. Estes valores foram escolhidos com base na literatura, que aponta a porcentagem de 15% de sílica ativa como valor máximo para uso conjunto com cimento [3, 12, 13, 14, 15], como já mencionado anteriormente.

O procedimento de mistura dos materiais está apresentado na Tabela 1, e se baseia na recomendação dos autores proponentes do método, tendo sido feitas pequenas alterações. Primeiramente foi adicionada 80% de toda água do traço, 50% do aglomerante (cimento e/ou sílica) e 100% do aditivo a uma argamassadeira. O material restante foi dividido em quatro partes, sendo cada parte adicionada a cada 45 segundos, sempre em velocidade baixa. Assim, com 20% de água restante, cada parte ficou com 5% do total de água. E com 50% do total de aglomerante restante, cada parte ficou com 12,5% do total. A diferença deste método para o proposto pelos autores está no fato de que os autores adicionam 100% da água inicialmente. Os autores propõem este procedimento de mistura para reduzir o tempo de amassamento, já que quando se aproxima a condição de concentração de sólidos máxima, a mistura fica muito seca e difícil de executar. Executando este procedimento, então, mantêm-se a mistura saturada com água o maior tempo possível [21, 22].

Após a mistura, a pasta foi transferida para um molde cilíndrico de 400 ml, o qual foi preenchido em três camadas, sendo cada camada compactada com 30 golpes aplicados com um soquete, para então ser determinada a massa de material necessária para preencher completamente o molde.

Várias pastas foram produzidas seguindo o procedimento descrito, sendo suas relações a/agl variadas de 0,10 a 0,60 para o cimento e de 0,50 a 0,90 para a sílica ativa. Intervalos de variação de 0,05 foram usados em ambos os casos. Para a mistura binária de cimento e sílica ativa, utilizou-se o intervalo de variação da relação a/agl entre 0,18 e 0,25. É interessante observar que estes valores de relação a/agl estão expressos em massa, porém, o método experimental pede que se utilizem valores de relação a/agl em volume (como será observado na apresentação dos resultados). O correspondente valor dos intervalos usados, em volume, é igual a variações de 0,31 a 1,86 para o cimento, 1,09 a 1,96 para a sílica ativa e 0,66 a 0,91 para a mistura binária. A faixa de variação da relação a/agl não é a mesma para os três casos indicados, pois a quantidade de água necessária à obtenção da densidade de empacotamento de cada material é variada. Por exemplo, a sílica ativa apresenta uma maior demanda de água em comparação ao cimento, devido a sua maior superfície específica. Logo, a faixa de relação a/agl para a sílica apresenta valores mais elevados. O aditivo superplastificante foi utilizado em quantidade igual a 1% sobre a massa do aglomerante.

Após a determinação experimental da densidade de empacotamento do cimento, da sílica ativa e da mistura binária, utilizou-se o modelo analítico CPM [18] para determinar as composições de máxima densidade de empacotamento entre os dois materiais. Para esta verificação, variou-se a quantidade de cimento na mistura de 99 a 70%, enquanto a variação da sílica ativa foi estabelecida entre 1 e 30%, de modo que as porcentagens dos dois materiais utilizados se complementassem, totalizando 100%. Este intervalo de variação foi escolhido para se contrastar com teores usuais de sílica ativa indicados pela literatura, entre 5 e 15%. Os resultados teóricos e experimentais foram, então, comparados.

5. Resultados e discussões

A evolução da relação de vazios e concentração de sólidos nas pastas produzidas pode ser visualizada na Figura 4. A concentração de sólidos máxima para cada material é tomada como a densidade de empacotamento de partículas do material na condição úmida. A partir desta observa-se que a concentração de sólidos máxima do cimento foi igual a 0,614. Por outro lado, a sílica ativa foi o material que apresentou a menor densidade de empacotamento, igual a 0,414. A mistura binária dos dois materiais, na proporção de 15% de sílica ativa e 85% de cimento, em massa, resultou em uma densidade de empacotamento intermediária, igual a 0,577.

No caso do cimento, a densidade de empacotamento igual a 0,614 corresponde a uma relação de vazios igual a 0,630, sendo esta a relação de vazios mínima encontrada. Estes valores são encontrados quando a relação a/agl é igual a 0,465 (em volume) ou 0,15 (em massa). Isto indica que, quando a relação a/agl é menor que 0,465, uma pasta homogênea não pode ser formada e como resultado a relação de vazios torna-se muito elevada e a concentração de sólidos diminui, indicando que a quantidade de água se torna insuficiente. Da mesma forma, quando a relação a/agl se torna maior que 0,465 há excesso de água entre as partículas, o que provoca maior dispersão entre elas, reduzindo a concentração de sólidos e aumentando a relação de vazios.

Com relação à sílica ativa, a sua densidade de empacotamento igual a 0,414 foi menor do que a encontrada para o cimento, com uma relação de vazios igual a 1,413. A relação de vazios elevada vai de encontro à baixa densidade de empacotamento do material, estando a explicação para isto centrada na elevada finura da sílica ativa, o que faz com que suas partículas, mais finas e consequentemente mais leves que as do cimento, apresentem maior tendência a sofrer aglomeração. Assim, as partículas aglomeradas criam uma rede aberta de canais entre si, onde fica aprisionada parte da água que deveria ser usada para fluidificar a mistura. Por isso, a sílica apresentou uma relação a/agl muito maior que a do cimento para a obtenção de sua densidade de empacotamento, igual a 1,308 (em volume) ou 0,60 (em massa). Além disso, entre os aglomerados de partículas de sílica ativa existe também ar aprisionado, o que pode justificar a elevada relação de vazios apresentada por este material. É importante ressaltar que a porcentagem de aditivo superplastificante utilizada foi igual a 1% sobre a massa de aglomerante em todas as misturas (com cimento e sílica ativa). Como a sílica ativa apresenta área superficial específica maior que a do cimento, o efeito deste aditivo nas partículas pode ter sido prejudicado, já que o mesmo pode não ter sido suficiente para

envolver todas as partículas de sílica ativa (com área maior). Isso colabora para uma maior aglomeração entre partículas de sílica, quando comparada ao cimento.

Finalmente, a mistura binária de 85% de cimento e 15% de sílica ativa, em massa, apresentou densidade de empacotamento intermediária às obtidas para o cimento e a sílica, sendo igual a 0,577. A relação de vazios foi igual a 0,722. Pode-se perceber que a mistura binária não aumentou a densidade de empacotamento de partículas, conforme esperado, provavelmente devido ao não preenchimento satisfatório pela sílica dos vazios entre os grãos de cimento. É importante ressaltar que a porcentagem de aditivo superplastificante, igual a 1% sobre a massa de aglomerante, pode não ter sido suficiente para promover uma completa dispersão das partículas de sílica ativa, formando assim aglomerados da mesma no compósito. O mesmo ocorreu nas pastas compostas unicamente por sílica ativa. Isso se justifica, pois a área superficial da sílica ativa é muito maior que a do cimento. Além disso, esses aglomerados de sílica podem ter tamanhos maiores que os grãos de cimento, e dessa forma provocam o efeito de afastamento das partículas ao invés do efeito filler.

Ademais à influência do teor do superplastificante associado à elevada área superficial da sílica ativa, há também o efeito da relação a/agl no resultado da densidade de empacotamento obtido para mistura binária. Como já citado, para as pastas de cimento e sílica as relações a/agl que permitiram obter os maiores valores de compacidade foram 0,465 e 1,308 (em volume) ou 0,15 e 0,60 (em massa), respectivamente. No entanto, para a mistura binária a relação a/agl que permitiu maior densidade de empacotamento foi de 0,729 (em volume) ou 0,20 (em massa), valor este intermediário ao obtido para as pastas de cimento e sílica. Primeiramente, a quantidade de cimento na mistura é maior que a de sílica ativa, o que resulta em uma relação a/agl mais próxima da obtida para pasta de cimento. Além disso, De Larrard [18] explica que para

Figura 4 - Relação de vazios e concentração de sólidos das pastas produzidas

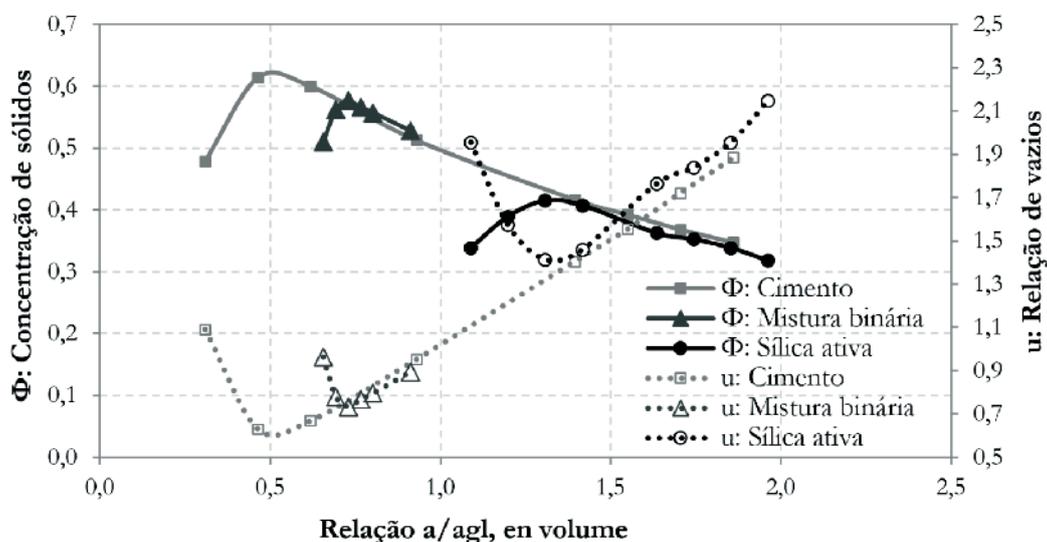


Tabela 2 – Variáveis usadas na aplicação do CPM

Variável	Cimento	Sílica ativa
Fração volumétrica, γ_i (-)	Entre 0,99 e 0,70	Entre 0,01 e 0,30
Densidade de empacotamento, β_i (-)	0,614	0,414
Diâmetro das partículas, d_i (μm)	6,24	0,30

misturas que contém adição de sílica ativa se faz necessário uso de um alto teor de aditivo superplastificante para garantir a melhor dispersão das partículas. Isso porque devido a sua finura ela tende a se aglomerar na forma que o autor chama de “cachos de uva”. Portanto, o resultado da densidade de empacotamento da mistura binária foi influenciado pela associação dos fatores: baixo teor de aditivo superplastificante, baixa relação a/agl e elevada finura da sílica ativa.

Para fins de comparação foram considerados outros quatro trabalhos, desenvolvidos por Wong e Kwan [16, 21, 22] e Miranda [25]. Para a densidade de empacotamento do cimento, nos estudos realizados por Wong e Kwan [21, 22] foram obtidas, pelo mesmo método utilizado no presente artigo, densidades de empacotamento iguais a 0,546 (cimento sem aditivo), 0,586 (cimento com 0,6% de superplastificante de 2ª geração) e 0,622 (cimento com 3% de superplastificante de 3ª geração). Outro estudo, também realizado por Wong e Kwan [16], demonstrou que com 3% de superplastificante a base de policarboxilatos, obteve-se 0,631 para densidade

de empacotamento do cimento. Miranda [25] obteve, pelo método analítico desenvolvido por De Larrard [18], densidades de empacotamento de 0,620 para o cimento. Logo, pode-se observar que essas densidades de empacotamento estão muito próximas das obtidas no presente trabalho, igual a 0,614 para o cimento, com adição de 1% de superplastificante a base de policarboxilatos.

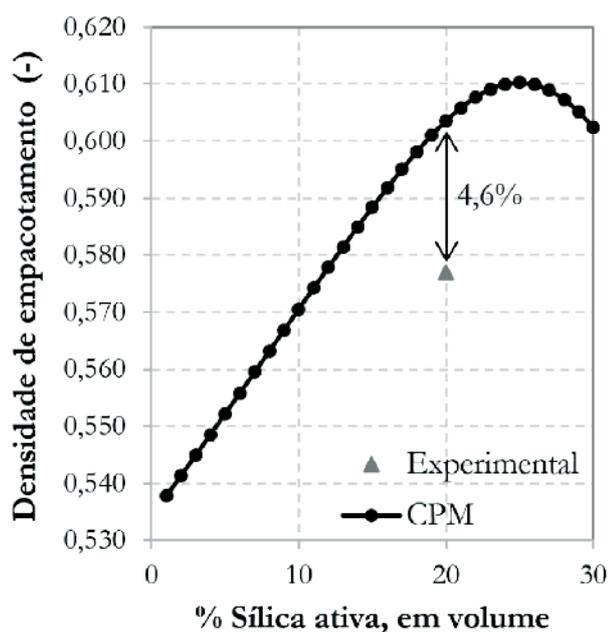
Miranda [25] obteve densidade de empacotamento igual a 0,410 para a sílica ativa [25], sendo este resultado muito próximo do valor obtido no presente trabalho, de 0,414. Finalmente, a mistura binária com 85% de cimento, 15% de sílica ativa e 3% de superplastificante a base de policarboxilatos de 3ª geração apresentou densidade de empacotamento de 0,703 [21, 22] e 0,709 [16]. Já para a composição de 80% de cimento e 20% de sílica obteve-se densidade de empacotamento de 0,644 [25]. Estes resultados estão, também, próximos do obtido no presente trabalho, igual a 0,604. As maiores densidades de empacotamento da mistura binária encontrada pelos autores, pode dever-se à maior porcentagem de aditivo superplastificante utilizado.

Dessa forma, pode-se observar que os resultados de densidade de empacotamento tanto do cimento e da sílica ativa, em separado, como da mistura binária, encontrados no presente trabalho, apresentaram-se muito semelhantes aos obtidos pelos autores [16, 21, 22, 25], tendo em vista os diferentes tipos e porcentagens dos aditivos químicos utilizados, assim como a diferença entre a distribuição granulométrica dos materiais, sílica ativa e cimento, utilizados.

Após a determinação experimental da densidade de empacotamento de cada material, cimento e sílica ativa, torna-se possível aplicar o modelo CPM de empacotamento de partículas. A Tabela 2 apresenta um resumo das variáveis usadas na aplicação deste modelo. Nesta tabela pode-se observar que se optou por variar a porcentagem de sílica ativa de 1 a 30%, em volume, já que o valor máximo de uso deste material recomendado pela literatura, igual a 15% em massa, está neste intervalo. As densidades de empacotamento para cada material foram determinadas experimentalmente, conforme resultados apresentados previamente na Figura 4, e os diâmetros adotados são iguais ao diâmetro D_{50} dado pela curva granulométrica dos materiais, conforme Figura 3. Utilizou-se o valor do índice de compactação K igual a 6,7, segundo recomendado por De Larrard [18] para misturas de pastas homogêneas.

A Figura 5 apresenta os resultados de densidade de empacotamento obtidos para as combinações dos materiais estudados. Nesta figura pode-se observar que a densidade de empacotamento máxima obtida pelo modelo CPM foi igual a 0,610 para porcentagens de sílica ativa variando entre 24 e 26%, em volume. Isto corresponde a porcentagens de sílica ativa variando entre 18 e 20%, em massa. Estes valores, apesar de próximos, são levemente superiores ao recomendado pela literatura, que indica

Figura 5 – Variação da densidade de empacotamento do conjunto de partículas, cimento e sílica ativa, segundo o CPM



uma porcentagem de sílica ativa de no máximo 15%, em massa. É importante observar que o modelo de empacotamento utilizado, o CPM, não considera em suas equações as forças de atração existentes entre as partículas finas. Consequentemente, não considera a aglomeração que as partículas do cimento e da sílica podem vir a sofrer. Isso pode justificar os resultados encontrados, em que o modelo recomenda maiores porcentagens da sílica ativa em misturas.

Além disso, neste estudo considerou-se que o uso de aditivo superplastificante eliminaria a aglomeração dos materiais finos. Porém, não se pode garantir que isto ocorra na prática. Os aditivos superplastificantes colaboram para a diminuição da aglomeração de partículas finas, no entanto, a completa eliminação do fenômeno vai depender da efetividade do aditivo químico, da quantidade adicionada à mistura e também da finura do aglomerante. Ressalta-se que o presente estudo fixou o teor de aditivo em 1% sobre a massa de aglomerante para não se perder a comparação e aferir o empacotamento variando as relações a/agl, excluindo também a avaliação da trabalhabilidade. Para mais, as recomendações da literatura no uso da sílica ativa consideram não apenas o aumento da densidade de empacotamento que o material pode proporcionar, mas também a superfície específica das partículas. Este último fato não é levado em conta pelo modelo CPM.

O resultado experimental obtido para a densidade de empacotamento da mistura nas proporções 80% de cimento e 20% de sílica ativa, em volume (correspondente a 85% de cimento e 15% de sílica ativa, em massa), foi igual a 0,577 (ver Figura 4) e pode ser observado em comparação aos resultados teóricos, igual a 0,604, na Figura 5. A diferença entre os resultados encontrados é igual a 4,6%, o que indica uma boa aproximação do modelo. A diferença observada é, muito provavelmente, resultado da carência do CPM em prever os efeitos de atração entre partículas de elevada finura. Esta característica do modelo foi ressaltada na literatura por outros autores [19, 26], que recomendam a incorporação dos efeitos de interação entre partículas finas na previsão da densidade de empacotamento destes materiais.

6. Conclusões

Após a realização dos experimentos e aplicação do modelo analítico, o CPM, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- O método experimental de determinação da densidade de empacotamento na condição úmida, utilizado para produção das pastas de cimento, sílica ativa e a mistura binária dos dois materiais se mostrou eficiente e simples para determinação da densidade de empacotamento dos materiais finos;
- A densidade de empacotamento de partículas obtida para os materiais estudados, medida na condição úmida, é igual a 0,614 para o cimento e 0,414 para a sílica ativa. A sílica ativa apresentou um valor menor que o do cimento devido à finura das partículas de sílica ativa que tendem a se aglomerar formando uma rede aberta de canais entre os aglomerados. Além disso, a sílica ativa apresenta uma maior superfície específica, o que pode ter diminuído o efeito do aditivo superplastificante utilizado na dispersão das partículas;
- Para a mistura binária (85% de cimento e 15% de sílica ativa, em massa) foi obtido um valor de densidade de empacotamento de 0,577, sendo este um valor intermediário entre os

valores obtidos para cada material individualmente. Sendo assim, no presente trabalho, a sílica ativa não colaborou para o aumento da densidade de empacotamento do cimento. Isso ocorreu provavelmente em razão da elevada finura e superfície específica da sílica ativa, o que possivelmente diminuiu o efeito do aditivo superplastificante, que foi fixado em 1% da massa do aglomerante. Além disso, a relação a/agl utilizada, menor que a obtida para pasta que continha apenas sílica, pode ter prejudicado a dispersão das partículas de sílica ativa, colaborando para maior aglomeração e provocando o afastamento das partículas de cimento, com conseqüente diminuição da densidade de empacotamento. Isso demonstra a necessidade em se considerar durante a dosagem, não apenas o efeito fíler de preenchimento de espaços pela sílica ativa, mas também o efeito da elevada finura deste material e sua demanda de água. Finalmente, a porcentagem de 15% pode ter sido muito elevada, de modo que o volume de sílica ativa adicionada pode superar o volume de vazio entre as partículas de cimento. Ressalta-se que 15% é a porcentagem máxima indicada pela literatura, sendo utilizados valores inferiores em muitas ocasiões;

- De acordo com o modelo de empacotamento de partículas, o CPM, variações na porcentagem de sílica ativa entre 18 e 20%, em massa, acarretariam no empacotamento máximo de 0,610. O valor obtido experimentalmente de 0,577 para a mistura com 15% de sílica ativa é 4,6% inferior ao valor dado pelo modelo, igual a 0,604. Isso se explica, provavelmente, pelo fato de o modelo não contemplar a interação entre partículas finas, como as forças de atração de Van der Waals. Logo, os resultados demonstram a necessidade de considerar estas interações entre partículas na aplicação de modelos de empacotamento a partículas finas.

7. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelas bolsas de mestrado financiadas, ao Laboratório de Materiais e Estruturas (LAME/DCC) da Universidade Federal do Paraná pela disponibilização de laboratórios e equipamentos, à Cimento Itambé e Tecnosil pelo fornecimento do cimento e da sílica ativa utilizadas na pesquisa e, também, ao mestrando Alan C. Polucha por sua colaboração e empenho nos trabalhos laboratoriais.

8. Referências bibliográficas

- [1] AİTCIN, P.C. Concreto de alto desempenho, São Paulo: Pini, 2000.
- [2] RAO, A.G. Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, v.33, 2003, p.1765-1770.
- [3] MAZLOOM, M. RAMEZANIANPOUR, A.A. BROOKS, J.J. Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete. *Cement and Concrete Composites*, v.26, 2004, p.347-357.
- [4] MEHTA, P.K. MONTEIRO, P.J.M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais, São Paulo: Pini, 2ª ed, 2014.
- [5] CHEN, J.J. FUNG, W.W.S. KWAN, A.K.H. Effects of CSF

- on strength, rheology and cohesiveness of cement paste. *Construction and Building Materials*, v.35, 2012, p.979-987.
- [6] LI, L.G. KWAN, A.K.H. Packing density of concrete mix under dry and wet conditions. *Powder Technology*, v.253, 2014, p.514-521.
- [7] LI, Y. KWAN, A.K.H. Ternary blending of cement with fly ash microsphere and condensed silica fume to improve the performance of mortar. *Cement and Concrete Composites*, v.49, 2014, p.26-35.
- [8] NEVILLE, A.M. BROOKS, J.J. *Tecnologia do concreto*, Porto Alegre: Bookman, 2ª ed, 2013.
- [9] GOLDMAN, A. BENTUR, A. Properties of cementitious systems containing silica fume or nonreactive microfillers. *Advanced Cement Based Materials*, v.1, 1994, p.209-215.
- [10] AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. ACI 234 R-96 Guide for the use of silica fume in concrete, 2000.
- [11] SILVA, F.G. LIBORIO, J.B.L. Durabilidade do concreto de alto desempenho com sílica de Fe-Si ou silício metálico em ambientes marinhos. *In: Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica*, Rio Grande, 2004.
- [12] GUTIERREZ, P.A. CANOVAS, M.F. High-performance concrete: requirements for constituent materials and mix proportioning. *ACI Materials Journal*, v.93, 1996.
- [13] KHAN, M.I. Isoresponses for strength, permeability and porosity of high performance mortar. *Building and Environment*, v.38, 2003, p.1051-1056.
- [14] WONG, H.S. RAZAK, H.A. Efficiency of calcined kaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance. *Cement and Concrete Research*, v.35, 2005, p.696-702.
- [15] WONGKEO, W. THONGSANITGARN, P. NGAMJARUJANA, A. CHAIPANICH, A. Compressive strength and chloride resistance of self-compacting concrete containing high level fly ash and silica fume. *Materials and Design*, v.64, 2014, p.261-269.
- [16] WONG, H.H.C. KWAN, A.K.H. Rheology of cement paste: role of excess water to solid surface area ratio. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v.20, n.2, 2008, p. 189-197.
- [17] LI, L.G. KWAN, A.K.H. Mortar design based on water film thickness. *Construction and Building Materials*, v.25, 2011, p.2381-2390.
- [18] DE LARRARD, F. *Concrete mixture proportioning a scientific approach*, London: E & FN Spon, 1999.
- [19] FENNIS, S.A.A.M. *Design of ecological concrete by particle packing optimization*, Delft, 2011, Tese (doutorado) - Technische Universiteit Delft, 256 p.
- [20] OLIVEIRA, I. STUDART, A.R. PILEGGI, R.G. PANDOFELLI, V.C. *Dispersão e empacotamento de partícula: princípios e aplicações em processamento cerâmico*, São Paulo: Fazenda Arte, 2000, 224 p.
- [21] WONG, H.H.C. KWAN, A.K.H. Packing density of cementitious materials: part 1 - measurement using a wet packing method. *Materials and Structures*, v.41, 2008, p.689-701.
- [22] KWAN, A.K.H. WONG, H.H.C. Packing density of cementitious materials: part 2 - packing and flow of OPC + PFA + CSF. *Materials and Structures*, v.41, 2008, p.773-784.
- [23] KLEIN, N.S. *El rol físico del agua en mezclas de cemento Portland*, Barcelona, 2012, Tese (doutorado) - Universitat Politècnica de Catalunya, 247 p.
- [24] FLATT, R.J. *Interparticle Forces and Superplasticizers in Cement Suspensions*, Suíça, 1999, Tese (doutorado) - Escola Politécnica Federal de Lausanne, 330 p.
- [25] MIRANDA, C. R. *Pastas de cimento de alta compactidade para poços de petróleo - processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química*, Rio de Janeiro, 2008, Tese (doutorado) - Instituto Militar de Engenharia, 291 p.
- [26] FENNIS, S.A.A.M. WALRAVEN, J.C. DEN UIJL, J.A. *Compaction-interaction packing model: regarding the effect of fillers in concrete mixture design*. *Materials and Structures*, v.46, 2013, p.463-478.