

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Tese

**Influência da substituição parcial de areia por argilas organofílicas nas
propriedades físicas e mecânicas de compósitos de cimento**

Alessandra Buss Tessaro

Pelotas, 2017

Alessandra Buss Tessaro

Influência da substituição parcial de areia por argilas organofílicas nas propriedades físicas e mecânicas de compósitos de cimento

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Margarete R. F. Gonçalves

Pelotas, 2017

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

T338i Tessaro, Alessandra Buss

Influência da adição de argilas organofílicas no comportamento mecânico e na microestrutura de compósitos cimentícios / Alessandra Buss Tessaro ; Margarete Regina Freitas Gonçalves, orientadora. — Pelotas, 2017.

93 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

1. Bentonita. 2. Argilas organofílicas. 3. compósitos cimentícios. 4. Propriedades físicas. 5. Desempenho mecânico. I. Gonçalves, Margarete Regina Freitas, orient. II. Título.

CDD : 620.11063

Alessandra Buss Tessaro

Influência da substituição parcial de areia por argilas organofílicas nas propriedades físicas e mecânicas de compósitos de cimento

Tese aprovada, como requisito parcial, para a obtenção de grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 19 de abril de 2017.

Banca Examinadora:

.....
Prof.^a Margarete R. F. Gonçalves (Orientadora)
Doutora em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais, pela
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

.....
Prof.^a Amanda Dantas Oliveira
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São
Carlos

.....
Prof. Guilherme Höerh Trindade
Doutor em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

.....
Prof. Charlei Marcelo Paliga
Doutor em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

.....
Prof. Rubens Camaratta
Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade Federal
do Rio Grande do Sul

Agradecimentos

Aos meus pais, pelo apoio e incentivo a minha formação.

Ao meu noivo Eduardo, pela ajuda na confecção e rompimento dos corpos de prova, pelo apoio e pela paciência durante todo esse trajeto.

Às minhas tias Gladis, Lia e Noemi (in memoriam), por sempre terem incentivado os estudos e por toda ajuda e cuidados!

À minha orientadora Margarete, pela orientação e toda a ajuda durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Antonio, pela obtenção da argila.

Ao professor Darci e a Aline, pela ajuda nos ensaios dos corpos de prova.

A minha colega do PPGCEM Viviane, por toda a ajuda para a realização desse trabalho.

A Gabriela, por toda a ajuda na parte prática do trabalho!

Aos meus amigos Boni e Stigger, pelo incentivo e toda a ajuda durante a tese.

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Resumo

TESSARO, Alessandra Buss. **Influência da substituição parcial de areia por argilas organofílicas nas propriedades físicas e mecânicas de compósitos de cimento**. 2017. 89f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

O objetivo principal desse trabalho foi o de analisar as propriedades físicas e mecânicas de compósitos de cimento, areia e argila organofílica obtida em laboratório, visando à obtenção de uma argamassa menos absorvente para aplicação em revestimentos externos. No estudo foram utilizados dois tipos de argilas organofílicas, uma modificada em laboratório e outra obtida comercialmente (CLOISITE 15A). Para a obtenção dos compósitos foi utilizado o cimento CP V ARI. As misturas obedeceram a proporção 3:1 (areia: cimento) e em substituição de parte da areia foram utilizadas as argilas organofílicas laboratorial e comercial nas quantidades de 0,2; 0,5; 1; 2; e 5%. A relação água/cimento testada foi de 0,48. Os compósitos foram caracterizados quanto a retração linear, porosidade, absorção de água, resistência à tração na flexão e resistência à compressão e, também, foram analisados quanto a microestrutura. Os resultados obtidos foram analisados comparativamente entre si. Os resultados finais do trabalho mostraram que os compósitos com o teor de 0,2% de argila organofílica laboratorial e comercial apresentaram melhor desempenho mecânico que o compósito de cimento e areia sem argila; que o tamanho de partícula das argilas laboratorial e comercial influenciaram diretamente na retração, porosidade e absorção de água dos compósitos e que o compósito com argila organofílica laboratorial não apresentou a redução da absorção de água esperada.

Palavras-chave: bentonita; argilas organofílicas; compósitos cimentícios; propriedades físicas; desempenho mecânico.

Abstract

TESSARO, Alessandra Buss. **Influence of partial replacement of sand by organophilic clays on the physical and mechanical properties of cement composites.** 2017. 89f. Thesis (Doctoral Degree in Materials Science and Engineering) - Federal University of Pelotas, Pelotas, 2017.

The main objective of this work was to analyze the physical and mechanical properties of composites of cement, sand and organophilic clay obtained in the laboratory, in order to obtain a less absorbent mortar for application in external coatings. In the study, two types of organophilic clays were used, one modified in the laboratory and the other commercially obtained (CLOISITE 15A). The CP V ARI cement was used to obtain the composites. The mixtures corresponded to the 3: 1 ratio (sand: cement) and replacing part of the sand was used the laboratory and commercial organophilic clays in the amounts of 0.2; 0.5; 1; 2; And 5%. The water / cement ratio tested was 0.48. The composites were characterized as linear retraction, porosity, water absorption, tensile strength in flexion and compressive strength, and also were analyzed for microstructure. The results obtained were analyzed comparatively to each other. The final results of the work showed that the composites with the 0.2% content of laboratory and commercial organophilic clay presented better mechanical performance than cement and sand composite without clay; That the particle size of the laboratory and commercial clays directly influenced the retraction, porosity and water absorption of the composites and that the composite with laboratory organophilic clay did not show the reduction of the expected water absorption.

Keywords: bentonite; Organophilic clays; Mortars; physical properties; Mechanical performance.

Lista de Figuras

Figura 1	Representação esquemática dos tipos de associação das argilas.....	17
Figura 2	Um exemplo da representação da organização das folhas tetraédricas e octaédricas das argilas.....	18
Figura 3	Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (A) e de uma folha octaédrica (B).....	19
Figura 4	Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita.....	19
Figura 5	Composição da argila bentonita.....	21
Figura 6	Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.....	23
Figura 7	Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R= radical orgânico, X- = halogênio.....	25
Figura 8	Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila.....	26
Figura 9	Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila.....	29
Figura 10	Modelos de agregação de cadeias alquila: a) cadeias curtas isoladas, monocamada lateral; b) cadeias de comprimento intermediário, desordem no plano e interligação para formar estruturas quase bicamadas; c) cadeias compridas: ordem das camadas intermediárias aumenta levando à formação de um meio tipo líquido cristalino.....	29
Figura 11	Configurações moleculares de surfactantes com cadeias carbônicas de diferentes tamanhos intercalados em argilas com diferentes capacidades de troca de cátions em modelagem molecular: a) monocamada (C9, CTC= 0,8 meq/g); b) bicamada (C11, CTC = 1,0 meq/g); c) tricamada (C19, CTC=1,5 meq/g).....	30
Figura 12	Grupos de resultado de compressão.....	33
Figura 13	Fluxograma com o desenvolvimento da pesquisa.....	42
Figura 14	Retração linear na espessura dos corpos de prova de argila comercial.....	48
Figura 15	Retração linear no comprimento dos corpos de prova de argila	

	comercial.....	49
Figura 16	Retração linear na espessura dos corpos de prova de argila laboratorial.....	52
Figura 17	Retração linear no comprimento dos corpos de prova de argila laboratorial.....	52
Figura 18	Regressão linear da espessura dos corpos de prova.....	54
Figura 19	Regressão linear do comprimento dos corpos de prova.....	54
Figura 20	Porosidade dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica (laboratorial e comercial).....	57
Figura 21	Análise de variância.....	59
Figura 22	Resultados de tração na flexão em corpos de prova com argila comercial.....	60
Figura 23	Resultados de tração na flexão em corpos de prova com argila laboratorial.....	61
Figura 24	Resistência à tração na flexão dos compósitos de cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial), relativa à média de três corpos de prova com idade de 7 dias de cura.....	61
Figura 25	Resistência à tração na flexão dos compósitos de cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial), relativa à média de três corpos de prova com idades de 28 dias de cura.....	62
Figura 26	Regressão linear das argilas comerciais e laboratoriais.....	63
Figura 27	Resultados a resistência a compressão da argila comercial.....	64
Figura 28	Resultados a resistência a compressão da argila laboratorial.....	65
Figura 29	Absorção de água dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial) com 24h de imersão.....	68
Figura 30	Absorção de água dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial) com 48h de imersão.....	68
Figura 31	Absorção de água dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial) com 72h de imersão.....	69
Figura 32	Micrografia do compósito de cimento e areia sem argila	

	organofílica.....	72
Figura 33	Micrografia do compósito de cimento e areia com 0,2% de argila organofílica laboratorial.....	72
Figura 34	Micrografia do compósito de cimento e areia com 0,2% de argila organofílica comercial.....	73

Lista de Tabelas

Tabela 1	Classificação sistemática das argilas cristalinas.....	20
Tabela 2	Sais quaternários de amônio usados na obtenção de argilas organofílicas.....	25
Tabela 3	Distância interplanar basal da argila sem tratamento e com tratamento com diferentes surfactantes.....	26
Tabela 4	Tempo para o início das reações de misturas de cimento-bentonita.....	32
Tabela 5	Dosagem usuais de misturas cimento-bentonita.....	32
Tabela 6	Propriedades das argamassas.....	39
Tabela 7	Formulações dos compósitos de cimento, areia e argilas organofílicas (% em peso).....	44
Tabela 8	Estatística descritiva da retração linear da espessura de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila e argila comercial (Cloisite 15A).....	49
Tabela 9	Estatística descritiva da retração linear do comprimento de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila comercial (Cloisite 15A).....	50
Tabela 10	Média e erro padrão dos valores de retração linear de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila comercial (Cloisite 15A).....	51
Tabela 11	Estatística descritiva da retração linear de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial.....	53
Tabela 12	Estatística descritiva da retração linear de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial.....	53
Tabela 13	Média e erro padrão dos valores de retração linear de corpos de prova de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial.....	54
Tabela 14	Porosidade de compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila comercial (CLOISITE 15A).....	58

Tabela 15	Porosidade de compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial.....	58
Tabela 16	Média e erro padrão dos valores de porosidade de corpos de prova dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas.....	58
Tabela 17	Estatística descritiva da resistência à tração na flexão de corpos de prova dos compósitos com argila organofílica comercial (Cloisite 15A).....	59
Tabela 18	Estatística descritiva da resistência à tração na flexão de corpos de prova dos compósitos com argila organofílica laboratorial.....	60
Tabela 19	Média e erro padrão dos valores de resistência à tração na flexão de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas.....	63
Tabela 20	Estatística descritiva da resistência à compressão de corpos de prova de compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica comercial (cloisite 15A).....	64
Tabela 21	Estatística descritiva da resistência à compressão de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial.....	65
Tabela 22	Média e erro padrão dos valores de resistência à compressão de compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas.....	67
Tabela 23	Média e erro padrão dos valores dos pesos de absorção de água de compósitos com argilas organofílicas.....	70
Tabela 24	Média e erro padrão dos valores de porcentagem de absorção de compósitos com argilas organofílicas.....	71
	Parâmetros do cimento CPV-ARI Itambé.....	87
Tabela 25	Resistência a compressão do cimento CPV-ARI Itambé.....	87
Tabela 26	Adições permitidas no cimento CPV-ARI Itambé.....	87

Lista de Abreviaturas e Siglas

CLSM	Materiais Controlados de Baixa Resistência
CPV ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	Transformada de Fourier
UFPeI	Universidade Federal de Pelotas

Sumário

Resumo	6
Abstract.....	7
Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas.....	11
Lista de Abreviaturas e Siglas	13
1 Introdução	14
1.1 Objetivos	15
1.1.1 Objetivo geral	15
1.1.2 Objetivos específicos	16
1.2 Estrutura da pesquisa.....	16
2 Revisão bibliográfica	17
2.1 Argilas naturais.....	17
2.2 Bentonita	21
2.3 Argilas organofílicas	25
2.4.1 Compósito cimento e areia (Argamassas).....	33
2.4.2 Compósito cimento e bentonita	37
3 Materiais e Métodos	42
3.1 Matérias primas	43
3.2 Formulações de compósitos de cimento, areia e argila organofílica	44
3.3 Obtenção de corpos de prova e ensaios de caracterização	45
3.3.1 Retração linear.....	45
3.3.2 Índice de vazios	46
3.3.3 Resistência à tração na flexão e resistência à compressão	46
3.3.4 Absorção de água	46
3.3.5 Análise da microestrutura.....	47

4 Resultados e Discussão	48
4.1 Retração linear	48
4.2 Índice de vazios	57
4.3 Resistência à tração na flexão	59
4.5 Absorção de água	68
4.6 Análise da microestrutura	72
5 Conclusões	75
Referências Bibliográficas.....	77
Anexo – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CP V - ARI).....	87

1 Introdução

As argilas são compostas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio e suas propriedades mineralógicas e tecnológicas são definidas de acordo com os argilominerais que as compõem (BERGAYA; LAGALY, 2006).

O avanço ocorrido na área de ciência dos materiais propiciou a obtenção de novos materiais, melhorando as suas características. Isso fez com que fossem ampliadas as possibilidades do uso das argilas para a obtenção de materiais cerâmicos, como, por exemplo, de aditivos para cimentos e em nanocompósitos (GONÇALVES *et al.*, 2014).

Um exemplo desses avanços é a alteração na ordenação dos átomos constituintes das argilas, alterando o caráter hidrofílico da superfície para hidrofóbico (organofílico), através da troca catiônica de cátions inorgânicos, como Na^+ , K^+ , por cátions orgânicos (SILVA, 2012).

A argila mais utilizada para essa alteração é a bentonita, composta predominantemente por montmorilonita (PAIVA *et al.*, 2008; CHOUDALAKIS; GOTSIS, 2009), caulinita, illita, feldspatos, anfibólios, cristobalita e quartzo. Possui diversas aplicações industriais devido as suas características plásticas, como, por exemplo, perfuração de poços de petróleo, poços artesianos, nas moldagens de peças na indústria de fundição (SILVA, 2012) e como materiais de vedação em misturas com cimento (CHEGATTI, 2012).

As argilas bentonitas são empregadas para o processo de organofilização devido ao seu pequeno tamanho, a sua alta capacidade de troca catiônica (CTC) e ao seu inchamento em água, fazendo com que as reações de intercalação sejam eficientes (PAIVA *et al.*, 2008; RODRIGUES, 2009; SANTOS, 1992).

A bentonita é modificada superficialmente através de troca catiônica, onde ocorre a troca dos cátions Na^+ . A modificação acontece dispersando e hidratando a

argila e adicionando surfactante em meio aquoso para que o espaçamento basal entre as lamelas aumente. Um exemplo de aplicação de bentonitas modificadas é na retenção de efluentes contendo moléculas orgânicas, como combustíveis e indústria têxtil (OZACAR; SENGIL, 2006).

No presente trabalho investigou-se a influência da substituição parcial da areia de compósitos de cimento e areia por argilas organofílicas nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de compósitos de cimento. Foram utilizados dois tipos de argila, uma laboratorial e outra comercial. As propriedades físicas analisadas foram retração linear, porosidade, resistência à tração na flexão, resistência à compressão e absorção de água. Na análise da microestrutura buscou-se observar a variação do tamanho do poro formado na microestrutura dos compósitos. Os resultados obtidos com os compósitos de cimento, areia e argila organofílica laboratorial foram comparados com os obtidos nos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica comercial.

A argila organofílica laboratorial utilizada foi obtida no desenvolvimento de uma pesquisa que resultou na dissertação intitulada “Modificação superficial de bentonita sódica para obtenção de argila organofílicas”. Na pesquisa foram obtidas argilas organofílicas laboratoriais por meio de troca catiônica de uma bentonita sódica organofilizada com o surfactante Praepagen WB. Nesta tese, das argilas organofílicas obtidas, utilizou-se a de maior espaçamento basal (40,3Å), obtida na concentração de 150% da CTC da bentonita sódica original (MARQUES, 2015).

O caráter inovador do presente trabalho está na aplicação de argila organofílica em um compósito de cimento e areia, visando à redução de sua absorção de água e a obtenção de uma argamassa menos permeável para uso em revestimento externo.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo principal desse trabalho foi o de analisar as propriedades físicas, mecânicas e a microestrutura de um compósito de cimento, areia e argila organofílica obtida em laboratório, visando a obtenção de uma argamassa menos absorvente para aplicação em revestimentos externos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Formular e obter compósitos de cimento e areia e de cimento, areia e diferentes teores de argilas organofílicas (laboratorial e comercial);
- Caracterizar física e mecanicamente os compósitos obtidos quanto a:
 - Retração linear;
 - Índice de vazios;
 - Resistência à tração na flexão e à compressão;
 - Absorção de água;
- Analisar comparativamente as propriedades físicas e mecânicas obtidas nos compósitos;
- Analisar os resultados buscando identificar a quantidade de argila organofílica que propiciou mudanças significativas nas propriedades físicas e mecânicas.

1.2 Estrutura da pesquisa

A presente tese possui a seguinte estrutura: cinco capítulos e um anexo. Os capítulos são dispostos como segue: o primeiro capítulo contém a introdução, objetivos e estrutura do trabalho; o segundo capítulo apresenta a revisão da literatura sobre argilas, argilas organofílicas e compósitos de cimento e areia (argamassa); o terceiro capítulo trata dos materiais e métodos utilizados na parte experimental do trabalho; o quarto capítulo apresenta os resultados e discussão; o quinto e último capítulo apresenta as conclusões obtidas. Na sequência ocorrem as referências bibliográficas, um anexo com informações sobre o cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV ARI) e um apêndice com tabelas com os valores obtidos para as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial).

2 Revisão bibliográfica

2.1 Argilas naturais

As argilas são materiais inorgânicos naturais, também são conhecidas como silicatos lamelares e continuam sendo muito utilizadas nos vários processos envolvidos na modificação química, procurando maiores aplicações, tanto acadêmicas como tecnológica (FERREIRA, 2009).

As argilas podem apresentar os seguintes arranjos: agregação, dispersão, floculação e defloculação (Figura 1) e, também, com mais de um tipo de associação ao mesmo tempo, tendo um estado predominante (SANTOS, 1989 *apud* PEREIRA *et al.*, 1997).

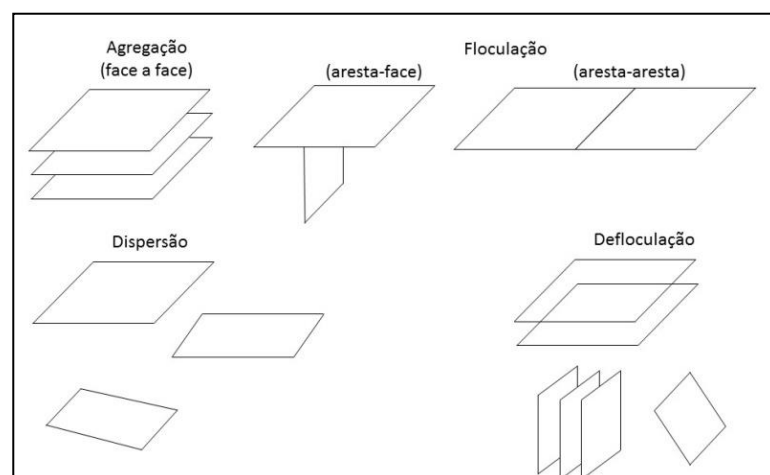


Figura 1 - Representação esquemática dos tipos de associação das argilas.

Fonte: Santos (1989 *apud* PEREIRA *et al.*, 1997).

De acordo com Lummus e Azar (1986 *apud* CAETANO, 2014, p.26), “a associação do tipo face-a-face conduz a macroflocos de partículas, enquanto que as associações face-a-aresta e aresta-a-aresta conduzem a volumosas estruturas de

“castelo-de-cartas” tridimensionais”.

A aglomeração provoca queda na resistência do gel, pois reduz o número de unidades disponíveis para formar uma estrutura de gel, bem como a superfície disponível para a interação de partículas. O inverso da aglomeração é a dispersão (LUMMUS; AZAR, 1986).

Segundo Luckham e Rossi (1999), se a concentração de argila for suficientemente alta, a floculação formará um gel em vez de formar flocos individuais. Para os autores, a energia de interação presente nos sistemas floculados é diferente para cada tipo de associação: a associação do tipo face-a-face conduz a flocos largos e espessos, enquanto que as associações do tipo face-a-aresta e aresta-a-aresta conduzem a estruturas volumosas em três dimensões do tipo castelo-de-cartas.

Os argilominerais possuem granulação muito fina e são formados por silicatos de alumínio hidratados do grupo da caulinita, montmorilonita, illita, clorita e vermiculita de granulação fina (LIMA JÚNIOR *et al.*, 2011).

De acordo com Duarte-Neto *et al.* (2014), a estrutura dos argilominerais é composta por lamelas cristalinas de espessura nanométricas quase bidimensionais empilhadas e possuem menos que 1nm de espessura e poucas centenas de nanômetros de diâmetro médio. Cada lamela é formada pelo empilhamento de dois tipos de folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica (Figura 2).

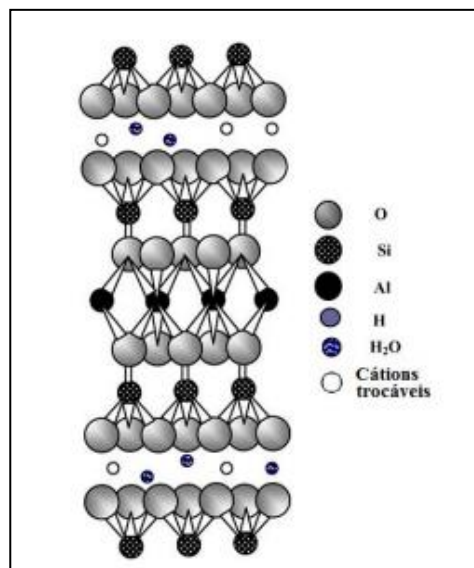


Figura 2 – Um exemplo da representação da organização das folhas tetraédricas e octaédricas das argilas.

Fonte: Duarte-Neto *et al.* (2014).

As folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de Si-O com oxigênios compartilhados (Figura 3). Conforme Fahrenholtz (2008, p.77):

[...] cada tetraedro compartilha três de seus oxigênios com três tetraedros vizinhos, resultando em uma fórmula estrutural de $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ para a folha. Da mesma forma, as folhas octaédricas são compostas por cátions Al^{3+} ligados a ânions O^{2-} e OH^- , resultando em uma fórmula química efetiva de $(\text{AlO}(\text{OH})_2)_n$. A estrutura dessa camada é mostrada na Figura 3 - B. A ligação entre as folhas cristalinas octaédricas e tetraédricas é feita quando cada tetraedro Si-O compartilha um oxigênio com um octaedro Al-O/OH.

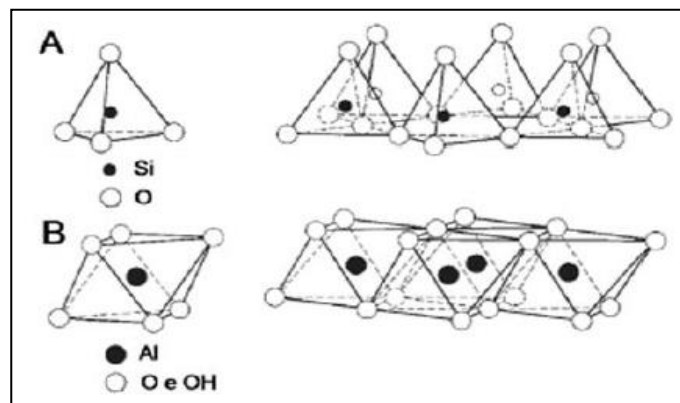


Figura 3 - Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (A) e de uma folha octaédrica (B).

Fonte: Fahrenholtz (2008)

Os grupos de argilas são classificados conforme as folhas se arranjam, formando as lamelas: 1:1 (uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica) e 2:1 (uma folha octaédrica está entre duas folhas tetraédricas), conforme demonstrado na Figura 4 (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

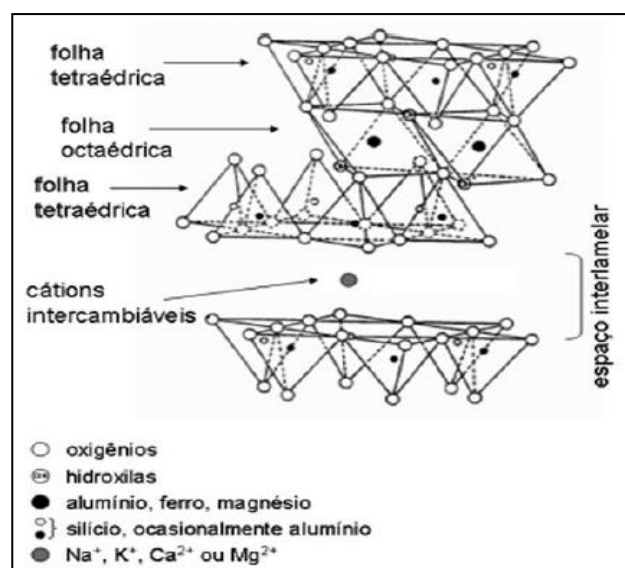


Figura 4 - Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita.

Fonte: Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009).

De acordo com Valenzuela-Díaz e Souza Santos (2001), as ligações químicas entre os átomos dentro de cada folha são fortes (ligações covalentes), mas as ligações entre as lamelas adjacentes são fracas, o que permite a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou tensão mecânica.

Segundo Velde (2005), o tipo mais comum de argila 1:1 é a caulinita. Entre as argilas 2:1, a montmorilonita é a mais abundante e com mais fins tecnológicos. A Tabela 1 apresenta a classificação das argilas.

Tabela 1 - Classificação sistemática das argilas cristalinas.

Arranjo - grupo	Exemplo das espécies
2:1 - Talco	Talco: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Pirofilita: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2:1 - Esmeclita	Hectorita: $\text{M}^{+}_{0,33}(\text{Mg}_{2,67}\text{Li}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$
	Montmorilonita: $\text{M}^{+}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$
2:1 - Vermiculita	Vermiculita: $\text{M}^{+}_{0,86}(\text{MgFe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$
2:1 - Mica	Lepidolita: $\text{K}(\text{Al}, \text{Li})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Ilita: $\text{K}(\text{Al}, \text{Li})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
1:1 - Caulinita	Caulinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Fonte: Velde (2005)

As argilas podem ter aplicações na agricultura e indústrias de cerâmica, metalúrgica, cosméticos, indústria petrolífera, farmacêutica, papel, tintas, entre outras. Uma das aplicações mais importantes é como adsorvente na clarificação de óleos, no tratamento de águas residuais e na retenção de agroquímicos (DUARTE NETO *et al.*, 2014). Normalmente algumas aplicações da argila se tornam viável após a modificação superficial (PAIVA *et al.*, 2008).

Os sítios ativos situados nas arestas da estrutura das argilas mudam sua carga em função da variação do pH. Com o aumento do pH haverá adsorção e com a diminuição do pH uma dessorção de cátions, isso faz com que sejam alteradas as cargas das arestas (DUARTE-NETO *et al.*, 2014).

As montmorilonitas possuem uma alta capacidade de troca de cátions (CTC) dentro das lamelas cristalinas, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros presentes em uma solução aquosa sem modificar a estrutura cristalina. Pela CTC é possível modificar as argilas quimicamente, alterando suas propriedades físico-químicas e aplicações tecnológicas. Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos. A hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de água entre

as lamelas das argilas causando inchamento ou expansão, com isso aumentando as distâncias interlamelares (VELDE, 2005).

Quando há água suficiente ocorre inchamento das argilas, provocando a dispersão, isso ocorre devido a sua capacidade de adsorção de água. Quando a densidade de carga aumenta, a energia que mantém as lamelas unidas também aumenta, tornando a dispersão das camadas mais difícil. As argilas com CTC alta tendem a formar suspensões com partículas maiores do que outra argila com CTC mais baixa (SARTORI *et al.*, 2011).

De acordo com a Associação Nacional da Indústria Cerâmica (2014), as argilas se classificam em: argila natural, argila refratária, caulim ou argila da china, argilas de bola (Ball-Clay), argilas para grês, argilas vermelhas, bentonita e argila expandida.

Por ter sido a matéria prima das argilas organofílicas utilizadas nesse trabalho, na sequência apresentar-se-á informações mais detalhadas somente sobre a argila bentonita.

2.2 Bentonita

A argila bentonita origina-se das alterações de cinzas vulcânicas. Seu nome é devido a um depósito na região de Fort Benton nos EUA (SILVA, 2012). É uma argila plástica e coloidal constituída por montmorilonita e outros minerais do grupo das esmectitas (Figura 5) com outros componentes, como: caulinita, ilita, feldspatos, anfibólios, cristobalita e quartzo. Além deste, também são constituídas por micas e feldspatos (SOUZA SANTOS, 1989 *apud* MENEZES *et al.*, 2009). Darley e Gray (1988) definem a bentonita como uma argila de granulometria fina, que contém um mínimo de 85% de montmorilonita.

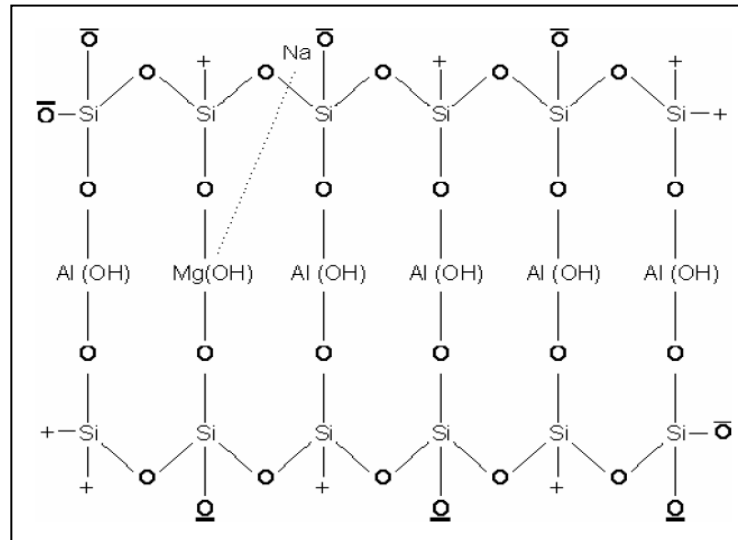


Figura 5 – Composição da argila bentonita.
Fonte: Lummus e Azar (1986).

Os Estados Unidos são os maiores produtores de bentonita no mundo, produzindo mais de 43% da produção mundial, seguido pela Grécia (9,4%) e pela Turquia (8,5%). Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (2015), o Brasil é responsável por 2% da produção mundial de bentonita. As maiores reservas brasileiras estão localizadas nos estados da Paraíba e do Paraná, com respectivamente 55 e 24% do total disponível.

As principais propriedades da bentonita são:

[...] moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de 800 m²/g, elevada capacidade de inchamento em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (PAIVA *et al.*, 2008, p.214).

Quando há troca dos cátions interlamelares da argila por cátions orgânicos como, por exemplo, surfactantes, o caráter da argila é modificado de hidrofílica para hidrofóbica e torna-se argila organofílica, sendo capaz de adsorver compostos orgânicos (VAZQUEZ *et al.*, 2008; FROEHNER *et al.*, 2009).

As bentonitas naturais apresentam com maior frequência os cátions trocáveis Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺. A ocorrência mais comum é de bentonitas policatiônicas com predominância de um cátion, a exemplo o Na⁺ nas bentonitas de Wyoming (EUA) ou Ca²⁺ nas bentonitas do Mississippi (EUA).

Existem dois tipos de argilas bentonitas: as que não incham em presença de água (cálcicas) e as que incham em presença de água (sódicas). As bentonitas sódicas adsorvem água inchando e aumentando de volume até a completa esfoliação de suas lamelas cristalinas em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos. As bentonitas cálcicas não se esfoliam em suspensão aquosa. As bentonitas produzidas no Brasil são cálcicas e o país não tem reservas de bentonitas sódicas. Toda bentonita sódica disponível no país ou é importada ou é produzida a partir da bentonita cálcica (ALVES *et al.*, 2008). A única bentonita brasileira contendo parte aceitável de sódio como cátion trocável está localizada no município de Boa Vista, Paraíba (SANTOS, 1989).

Se o cátion trocável for sódio, o espaçamento é em média 9,8Å quando a argila é exposta ao ar e chega a um máximo de 40,0Å quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (LUMMUS; AZAR, 1986). Até os 40,0Å de expansão basal, as camadas lamelares são atraídas umas às outras pelas forças de Van Der Waals. Aos 40,0Å, as camadas estruturais não possuem praticamente forças de atração entre si suficientes para formar o empilhamento das camadas basais e se dispersam no líquido (SANTOS, 1992).

Se o cátion for cálcio, potássio, magnésio, alumínio ou ferro, a água é adsorvida até determinada quantidade, as partículas hidratadas continuam unidas, não sendo rompidas as forças de Van Der Waals. Isto pode ser observado quando a argila em solução aquosa, após agitação e repouso, apresenta-se floculada, com uma camada de água límpida sobre a camada de argila depositada no fundo do recipiente (SANTOS, 1992). Segundo Lummus e Azar (1986), quando o cátion associado à estrutura da argila é o cálcio, o inchamento interlamelar varia de 11,8Å, quando em estado seco, a um máximo de 18,0Å em solução aquosa.

Esta diferença no inchamento das argilas sódicas e cálcicas, de acordo com Silva e Ferreira (2008), está representada na Figura 10.

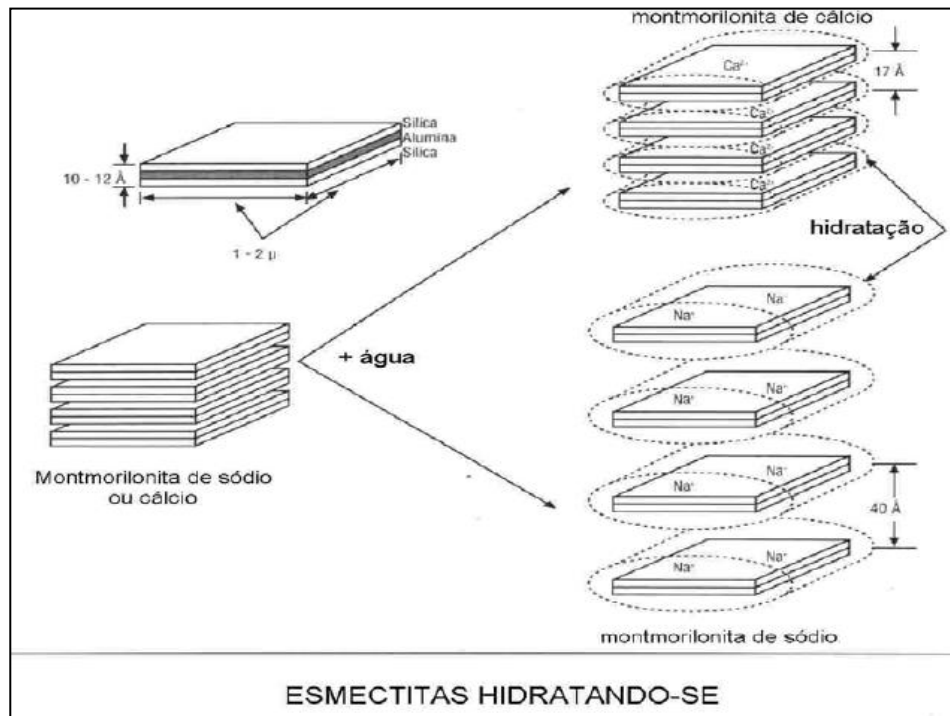


Figura 6 - Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.

Fonte: Lummus e Azar (1986).

Segundo Lummus e Azar (1986), conforme a adsorção de água interlamelar avança tem-se a separação das camadas de argila, expondo uma maior área para hidratação.

A hidratação é resultante das forças de cisalhamento aplicadas às dispersões, que quebram as ligações químicas das estruturas das argilas, resultando na exposição de valências positivas do silício, negativas dos átomos de oxigênio, ou ambas, dependendo de onde ocorra a quebra, como pode ser visualizado na Figura 10. Estes íons adsorvem maior quantidade de água, promovendo assim uma maior delaminação das camadas de argila. Esta água adsorvida é chamada de “água de ligação quebrada” e promove diminuição da água livre disponível. Este fenômeno justifica a aplicação de elevadas taxas de cisalhamento quando do preparo de misturas de bentonita e explica o porquê da viscosidade destas misturas aumentar quando o cisalhamento é aplicado (LUMMUS; AZAR, 1986, p.135).

O diâmetro das lamelas da argila montmorilonita é de aproximadamente 100nm, a espessura pode chegar até 1nm e as dimensões laterais podem variar de 30nm a várias micra, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo atingir aproximadamente 1000 (SANTOS, 1989; MERINSKA *et al.*, 2002; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

2.3 Argilas organofílicas

A modificação química das argilas modifica as propriedades físico-químicas, gerando novas aplicações aos materiais para utilização em diversos fins (COELHO *et al.*, 2007). São dois os tipos de modificação química:

[...] a organofilização das argilas, que torna as superfícies das lamelas hidrofóbicas, e a pilarização, onde o ajuste da distância interlamelar é feito pela intercalação de cátions inorgânicos de diferentes tamanhos (TEIXEIRA NETO; TEIXEIRA NETO, 2009).

Segundo Paiva *et al.* (2008), em 1920 iniciaram-se as pesquisas sobre organofilização das argilas. As argilas organofílicas possuem moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais (KAKEGAWA; OGAWA, 2002). Inserindo moléculas orgânicas ocorre a expansão entre os planos da argila e muda sua natureza de hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica (PAIVA *et al.*, 2008). As argilas mais utilizadas são as bentonitas com os cátions trocáveis Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} .

As argilas organofílicas possuem inúmeras aplicações industriais. A maior parte da argila organofílica utilizada no Brasil é importada. Sua produção é pequena no Brasil, assim o desenvolvimento tecnológico da fabricação de argilas organofílicas em escala industrial é economicamente interessante (TEIXEIRA NETO; TEIXEIRA NETO, 2009).

Há vários métodos para organofilização das argilas (PAIVA *et al.*, 2008; COSTA FILHO *et al.*, 2005) e normalmente a argila é dispersa em água quente (cerca de 80°C) e adiciona-se o surfactante sob agitação por um determinado período de tempo, após a argila é lavada e seca.

A modificação de argilas comumente é realizada utilizando sais quaternários de amônio (PAIVA *et al.*, 2008; BARBOSA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2007; MENEZES *et al.*, 2008; BERTAGNOLLI *et al.*, 2009; XI *et al.*, 2004). Esses sais representam o estado final na aquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio, conforme ilustrado na Figura 7.

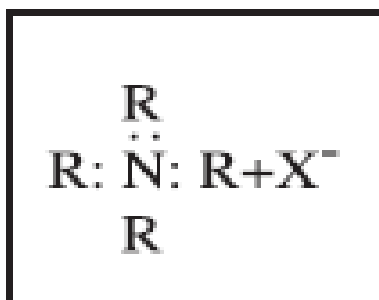


Figura 7 - Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R= radical orgânico, X- = halogênio.
Fonte: Morrison e Boyd (1996).

Os sais quaternários de amônio são produzidos a partir de aminas de cadeia longa (PAIVA *et al.*, 2008), geralmente estão na forma de cloreto ou brometo e comumente são usados na preparação de argilas organofílicas – estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Sais quaternários de amônio usados na obtenção de argilas organofílicas.

Sal quaternário	Fórmula química
Haleto de diestearil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2N^+X^-]$
Haleto de dialquil dimetil amônio	$[(CH_3)_2R_2N^+] X^-$
Haleto de alquil benzil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)RN^+] X^-$
Haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})(C_2H_4OH)N^+]X^-$
Haleto de alquil trimetil amônio	$[(CH_3)_3R_2N^+] X^-$
Haleto de cetil trimetil amônio	$[C_{12}H_{33}N^+(CH_3)_3] X^-$

Fonte: Paiva *et al.* (2008).

Os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita, passando-a de hidrofílica para organofílica (JOSÉ *et al.*, 2002), como mostra a Figura 8.

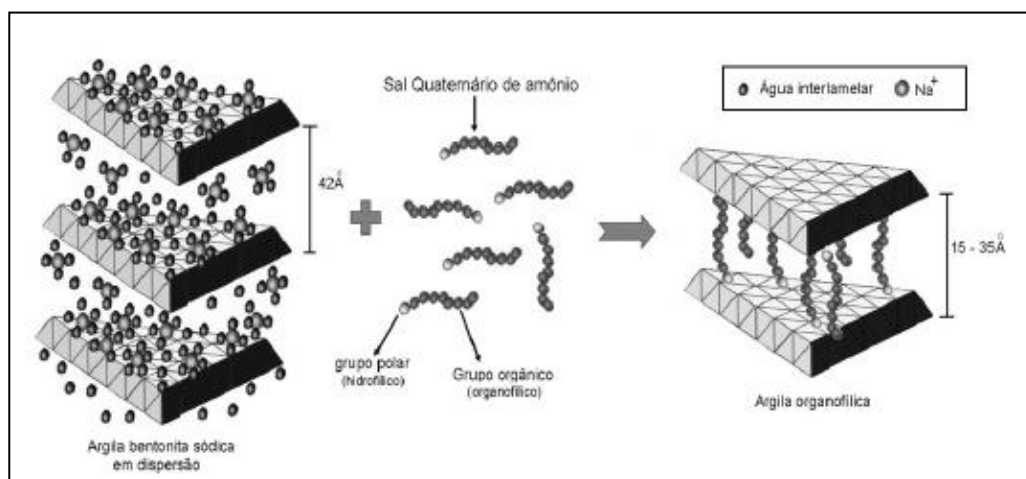


Figura 8 - Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila.

Fonte: JOSÉ *et al.* (2002).

A presença de cátions quaternários de cadeias alquílicas com até 10 átomos de carbono diminui o espaçamento basal para 13,6Å e a partir de 12 átomos o espaçamento basal vai para 17,6Å (JORDAN, 1949).

Os cátions quaternários de cadeia longa, como C₁₆ ou C₁₈, permitem a formação de grandes galerias com maiores diâmetros entre as camadas 2:1 com propriedades hidrofóbicas, provocando um maior inchamento da distância interplanar das argilas (LAGALY, 1982).

Araújo *et al.* (2006) observaram por DRX a variação da distância interplanar basal de bentonita tratada com diferentes sais quaternários de amônio, como mostra a Tabela 3. Os autores concluíram que não existe correlação entre a estrutura química do sal e o aumento da distância interplanar basal da argila, visto que os sais Genamin e Brometo diferem apenas no halogênio na estrutura (o primeiro cloro e o segundo bromo), mas apresentaram grande diferença nas distâncias interplanares basais. Este resultado deve-se ao fato de haver diferentes disposições para os sais na estrutura da argila.

Tabela 3 – Distância interplanar basal da argila com diferentes surfactantes.

Surfactante utilizado		Nomenclatura do surfactante	Distancia interplanar basal (A)
Argila sem tratamento		-	14,5
Argila tratada	Dodigen	Cloreto de alquil benzil dimetil amônio	22,0
	Genamin	Cloreto de cetil trimetil amônio	21,8
	Praepagen	Cloreto de estearil dimetil amônio	35,2
	Brometo	Brometo de cetil trimetil amônio	39,1

Fonte: Adaptado de Araújo *et al.* (2006).

A composição e o tamanho dos cátions determinam a distância interplanar basal da argila organofílica e também controlam um conjunto amplo de propriedades, especialmente adsorptivas e coloidais, que levam ao seu grande uso industrial atual (FU; QUTUBUDDIN, 2001).

Para a alteração da distância interplanar basal a intercalação/esfoliação de argilas por polímeros fundidos é considerada um bom método, ainda que estes ainda possuam dificuldades que impossibilitam que seja utilizado em escala industrial. No processo, além das proporções adequadas para se obter compatibilidade para uma boa dispersão, é necessário verificar a estabilidade térmica do surfactante nas temperaturas de processamento. Estudos mostraram que a decomposição de alguns sais pode começar a ser significativa em temperatura da ordem de 180°C (XIE *et al.*, 2001).

Os métodos de organofilização geralmente envolvem a preparação de suspensões aquosas de argila, com concentrações entre 3 e 10% em massa, e a adição de soluções de sais quaternários de amônio à suspensão (MEIER *et al.*, 2001). A argila organofílica assim obtida forma uma pasta que é separada por filtração, seca em estufa e moída. Esse método, mesmo possibilitando a obtenção de argilas organofílicas, não é viável em escala industrial devido ao custo muito elevado envolvido no processo. O desenvolvimento de métodos de organofilização de argilas que eliminem a dispersão em água é necessário para a diminuição dos custos de produção (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

O melhor exemplo de troca catiônica nas montmorilonitas é a substituição de Mg^{2+} por Al^{3+} . A troca deixa as cargas negativas das superfícies das lâminas. Estas são compensadas por cátions adsorvidos que unirão as placas em grandes pilhas. Os cátions podem ser monovalentes como o Na^+ ou bivalentes como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} . Desta forma, a montmorilonita pode ser cálcica ou sódica. Muitas outras substituições são possíveis, denotando estruturas minerais específicas que ao lado das montmorilonitas constituirão o grupo das esmectitas (LAGALY, 1982).

Outras metodologias que utilizam a técnica de troca de íons são encontradas nos trabalhos de Gorassi *et al.* (2003), Zhang *et al.* (2004), Xi *et al.* (2004), Zhu *et al.* (2005), entre outros. Nas referidas metodologias a concentração do sal, tempo e velocidade de agitação e temperaturas variam bastante, demonstrando a necessidade de estudos para definir melhor esses parâmetros.

Outra maneira para preparação de argilas organofílicas é a técnica de intercalação íon-dipolo que consiste em afixar moléculas orgânicas com grupos polares aos cátions interlamelares (trocaíveis), formando estruturas presentes em regiões rígidas em torno de cada cátion, geralmente, em um processo que não utiliza água ou outro solvente. A adsorção de moléculas polares também pode ocorrer por pontes de hidrogênio formadas com os átomos de oxigênio das camadas de silicato. A intercalação no estado sólido tem a vantagem de não utilizar grandes quantidades de água para lavar a argila (MERINSKA *et al.*, 2002; BEALL; GOSS, 2004; YOSHIMOTO *et al.*, 2005). Exemplos de síntese de argilas organofílicas pela técnica íon-dipolo são discutidos de maneira resumida a seguir.

Os complexos de pirrolidona, os álcoois e também os aldeídos foram intercalados em montmorilonita. No procedimento experimental, 250g de argila foram misturadas em 25ml de água para expandir as camadas, após o composto orgânico foi adicionado e misturado. Os álcoois sólidos foram aquecidos e depois adicionado metanol para manter o estado líquido durante o processo de intercalação do álcool na argila. As proporções utilizadas em miliequivalentes de composto orgânico para íon sódio foram 1:1, 2:1 e 3:1. Os produtos obtidos foram moídos várias vezes, secos e moídos novamente e peneirados até se obter tamanho de partícula menor que 75µm (PAIVA *et al.*, 2008).

Os álcoois contendo mais de 10 carbonos na cadeia exibiram comportamentos bifásicos. Essas fases estão associadas a uma estrutura em que as moléculas de álcool ficam paralelas à superfície da argila. Para o tetradecanol na proporção de 3:1 foram observados espaçamentos de 1,31nm, correspondendo ao álcool que fica próximo à superfície, e uma segunda fase com espaçamento de 2,95nm, correspondendo ao complexo “auto reunido”. Nos aldeídos somente o dodecanal na proporção 3:1 sugeriu a formação de uma estrutura “auto reunida”. Todos os complexos exibiram espaçamentos de 1,34nm (BEALL; GOSS, 2004).

Na organofilização, dependendo da densidade de carga da argila e do íon surfactante, pode-se formar diferentes arranjos na estrutura da argila. Os íons de alquilamônio podem apresentar monocamada ou bicamada, pseudo-tricamada ou ainda estrutura parafínica, conforme ilustrado na Figura 9 (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; LEBARON *et al.*, 1999).

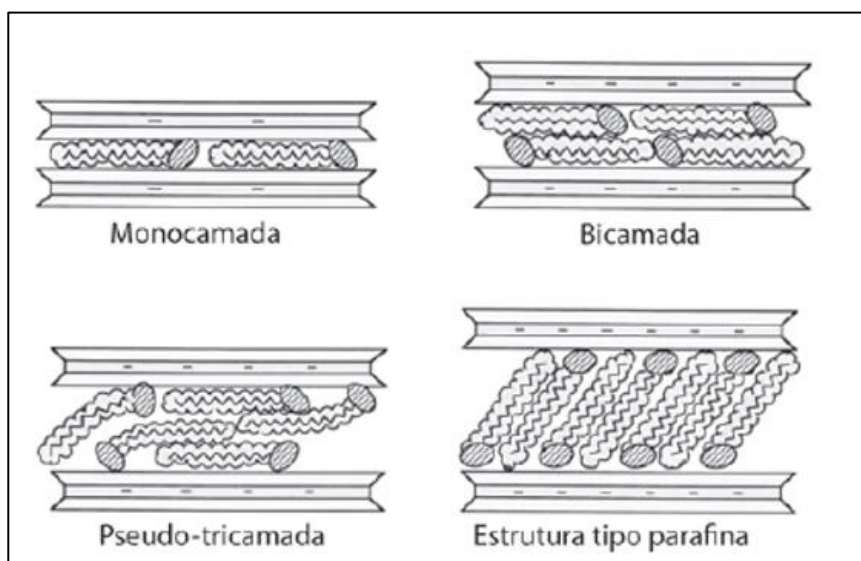


Figura 9 - Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila.
Fonte: Lebaron *et al.* (1999).

Estudos realizados por Lebaron *et al.* (1999) para investigar a estrutura interlamelar e o estado das fases de alquilamônio intercaladas entre as camadas de silicato, com espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) associados à difração de raios X, foi verificada uma conformação desordenada próximo a líquido e predominante sobre a conformação ordenada que é semelhante a um sólido e, em geral, quando a densidade de empacotamento ou o comprimento das cadeias diminuem ou a temperatura aumenta, as cadeias intercaladas adotam uma estrutura mais desordenada, semelhante a um líquido.

A Figura 10 mostra uma representação esquemática das estruturas intercaladas por cadeias alquílicas de sais quaternários de amônio com diferentes comprimentos (LEBARON *et al.*, 1999). Pode ser observado que, com o aumento do número de átomos de carbono, as cadeias adotam estruturas mais ordenadas.

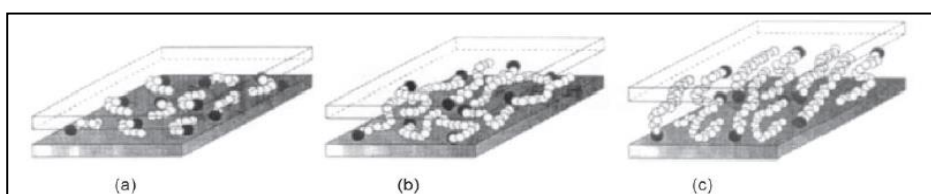


Figura 10 - Modelos de agregação de cadeias alquila: a) cadeias curtas isoladas, monocamada lateral; b) cadeias de comprimento intermediário, desordem no plano e interligação para formar estruturas quase bicamadas; c) cadeias compridas: ordem das camadas intermediárias aumenta levando à formação de um meio tipo líquido cristalino.

Fonte: Vaia *et al.* (1994).

Em 1998 foram utilizados experimentos de modelagem molecular para interpretar as orientações de cadeias nas argilas organofílicas (HACKETT *et al.*, 1998). A Figura 11 mostra as configurações moleculares dos surfactantes no meio da argila obtidas durante a modelagem molecular.

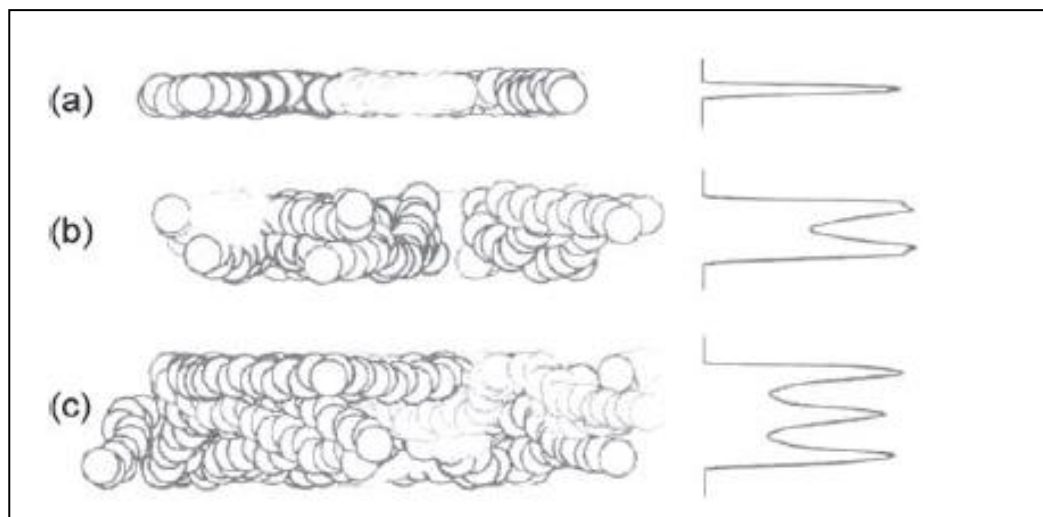


Figura 11 - Configurações moleculares de surfactantes com cadeias carbônicas de diferentes tamanhos intercalados em argilas com diferentes capacidades de troca de cátions em modelagem molecular: a) monocamada (C9, CTC= 0,8 meq/g); b) bicamada (C11, CTC = 1,0 meq/g); c) tricamada (C19, CTC=1,5 meq/g).

Fonte: Hackett *et al.* (1998).

A configuração mais estável é a monocamada com espaçamento basal 1,32nm. O tipo bicamada possui um espaçamento basal de 1,80nm e o tricamada 2,27nm (PAIVA *et al.*, 2008).

O espaçamento basal aumenta mais rapidamente com o comprimento da cadeia em silicatos com alta capacidade de troca de cátions, assim o espaçamento basal será mais largo para elevadas capacidades de troca de cátions. Quando a densidade e o comprimento da cadeia aumentam, há um espaçamento basal constante, os sistemas que são mais densos irão formar estruturas com mínimo desvio do espaçamento basal da espessura de monocamada ou bicamada.

Os sistemas sobrecarregados formam estruturas com larga distribuição de altura de galerias, dando picos de difração muito largos, embora os mais prováveis espaçamentos basais estejam muito próximos àqueles de monocamada e bicamada. A porcentagem de conformação trans aumenta severamente quando se aproxima o comprimento máximo da cadeia antes do sistema “pular” de uma estrutura monocamada para bicamada, pois neste ponto as moléculas de surfactante

favorecem uma conformação totalmente trans para obter um empacotamento mais eficiente e acomodar o alto número de grupos CH_2 e CH_3 entre uma galeria monocamada.

No caso das argilas organofílicas comerciais, observa-se que o tipo de sal empregado na modificação da superfície tem influência na afinidade com o tipo de polímero em função da polaridade do mesmo, ou seja, polímeros mais polares requerem argilas mais polares, enquanto para polímeros apolares argilas de menor polaridade são mais adequadas. Para polímeros apolares, como polipropileno e polietileno, as argilas são geralmente modificadas com haletos de diestearil dimetil amônio, enquanto para polímeros polares, como a poliamida, poli (tereftalato de etileno), as argilas são modificadas com haletos de alquil benzil dimetil amônio ou haletos de alquil dimetil hidroxietil amônio. Para as argilas organofílicas empregadas como material adsorvente, as que são modificadas com sais contendo grupos benzílicos favorecem a adsorção de poluentes aromáticos como benzeno, tolueno, fenol e seus derivados clorados e também herbicidas (YILMAZ; YAPAR, 2004).

A adição de níveis mínimos (<5%) de argilas organofílicas melhora as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e estabilidade dimensional dos nanocompósitos (WANG *et al.*, 2002; GILMAN, 1999).

2.4 Compósitos de cimento

Os materiais compostos são formados por uma fase MATRIZ que é contínua e envolve outra fase denominada DISPERSA.

As propriedades obtidas nos compósitos dependem da quantidade e da geometria da fase dispersa e das propriedades individuais de cada constituinte das fases (matriz e dispersa).

Nos compósitos cimentícios a fase matriz é o cimento e a fase dispersa pode ser formada por três tipos de materiais (metais, polímeros e cerâmicas). Os compósitos de cimento mais tradicionais são o concreto (cimento-brita-areia), o concreto armado (cimento-brita-areia-armadura de aço) e as argamassas (cimento-areia).

Com o avanço das pesquisas, novos materiais foram introduzidas em compósitos a base de cimento, tais como adições minerais e aditivos químicos. No presente trabalho, considerando o objetivo do uso de bentonita modificada para obtenção o de

uma argamassa para uso em revestimento externo, a revisão a seguir esta focada no conhecimento sobre compósitos de cimento e areia (argamassas) e compósitos de cimento bentonita.

2.4.1 Compósito cimento e areia (Argamassas)

Segundo a NBR 7200 (ABNT, 1998), o compósito de cimento e areia, usualmente conhecido como argamassa, é definido como uma mistura de aglomerante e agregados com água, possuindo capacidade de endurecimento e aderência.

Sua denominação é função, geralmente, do aglomerante utilizado (PABLOS, 2008). Assim, têm-se argamassas de cimento, cal, ou mistas de cimento e cal (FIORITO, 1994). Além desta classificação, existem pesquisas de argamassas com adição de outros materiais com a finalidade de se melhorar determinadas características e, para tanto, se adicionam na composição outros produtos, como polímeros, vermiculitas, rejeitos de caulim, carvão vegetal, etc. (NASCIMENTO, 2008).

As argamassas de cal apresentam elevada plasticidade, condições de endurecimento favoráveis à sua elasticidade e proporcionam acabamento esmerado, plano e regular (FIORITO, 1994). As argamassas de cimento são mais resistentes, porém mais difíceis de serem trabalhadas e as argamassas mistas, por serem mais plásticas, facilitam os acabamentos (NASCIMENTO, 2008). As funções das argamassas estão diretamente associadas ao fim a que se destina que, por sua vez, determina o tipo de aglomerante ou mistura de diferentes tipos de aglomerantes. Estas se classificam em:

- Para assentamento: usadas para unir blocos ou tijolos de alvenarias. Também para a colocação de azulejos, tacos, ladrilhos e cerâmica para revestimento;
- Para revestimento: usadas para revestir tetos, paredes, etc., protegendo da umidade.

O cimento Portland é o principal aglomerante responsável pela resistência mecânica das argamassas. No entanto, para argamassas de revestimento não há necessidade de elevadas resistências mecânicas, principalmente pelo fato de isto

levar a redução da capacidade de deformação, da resistência ao impacto e até mesmo da capacidade de aderência (TRISTÃO, 1995).

A mistura de algum tipo de cimento e certa quantidade de água é denominada “pasta de cimento”. Quando o cimento interage com a água, ocorre uma reação química de hidratação que faz com que o cimento desenvolva suas propriedades aglomerantes, envolvendo e aderindo-se aos grãos do agregado, unindo-os em um bloco monolítico (PABLOS, 2008).

As argamassas com elevados consumos de cimento apresentam tensões de tração nove a doze vezes maiores do que apresentadas pelas argamassas pobres (que contém menores quantidades de aglomerantes, sobretudo o cimento Portland), devido a retração e maiores módulos de elasticidade (FIORITO, 1994).

A finura do cimento é uma das características que tem importante influência sobre as argamassas. Quanto mais fino é o cimento, maior é a trabalhabilidade da argamassa e mais rápida é a sua reação com a água (NASCIMENTO, 2008).

Nobrega (2007), em seus estudos relata que os aglomerantes, a princípio, contribuem de forma significativa para a retenção de água, devido a tensão superficial da pasta e maior superfície específica quando comparados a areia, exceto nas argamassas com elevados teores de argila na sua composição. Elevado teor de argila nas argamassas pode resultar numa maior demanda de água.

A água em excesso é perdida facilmente por sucção, afetando sua capacidade de retenção (NASCIMENTO, 2008).

O fator água/cimento é determinante na resistência de argamassas. A lei de Abrams mostra que a resistência é inversamente proporcional ao valor deste fator. O aumento da quantidade de água na mistura aumenta a porosidade, causando um enfraquecimento da matriz e, conseqüentemente, a diminuição da resistência (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

As argamassas utilizam como agregado miúdo, geralmente, as areias naturais ou artificiais. As areias naturais são aquelas encontradas na natureza já na sua forma de utilização, como as areias de rios, de bancos (morros ou barrancos) e de minas. As areias artificiais são as que passam por algum processo de fragmentação para que possam alcançar a condição apropriada para uso. Portanto, o termo artificial refere-se ao modo de obtenção e não ao material em si (PABLOS, 2008).

As características granulométricas, segundo Tristão (1995) e Carneiro (1999), influenciam nos volumes de vazios, causando uma variação na quantidade de

aglomerante. Quanto maior a continuidade na distribuição granulométrica do agregado, menor serão o volume de vazios e a necessidade de pasta para uma dada consistência.

A retenção de água é a capacidade da argamassa no estado fresco em manter sua consistência ou trabalhabilidade quando sujeita a solicitações que provocam perda de água por evaporação, sucção do substrato ou pela hidratação do cimento e carbonatação da cal (CINCOTTO *et al.*, 1995).

Várias são as propriedades que as argamassas devem apresentar em seu estado endurecido e a importância delas varia de acordo com cada utilização final. Algumas propriedades estão exemplificadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades das argamassas

Estado fresco	Estado endurecido
Consistência e manutenção de consistência	Resistência mecânica
Coesão	Resistência a ataques químicos
Tixotropia	Capacidade de deformação
Plasticidade	Retração
Retenção de água	Aderência
Conteúdo de ar incorporado	Condutividade térmica
Adesão inicial	Resistência ao congelamento
Trabalhabilidade	Permeabilidade

Fonte: Adaptado de Cincotto *et al.* (1995).

A resistência à compressão da argamassa afeta diretamente a resistência das componentes de alvenaria. A análise da transferência de tensões entre as componentes de um prisma mostra que a argamassa dentro de uma parede está submetida a um estado tridimensional de tensões. Alguns componentes de tensões provocam confinamento, o que melhora a resistência à compressão da argamassa na parede em relação a mesma argamassa quando ensaiada isoladamente.

A densidade de massa no estado endurecido corresponde à relação entre a massa e o volume aparente da argamassa, conforme definido na NBR 13278 (ABNT, 1995). Esta propriedade é um indicativo da compactidade, que vai resultar da proporção do agregado em relação ao aglomerante e também da distribuição granulométrica da mistura (NAKAKURA, 2003). Com o valor da densidade de massa no estado endurecido pode-se determinar indiretamente o volume de vazios da argamassa.

Os poros capilares de dimensões maiores que 50nm e as bolhas de ar incorporado de até 3 mm tem influência na permeabilidade. Os capilares são os espaços que ainda não foram preenchidos pelos compostos endurecidos do aglomerante (CARNEIRO, 1999). Então isto implica que quanto mais idade tiver a argamassa, ou seja, mais endurecida, menor será a permeabilidade. Carneiro (1999) ainda cita que o tempo de amassamento, se prolongado, incorpora ar e a continuidade da composição granulométrica, que favorece o empacotamento da argamassa, pode afetar essa propriedade.

Nakakura (2003) explica que a existência de poros interligados ou não de diferentes diâmetros faz com que alguns contribuam para a permeabilidade e outros não. Se a porosidade for elevada e os poros estiverem interligados, eles contribuem para o deslocamento de fluidos, de modo que a permeabilidade também pode ser alta. Por outro lado, se os poros forem descontínuos ou até ineficazes para o deslocamento de fluidos, a permeabilidade será baixa, mesmo com porosidade alta. Esta propriedade é avaliada pelo coeficiente de permeabilidade ou capilaridade. O ensaio de capilaridade relaciona-se a permeabilidade, enquanto o ensaio de absorção de água está ligado ao volume de vazios (poros).

Segundo Silva (2006), a aderência da argamassa ao substrato pode ser definida como sendo a capacidade que a interface substrato/argamassa possui de absorver tensões tangenciais (cisalhamento) e normais (tração) a ela, sem romper-se. Ainda, segundo o autor, não existe uma correspondência biunívoca entre um dado parâmetro e a capacidade de aderência.

Por exemplo, aumentando o teor relativo de cimento no aglomerante pode-se aumentar ou diminuir a capacidade de aderência, dependendo das características do substrato (PAIXÃO, 2013).

Tristão (1995) dispõe que a aderência é significativamente influenciada pelas condições da base, como porosidade e absorção da água, resistência mecânica, textura superficial e pelas próprias condições de execução.

De acordo com Gonçalves (2004), fatores como processo de execução do revestimento, materiais utilizados e condições climáticas respondem por uma variabilidade de até 33% nos resultados do ensaio de aderência. O autor demonstra que os resultados do ensaio de resistência de aderência à tração devem ser analisados em relação ao tipo de ruptura ocorrido, visto que o fato de romper na

interface argamassa/substrato (aderência pura) ou no interior dos materiais representa fraturas no sistema de revestimento.

O módulo de deformação é definido como a capacidade da argamassa de dissipar tensões a que está submetida. Quanto menor o valor do módulo, maior é a capacidade de se absorver deformações (PAIXÃO, 2013).

Tristão (1995) comenta que argamassas de revestimentos devem apresentar capacidade de deformação para se deformar sem ruptura ou através de microfissuras que não comprometam a aderência, estanqueidade e sua durabilidade.

A resistência mecânica das argamassas está relacionada a sua capacidade de resistir a esforços de tração, compressão ou cisalhamento, decorrentes de cargas estáticas ou dinâmicas atuantes nas edificações ou decorrentes de efeitos das condições ambientais (NAKAKURA, 2003). A mais comumente determinada é a resistência de compressão, tanto em argamassas de revestimento, quanto nas de assentamento.

Para efeito da avaliação do desempenho das argamassas de assentamento, a resistência à compressão é o método mais considerado, devido à forma como ela é solicitada no sistema de vedação. Nas argamassas de revestimento, as solicitações maiores são as de tração e de cisalhamento (NAKAKURA, 2003).

2.4.2 Compósito cimento e bentonita

Resultados de pesquisas mostram um ganho nas propriedades do cimento em misturas, como, por exemplo, nas de bentonita-cimento (CHEGATTI, 2012). Nessas misturas, segundo Jefferis (1981), se a bentonita não for hidratada por pelo menos quatro horas antes da aplicação do cimento, ocorrerá segregação de materiais. Além da sequência de mistura dos materiais¹, a concentração de bentonita é outro fator muito importante para a diminuição da segregação, porque é a estrutura da bentonita no seu estado gel que suporta as partículas de cimento, portanto, quanto maior for a proporção de bentonita em relação ao cimento, menor será a segregação dos materiais na mistura. De acordo com Li *et al.* (1989), quanto menor é o fator água/cimento menor é o tempo para que ocorra a segregação.

¹ Na mistura de argamassa sem adições, primeiramente mistura-se a areia com o cimento e aos poucos acrescenta-se a água.

No processo, quando o cimento e a bentonita entram em contato na água, acontece rápido enrijecimento da mistura devido a floculação de ambos. Depois de alguns minutos de mistura, o compósito volta a seu estado fluido, isso porque ocorre quebra da estrutura da argila no seu estado gel causado pela agregação das partículas de argila (JEFFERIS, 1981).

A Tabela 4 apresenta a influência da pequena variação da proporção de bentonita sobre o tempo necessário para o início das reações na mistura de cimento-bentonita e a Tabela 5 apresenta as quantidades dos materiais usualmente utilizados na dosagem dessa mistura.

Tabela 4 - Tempo para o início das reações de misturas de cimento-bentonita

Cimento-bentonita (% em relação ao peso total)			Tempo para o início das reações (horas)
Cimento	Água	Bentonita	
14,00	84,00	2,00	169 h
14,06	84,38	1,56	244 h

Fonte: Li *et al.* (1989).

Tabela 5 - Dosagem usuais de misturas cimento-bentonita

Materiais	Cimento-bentonita (% em relação ao peso total)
Bentonita	4-6
Cimento	12-20
Água	75-84

Fonte: Andromalos e Fischer (2001).

O fator água-cimento é muito importante na resistência das misturas cimento-bentonita, quanto menor for maior será a resistência ao cisalhamento (JEFFERIS, 1981; PCA, 1984; LI *et al.*, 1989; SCHWEITZER, 1989). E essa maior resistência, registrada por Millet e Perez (1981), resulta em menos deformabilidade da mistura cimento-bentonita.

Se for adicionada água na mistura cimento-bentonita para melhorar a sua trabalhabilidade, ocasionará um aumento de porosidade e diminuição da resistência (GEO-COM, 2001).

Kuo *et al.* (2005) testaram a resistência a compressão aos 3, 7 e 28 dias em argamassa de cimento com várias porcentagens de bentonita modificada. Para cada composição foi realizada a média de três amostras. Como mostra a Figura 12, a resistência à compressão das amostras de argamassa diminuiu com o aumento de

partículas de bentonita modificada. De acordo com a composição e a resistência à compressão, os autores dividiram em quatro grupos: I, II, III e IV.

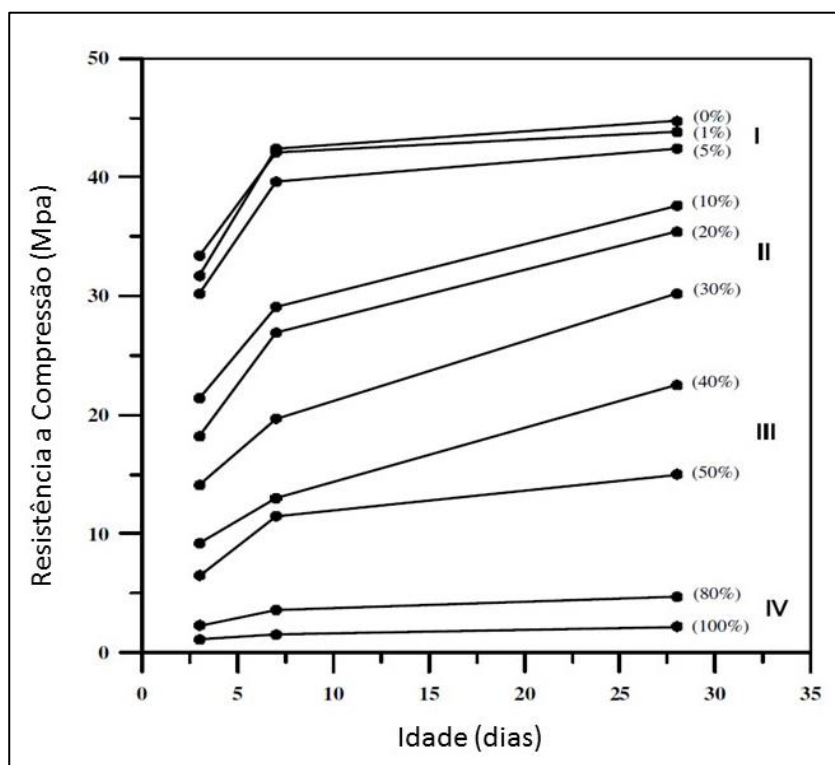


Figura 12 - Grupos de resultado de compressão.
Fonte: Kuo *et al.* (2005).

As amostras com 1% ou 5% de partículas de bentonita modificada são semelhantes às das argamassas sem qualquer adição de partículas. Assim, as argamassas de cimento com partículas de 1% e 5% de bentonita modificada são classificadas como Grupo I. Observa-se que as resistências à compressão aos 7 dias no Grupo I é de até 95% das suas resistências à compressão aos 28 dias. Enquanto isso, aos 28 dias, a compressão no Grupo I está próxima das argamassas simples de cimento. A diminuição da resistência à compressão é inferior a 5% se a porcentagem de partículas de bentonita modificada é inferior a 5% (KUO *et al.*, 2005).

As argamassas de cimento com 10%, 20% e 30% de bentonita modificada são classificadas como Grupo II. No Grupo II, aos 7 dias, a resistência à compressão é cerca de 72% das suas resistências à compressão aos 28 dias. Em comparação com argamassas de cimento, as resistências à compressão aos 28 dias de argamassas no grupo II ficam entre 16-32%. As partículas de bentonita modificada hidrofóbicas podem atuar como difusoras de água, formando barreiras ao redor dos poros capilares

nas argamassas. A taxa de hidratação do cimento é mais lenta, levando a uma menor resistência à compressão inicial. Portanto, pode-se dizer que a hidratação das argamassas de cimento é retardada devido ao impedimento das partículas bentonita hidrofóbica (KUO *et al.*, 2005).

Resultados semelhantes podem ser encontrados nas argamassas de cimento 40% ou 50% de bentonita modificada identificadas como Grupo III. No Grupo III, as resistências à compressão atingem 66% de resistência à compressão aos 28 dias. A razão para isso é devido aos maiores índices água/cimento necessário para as argamassas de cimento com 40% e 50% de bentonita modificada. Consequentemente, suas resistências à compressão de 28 dias diminuem significativamente e são inferiores a 50% das de argamassa simples. Uma redução drástica ocorre nas resistências à compressão no Grupo IV para as argamassas de cimento com uma porcentagem de partículas de bentonita modificada de 80% a 100%. Ocorre devido à excessiva relação água/cimento necessária para manter a consistência da argamassa de cimento e a quantidade extra de partículas de bentonita hidrofóbicas, o desenvolvimento das argamassas de cimento torna-se muito mais lenta, mesmo após 7 dias de cura. Como esperado, aos 28 dias, a resistência à compressão de argamassas de cimento com 80% e com 100% de bentonita modificada foi extremamente reduzida e inferior a 10% daquelas de argamassas simples de cimento (KUO *et al.*, 2005).

Com base nos resultados experimentais do trabalho de KUO *et al.* (2005), as conclusões dos Grupos I e II sugerem que as partículas de bentonita modificada podem ser utilizadas em argamassas de cimento de resistência normal, se a porcentagem de substituição para agregados finos for inferior a 30%, pois aos 28 dias os níveis de resistência à compressão são superiores a 30 MPa, o que satisfaz o requisito de concepção de resistência de argamassas.

As conclusões acima são coerentes com as relatadas por Khanbilvardi e Afshari (1995) para avaliar a viabilidade da utilização de cinzas de lodo de esgoto como agregados finos em concreto. Ambas as partículas de bentonita modificada e as cinzas de lamas não sofrem alterações de volume quando são misturados com água, mas ainda têm um pouco de água na superfície. Para manter a consistência da argamassa de cimento, o excesso de água nas superfícies resulta em uma redução de resistência à compressão.

Ainda no trabalho de Kuo *et al.* (2005), os resultados experimentais no Grupo III mostram que as resistências à compressão das argamassas estão dentro de um intervalo de 15-30 MPa quando a porcentagem de substituição de agregados finos varia de 30% a 50%. Assim, as argamassas de cimento do Grupo III podem ser utilizadas como argamassas de cimento resistentes em pequenas instalações e componentes. No Grupo IV, a compressão aos 28 dias de argamassas de cimento é inferior a 5 MPa devido à introdução de grande quantidade de bentonita modificada. Assim, as argamassas de cimento do grupo IV podem ser utilizadas como materiais controlados de baixa resistência (CLSM) em construção se a porcentagem de substituição para agregados finos for superior a 80%. A diminuição da compressão das argamassas de cimento dos Grupos III e IV foi devido a uma microestrutura altamente porosa causada pela formação de aglomerados de partículas bentonita modificada hidrofóbicas (KUO *et al.*, 2005). A descoberta é semelhante à descrita por Bhartty e Reid (1989) para as resistências à compressão de argamassas de cimento com cinzas de lamas incineradas.

No trabalho de Kuo *et al.* (2011) as resistências à compressão aos 35 dias nas argamassas de cimento com várias dosagens de partículas de bentonita modificada, inicialmente se elevam e depois caem dramaticamente após atingir um valor máximo. A dosagem de partículas de bentonita modificada é aumentada de 0% até 2%. Quando as relações água/cimento são 0,485 e 0,6, as dosagens adequadas de partículas de bentonita modificada para dar um pico de resistência à compressão varia de 0,25% e 1%, respectivamente.

A dosagem adequada de micropartículas de bentonita modificada em argamassas de cimento estão na faixa de 0,25% -0,5% para $a/c = 0,485$ e 0,5% -1% para $a/c = 0,6$ para resistência à compressão (KUO *et al.*, 2011).

3 Materiais e Métodos

Para o desenvolvimento da pesquisa foram efetuadas as atividades apresentadas no fluxograma da Figura 13.

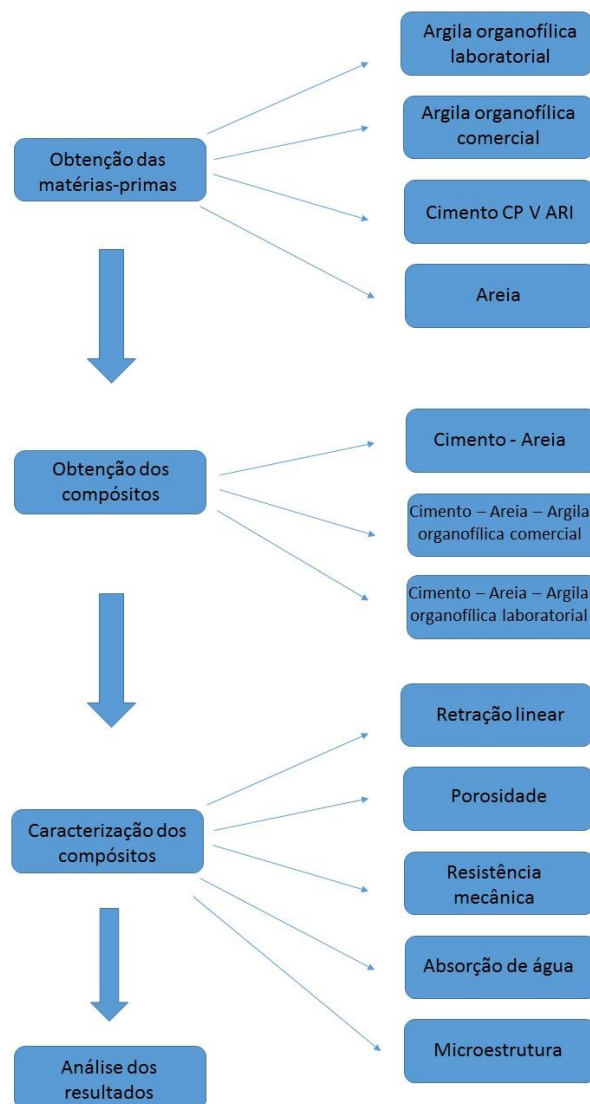


Figura 13 - Fluxograma com o desenvolvimento da pesquisa.

Na sequência é apresentada a metodologia desenvolvida para a execução das atividades realizadas no presente trabalho.

3.1 Matérias primas

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados:

- Argila organofílica comercial;
- Argila organofílica produzida em laboratório;
- Areia comercial;
- Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CP V ARI);
- Água potável.

A organofilização das argilas foi realizada durante o desenvolvimento da dissertação de mestrado intitulada “Modificação superficial de bentonita sódica para obtenção de argila organofílica”, de autoria de Marques (2015), no Laboratório de Caracterização de Materiais do curso de Engenharia de Materiais da UFPEL. Para a obtenção das argilas organofílicas foi utilizada uma bentonita naturalmente sódica, originária da Argentina, adquirida comercialmente da empresa Buschle e Lepper SA, com capacidade de troca catiônica (CTC) de 135meq/100g de argila e cloreto de diestearil dimetil amônio (Praepagen WB®) fornecido pela empresa Clariant.

Para a obtenção da argila organofílica foi formada uma dispersão de 5% (p/v) de bentonita sódica em água com agitação por 20 minutos e o surfactante foi adicionado em diferentes concentrações relativas a capacidade de troca catiônica (CTC) da bentonita de 100% da CTC, 150% da CTC e 200% da CTC, disperso em água na proporção de 1g/ml. Após a adição do surfactante, estudou-se três tempos de agitação: 20 minutos, 60 minutos e 120 minutos. Então, a mistura foi mantida em repouso por 24 horas, filtrada em funil de Büchner acoplado a uma bomba de vácuo e lavada com água destilada para remoção de excesso de surfactante e dos íons cloreto. O sólido retido foi seco em estufa a 60°C por 48 horas, moído e peneirado em uma peneira ABNT n° 325 (abertura de poros de 0,044 mm). Das argilas organofílicas obtidas, utilizou-se a de concentração de 150% de surfactante em relação à CTC da bentonita sódica, que foi a que apresentou o maior espaçamento basal (d_{001} de 40,3Å) e a distribuição granulométrica com d_{10} a 4,55µm, d_{50} a 15,97 µm e d_{90} a 37,93 µm (MARQUES, 2015).

A argila organofílica comercial, a Cloisite® 15Å, foi adquirida da empresa Southern Clay Products, Texas, EUA. Esta possui espaçamento basal d001 de 31,5Å e distribuição granulométrica com d10 a 2µm, d50 a 6µm e d90 a 13µm.

A areia utilizada foi adquirida comercialmente e caracterizada quanto a distribuição granulométrica que apresentou maior porcentagem de retenção na peneira 28 mesh (0,6 mm). A granulometria da areia apresentou tamanhos de partículas no intervalo de 0,3 mm a 12 mm, indicando condições de um maior empacotamento das partículas.

O cimento Portland utilizado foi o de Alta Resistência Inicial (CPV ARI), adquirido comercialmente e suas características, fornecidas pelo distribuidor, encontram-se no Anexo.

3.2 Formulações de compósitos de cimento, areia e argila organofílica

Para o desenvolvimento da pesquisa foram definidos seis diferentes tipos de compósitos: o primeiro, utilizado como referência, foi composto da mistura de areia e cimento na proporção 3:1, definida conforme a norma NBR 13281 (ABNT, 1995), e os demais compósitos foram constituídos de cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial).

As argilas organofílicas laboratorial e comercial foram utilizadas em substituição a areia, em iguais quantidades de 0,2, 0,5, 1, 2 e 5% em peso (Tabela 7). Foram utilizados esses percentuais por serem os que apresentaram melhor desempenho na literatura pesquisada.

Tabela 7 - Formulações dos compósitos de cimento, areia e argilas organofílicas (% em peso).

Cimento (%)	Areia (%)	Argila organofílica laboratorial e comercial (%)
25	75	0
25	74,8	0,2
25	74,5	0,5
25	74	1
25	73	2
25	70	5

As formulações de massas foram homogeneizadas com fator água/cimento de 0,48, seguindo a referência de Kuo *et al.* (2011), na qual esta relação foi a de melhor desempenho para compósitos de cimento-bentonita modificada.

As formulações foram misturadas da seguinte forma: primeiramente foi misturado na argamassadeira a bentonita organofílica com o cimento; após a homogeneização da mistura foi adicionada a areia seca e, somente ao final da mistura, a água. A homogeneização da argamassa foi realizada em uma argamassadeira da marca Pavitest, modelo I-3010, por um período de 20 minutos para cada mistura.

3.3 Obtenção de corpos de prova e ensaios de caracterização

Os corpos de prova utilizados na caracterização dos compósitos foram moldados conforme recomendações da NBR 13279 (ABNT, 2005), nas dimensões de 160 mm x 40 mm x 40 mm (comprimento, largura e espessura, respectivamente). Nestes foram feitos ensaios para a determinação da retração linear, índice de vazios, resistência à tração na flexão e resistência à compressão, absorção de água e, também, análise da microestrutura.

A análise dos resultados de caracterização foi comparativa entre os resultados obtidos nos compósitos de cimento e areia e de cimento, areia e argilas organofílicas (comercial e laboratorial).

3.3.1 Retração linear

A análise da retração linear (RL) dos corpos de prova dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial) foi a partir da observação da variação dimensional da espessura e do comprimento.

A medida foi realizada com o auxílio de um paquímetro digital de resolução de 0,05mm e seu valor, em milímetros, foi obtido pela equação 1:

$$\%RL = \frac{\text{comprimento inicial} - \text{comprimento final}}{\text{comprimento inicial}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

As medições foram feitas com um paquímetro no 1º, 3º, 7º, 21º e 28º dia de idade dos corpos de prova. A retração obtida representa a média de três corpos de prova por formulação. O ensaio foi realizado no laboratório do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas.

3.3.2 Índice de vazios

A determinação do índice de vazios foi realizada de acordo com a NBR 9778 (ABNT, 1987). Os ensaios foram realizados em seis corpos de prova por formulação, com 28 dias de idade. Os ensaios foram realizados no laboratório do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas.

A relação entre os poros permeáveis e o volume total foi calculada pela equação 2:

$$\frac{M_{\text{sat}} - M_s}{M_{\text{sat}} - M_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

M_{sat} – massa do corpo de prova saturado;

M_s – massa do corpo de prova seco em estufa;

M_i – massa do corpo de prova saturado, imerso em água.

A saturação do corpo de prova foi realizada através da imersão em água à temperatura de 23 ± 2 °C.

3.3.3 Resistência à tração na flexão e resistência à compressão

Os ensaios de resistência à tração na flexão e resistência à compressão foram realizados conforme recomendações da NBR 13279 (ABNT, 2005).

Para o ensaio de resistência à tração na flexão foram utilizados três corpos de prova por formulação e para o ensaio de resistência à compressão foram utilizados as seis metades dos corpos de prova já ensaiados à flexão.

Os ensaios foram realizados em corpos de prova com 28 dias de idade e rompidos em uma máquina de ensaios universal da marca EMIC, modelo DL 30000, com velocidade de 500mm/segundo, no laboratório do curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal de Pelotas.

3.3.4 Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado conforme as recomendações da NBR 9778 (ABNT, 1987), nos tempos de 24h, 48h e 72h. Para cada formulação foram

ensaiados três corpos de prova com 28 dias de idade no laboratório do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas.

Para a realização do ensaio, primeiramente, os corpos de prova foram secos em estufa a 100°C, por 3 dias. Após, estes foram resfriados e pesados para a determinação da sua massa (peso) seca (M_s). Posteriormente, as amostras foram mantidas com 1/3 de seu volume imerso em água durante 4 horas, 2/3 por mais 4 horas e completamente imerso por mais 64 horas, totalizando 72 horas (3 dias) de imersão. Ao final do ensaio, após a secagem da superfície do corpo de prova, fez-se a pesagem da massa saturada (M_{sat}). A absorção de água foi definida pela equação 3:

$$A = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

M_{sat} = massa do corpo de prova saturado;

M_s = massa do corpo de prova seco em estufa.

A análise dos resultados de caracterização foi feita comparativamente entre os compósitos de cimento e areia e de cimento, areia e argilas organofílicas.

3.3.5 Análise da microestrutura

A análise da microestrutura dos compósitos foi por microscopia óptica com a utilização de um equipamento da marca Olympus, modelo BX41 LED, com câmera digital acoplada, modelo Bioptik 5.0 M, com aumento de 4x.

Para a análise utilizou-se a face de fratura dos corpos de prova ensaiados à flexão. Os ensaios foram realizados no laboratório do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas.

4 Resultados e Discussão

4.1 Retração linear

As análises da retração da espessura e do comprimento dos corpos de prova dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica comercial estão apresentadas nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

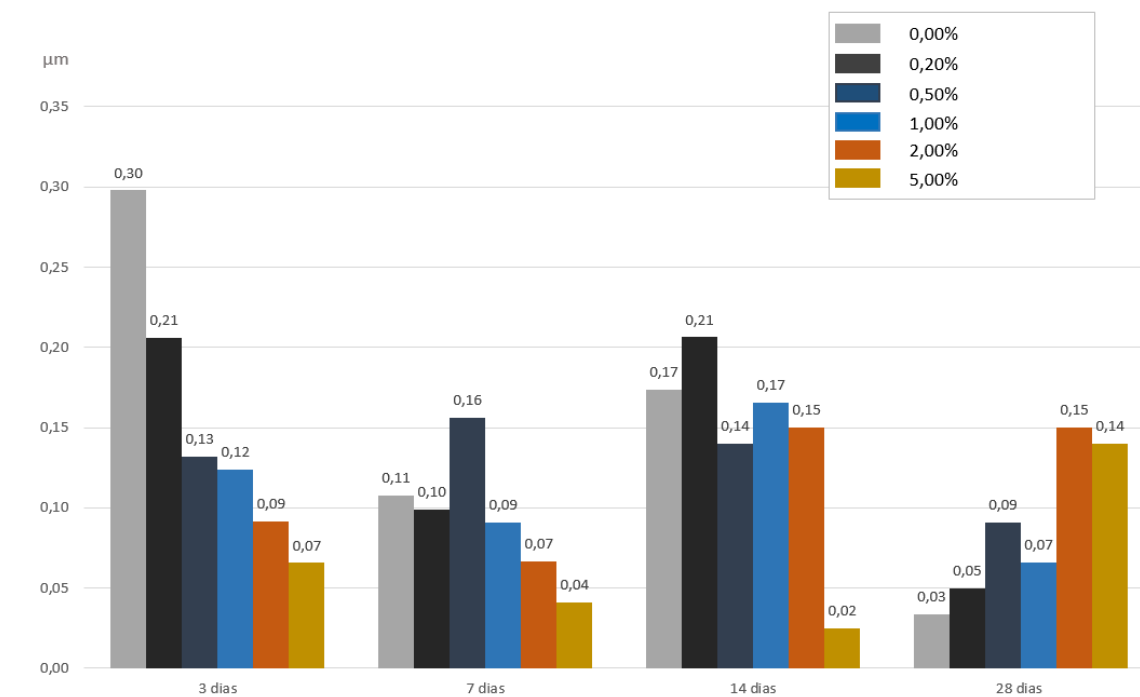


Figura 14 - Retração linear na espessura dos corpos de prova com argila organofílica comercial.

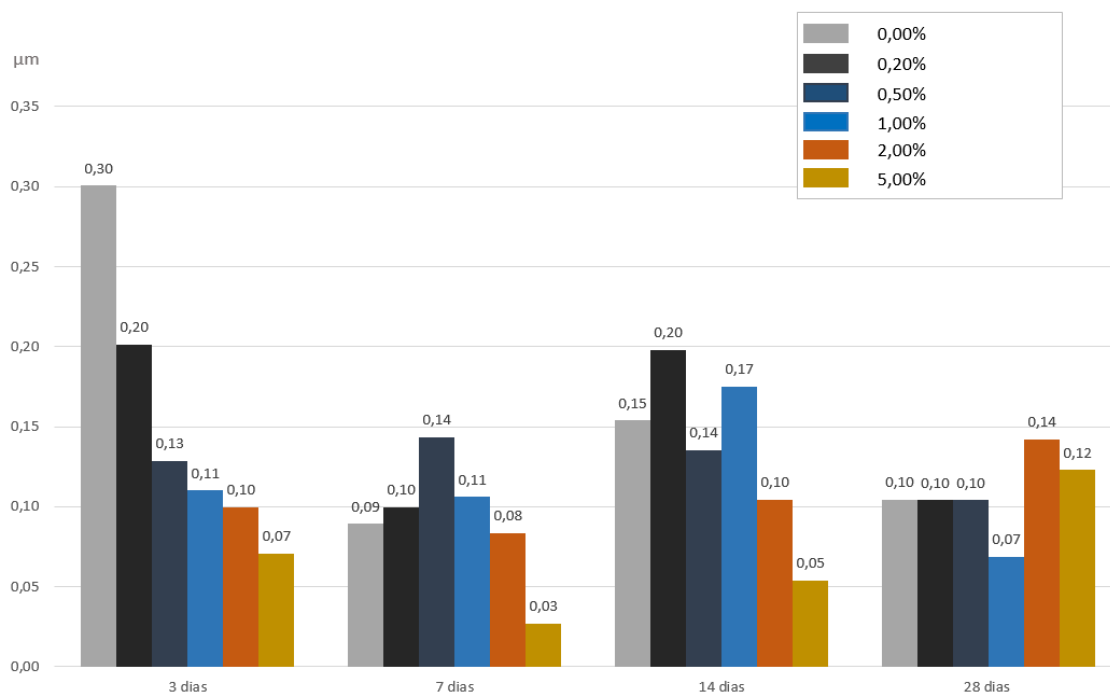


Figura 15 - Retração linear no comprimento dos corpos de prova com argila organofílica comercial.

A análise estatística descritiva da espessura e do comprimento dos corpos de prova com cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica comercial (CLOISITE 15A) estão apresentadas nas Tabelas 8 e 9, respectivamente.

Tabela 8 – Estatística descritiva da retração linear da espessura de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila e argila comercial (Cloisite 15A)

Dia	%	Média	Mediana	Máximo	Mínimo	DP*	EP*	CV %*
3º	0.00	0.30	0.32	0.33	0.25	0.04	0.02	14.46
	0.10	0.21	0.20	0.22	0.20	0.01	0.01	6.94
	0.20	0.13	0.12	0.18	0.10	0.04	0.02	29.85
	1.00	0.12	0.12	0.15	0.10	0.03	0.02	21.05
	2.00	0.09	0.10	0.15	0.03	0.06	0.04	68.46
	5.00	0.07	0.07	0.10	0.02	0.04	0.02	56.95
7º	0.00	0.11	0.08	0.17	0.07	0.06	0.03	53.24
	0.10	0.10	0.10	0.13	0.07	0.03	0.01	25.93
	0.20	0.16	0.15	0.20	0.13	0.04	0.02	23.53
	1.00	0.09	0.10	0.12	0.05	0.04	0.02	40.84
	2.00	0.07	0.07	0.10	0.03	0.04	0.02	57.44
	5.00	0.04	0.02	0.07	0.02	0.03	0.02	69.90
14º	0.00	0.17	0.17	0.22	0.13	0.05	0.03	27.64
	0.10	0.21	0.22	0.27	0.13	0.07	0.04	36.17
	0.20	0.14	0.12	0.20	0.10	0.05	0.03	36.21
	1.00	0.17	0.17	0.20	0.12	0.04	0.02	23.43
	2.00	0.15	0.18	0.20	0.07	0.07	0.04	44.27
	5.00	0.04	0.04	0.05	0.02	0.02	0.01	46.34
28º	0.00	0.05	0.05	0.08	0.02	0.04	0.03	71.80
	0.10	0.05	0.05	0.07	0.02	0.02	0.01	49.29
	0.20	0.09	0.10	0.15	0.02	0.06	0.04	68.14
	1.00	0.07	0.05	0.10	0.05	0.03	0.02	42.51
	2.00	0.15	0.18	0.18	0.10	0.04	0.03	29.13
	5.00	0.14	0.15	0.17	0.10	0.04	0.02	27.21

n = 3; *DP – Desvio padrão; EP – Erro padrão; CV – Coeficiente de variação

Tabela 9 – Estatística descritiva da retração linear do comprimento de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila comercial (Cloisite 15A)

Dia	%	Média	Mediana	Máximo	Mínimo	DP*	EP*	CV %*
3º	0.00	0.30	0.32	0.33	0.25	0.04	0.02	14.46
	0.10	0.21	0.20	0.22	0.20	0.01	0.01	6.94
	0.20	0.13	0.12	0.18	0.10	0.04	0.02	29.85
	1.00	0.12	0.12	0.15	0.10	0.03	0.02	21.05
	2.00	0.09	0.10	0.15	0.03	0.06	0.04	68.46
	5.00	0.07	0.07	0.10	0.02	0.04	0.02	56.95
7º	0.00	0.11	0.08	0.17	0.07	0.06	0.03	53.24
	0.10	0.10	0.10	0.13	0.07	0.03	0.01	25.93
	0.20	0.16	0.15	0.20	0.13	0.04	0.02	23.53
	1.00	0.09	0.10	0.12	0.05	0.04	0.02	40.84
	2.00	0.07	0.07	0.10	0.03	0.04	0.02	57.44
	5.00	0.04	0.02	0.07	0.02	0.03	0.02	69.90
14º	0.00	0.17	0.17	0.22	0.13	0.05	0.03	27.64
	0.10	0.21	0.22	0.27	0.13	0.07	0.04	36.17
	0.20	0.14	0.12	0.20	0.10	0.05	0.03	36.21
	1.00	0.17	0.17	0.20	0.12	0.04	0.02	23.43
	2.00	0.15	0.18	0.20	0.07	0.07	0.04	44.27
	5.00	0.04	0.04	0.05	0.02	0.02	0.01	46.34
28º	0.00	0.05	0.05	0.08	0.02	0.04	0.03	71.80
	0.10	0.05	0.05	0.07	0.02	0.02	0.01	49.29
	0.20	0.09	0.10	0.15	0.02	0.06	0.04	68.14
	1.00	0.07	0.05	0.10	0.05	0.03	0.02	42.51
	2.00	0.15	0.18	0.18	0.10	0.04	0.03	29.13
	5.00	0.14	0.15	0.17	0.10	0.04	0.02	27.21

n = 3; *DP – Desvio padrão; EP – Erro padrão; CV – Coeficiente de variação

A análise de variância da espessura e do comprimento dos corpos de prova de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica comercial (CLOISITE 15A) está apresentada na Tabela 10.

As Figuras 16 e 17 apresentam as análises da retração da espessura e do comprimento dos corpos de prova dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial.

Tabela 10 - Média e erro padrão dos valores de retração linear de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila comercial (Cloisite 15A)

Dia	%	Espessura	Comprimento
3º	0.00	0.30 ± 0.02 a	0.30 ± 0.01 a
	0.10	0.21 ± 0.01 b	0.20 ± 0.01 b
	0.20	0.13 ± 0.02 c	0.13 ± 0.02 c
	1.00	0.12 ± 0.02 c	0.11 ± 0.01 c
	2.00	0.09 ± 0.04 c	0.10 ± 0.01 cd
	5.00	0.07 ± 0.02 c	0.07 ± 0.02 b
7º	0.00	0.11 ± 0.03 ab	0.09 ± 0.01 ab
	0.10	0.10 ± 0.01 ab	0.10 ± 0.02 ab
	0.20	0.16 ± 0.02 a	0.14 ± 0.03 a
	1.00	0.09 ± 0.02 ab	0.11 ± 0.01 ab
	2.00	0.07 ± 0.02 b	0.08 ± 0.01 b
	5.00	0.04 ± 0.02 b	0.03 ± 0.02 c
14º	0.00	0.17 ± 0.03 a	0.15 ± 0.03 ab
	0.10	0.21 ± 0.04 a	0.20 ± 0.01 a
	0.20	0.14 ± 0.03 a	0.14 ± 0.03 abc
	1.00	0.17 ± 0.02 a	0.18 ± 0.04 ab
	2.00	0.15 ± 0.04 a	0.10 ± 0.03 bc
	5.00	0.04 ± 0.01 b	0.05 ± 0.03 c
28º	0.00	0.05 ± 0.03 c	0.10 ± 0.02 a
	0.10	0.05 ± 0.01 c	0.08 ± 0.02 a
	0.20	0.09 ± 0.04 abc	0.10 ± 0.01 a
	1.00	0.07 ± 0.02 bc	0.07 ± 0.01 a
	2.00	0.15 ± 0.03 a	0.14 ± 0.03 a
	5.00	0.14 ± 0.02 ab	0.12 ± 0.05 a

*Tratamentos: 0.00: descrever; 0.20: descrever; 0.50: descrever; 1.00: descrever; 2.00: descrever; 5.00: descrever.

Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas colunas, não diferem pelo teste de Duncan a 5%.

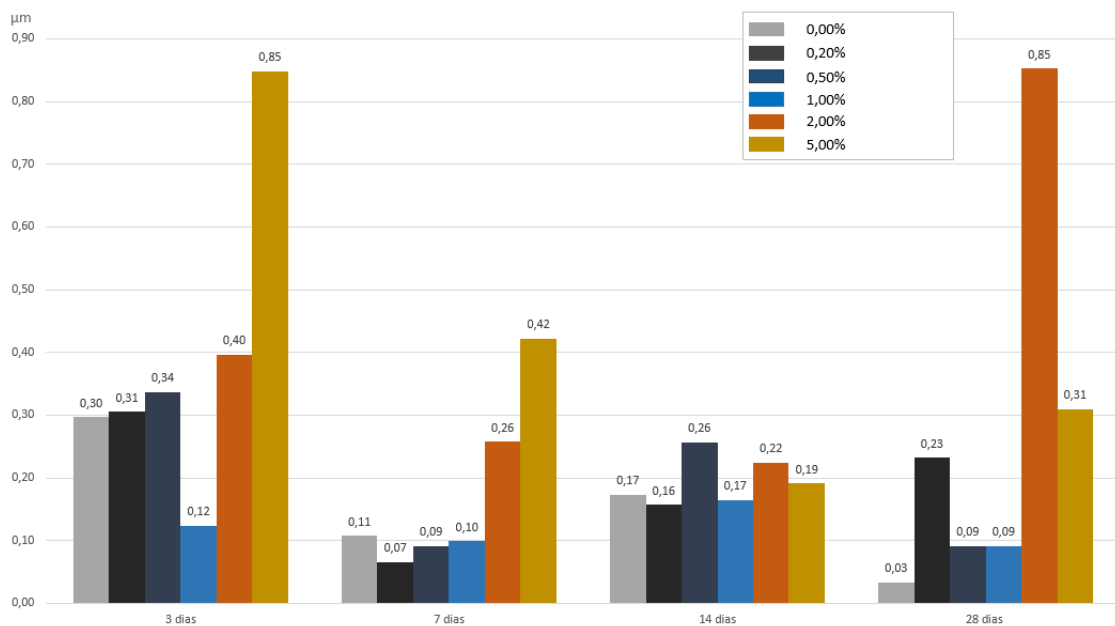


Figura 16 - Retração linear na espessura de corpos de prova com cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial

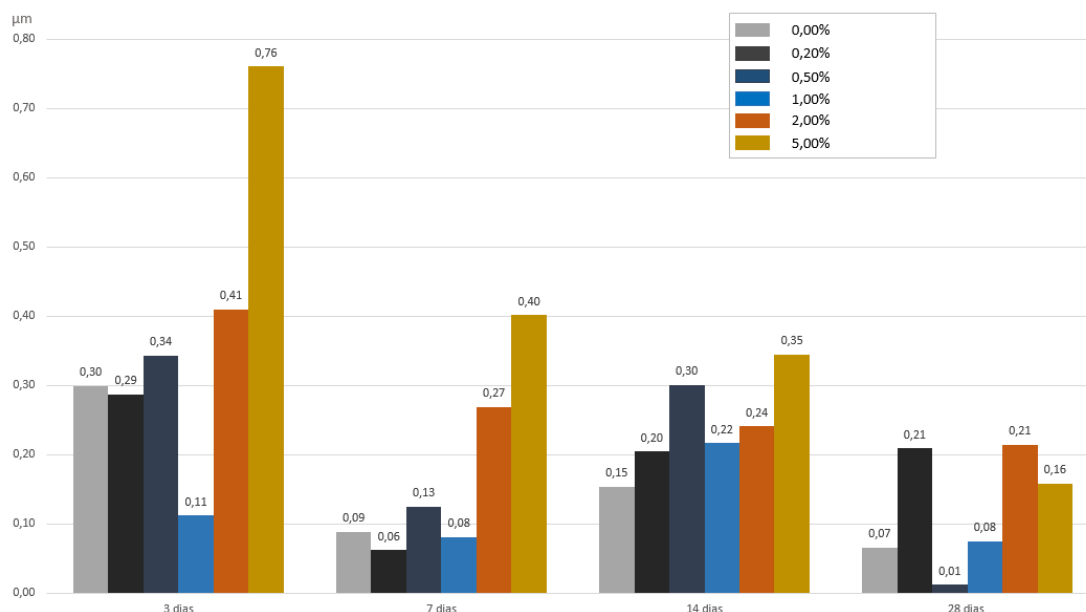


Figura 17 - Retração linear no comprimento de corpos de prova com cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial

A Tabela 11 apresenta a estatística descritiva dos corpos de prova com cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial.

Tabela 11 – Estatística descritiva da retração linear de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial

Dia	%	Média	Mediana	Máximo	Mínimo	DP*	EP*	CV %*
3º	0.00	0.30	0.30	0.32	0.29	0.02	0.01	5.03
	0.10	0.29	0.30	0.30	0.26	0.02	0.01	7.63
	0.20	0.34	0.33	0.41	0.30	0.06	0.03	16.15
	1.00	0.11	0.11	0.15	0.08	0.03	0.02	31.16
	2.00	0.41	0.43	0.50	0.30	0.10	0.06	24.88
	5.00	0.76	1.03	1.15	0.10	0.58	0.33	75.69
7º	0.00	0.09	0.08	0.12	0.07	0.03	0.01	28.96
	0.10	0.06	0.06	0.13	0.01	0.06	0.03	95.36
	0.20	0.19	0.19	0.20	0.18	0.02	0.01	9.31
	1.00	0.08	0.09	0.10	0.05	0.03	0.02	33.62
	2.00	0.27	0.30	0.34	0.17	0.09	0.05	33.01
	5.00	0.40	0.44	0.70	0.06	0.32	0.19	79.85
14º	0.00	0.15	0.15	0.21	0.11	0.05	0.03	32.34
	0.10	0.21	0.19	0.30	0.13	0.08	0.05	40.44
	0.20	0.30	0.30	0.50	0.11	0.20	0.11	65.78
	1.00	0.22	0.18	0.40	0.08	0.17	0.10	76.96
	2.00	0.24	0.23	0.30	0.20	0.06	0.03	22.99
	5.00	0.35	0.38	0.41	0.25	0.09	0.05	25.36
28º	0.00	0.10	0.10	0.13	0.07	0.04	0.03	44.39
	0.10	0.21	0.20	0.24	0.18	0.03	0.02	15.31
	0.20	0.12	0.12	0.15	0.09	0.04	0.03	34.48
	1.00	0.12	0.12	0.13	0.10	0.02	0.02	19.31
	2.00	0.39	0.39	0.55	0.22	0.23	0.17	60.52
	5.00	0.16	0.20	0.25	0.03	0.12	0.07	74.05

n = 3; *DP – Desvio padrão; EP – Erro padrão; CV – Coeficiente de variação

A Tabela 12 apresenta a estatística descritiva dos corpos de prova com cimento e areia e cimento, areia e argila laboratorial.

Tabela 12 – Estatística descritiva da retração linear de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial

Dias	%	Média	Mediana	Máximo	Mínimo	DP*	EP*	CV %*
3º	0.00	0.30	0.32	0.33	0.25	0.04	0.02	14.41
	0.10	0.31	0.30	0.35	0.27	0.04	0.02	13.38
	0.20	0.34	0.30	0.41	0.30	0.07	0.04	19.79
	1.00	0.12	0.10	0.20	0.07	0.07	0.04	52.50
	2.00	0.40	0.40	0.49	0.30	0.10	0.06	24.42
	5.00	0.85	0.84	0.97	0.74	0.12	0.07	13.68
7º	0.00	0.11	0.08	0.17	0.07	0.06	0.03	53.15
	0.10	0.12	0.12	0.15	0.10	0.03	0.02	27.64
	0.20	0.09	0.10	0.10	0.07	0.02	0.01	16.79
	1.00	0.10	0.07	0.15	0.07	0.04	0.02	42.97
	2.00	0.26	0.20	0.48	0.10	0.20	0.11	75.58
	5.00	0.42	0.28	0.84	0.15	0.37	0.21	87.44
14º	0.00	0.17	0.17	0.22	0.13	0.05	0.03	27.53
	0.10	0.16	0.15	0.20	0.13	0.04	0.02	24.01
	0.20	0.26	0.25	0.32	0.20	0.06	0.03	23.28
	1.00	0.17	0.17	0.20	0.13	0.04	0.02	22.55
	2.00	0.23	0.23	0.28	0.17	0.05	0.03	22.89
	5.00	0.29	0.29	0.32	0.25	0.05	0.04	18.29
28º	0.00	0.05	0.05	0.08	0.02	0.04	0.03	71.80
	0.10	0.23	0.27	0.28	0.15	0.07	0.04	30.91
	0.20	0.14	0.14	0.23	0.05	0.12	0.09	89.86
	1.00	0.09	0.07	0.15	0.05	0.05	0.03	56.59
	2.00	1.33	1.33	1.93	0.73	0.85	0.60	63.63
	5.00	0.47	0.47	0.86	0.08	0.55	0.39	118.49

n = 3; *DP – Desvio padrão; EP – Erro padrão; CV – Coeficiente de variação

A análise de variância da espessura e do comprimento dos corpos de prova de cimento e areia e cimento, areia e argila laboratorial são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Média e erro padrão dos valores de retração linear de corpos de prova de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial

Dia	%	Espessura	Comprimento
3º	0.00	0.30 ± 0.02 b	0.30 ± 0.01 b
	0.10	0.31 ± 0.02 b	0.29 ± 0.01 b
	0.20	0.34 ± 0.04 b	0.34 ± 0.03 ab
	1.00	0.12 ± 0.04 c	0.11 ± 0.02 b
	2.00	0.40 ± 0.06 b	0.41 ± 0.06 ab
	5.00	0.85 ± 0.07 a	0.76 ± 0.33 a
7º	0.00	0.11 ± 0.03 a	0.09 ± 0.01 b
	0.10	0.12 ± 0.02 a	0.06 ± 0.03 b
	0.20	0.09 ± 0.01 a	0.19 ± 0.01 ab
	1.00	0.10 ± 0.02 a	0.08 ± 0.02 b
	2.00	0.26 ± 0.11 a	0.27 ± 0.05 ab
	5.00	0.42 ± 0.21 a	0.40 ± 0.19 a
14º	0.00	0.17 ± 0.03 bc	0.15 ± 0.03 a
	0.10	0.16 ± 0.02 c	0.21 ± 0.05 a
	0.20	0.26 ± 0.03 ab	0.30 ± 0.11 a
	1.00	0.17 ± 0.02 bc	0.22 ± 0.10 a
	2.00	0.23 ± 0.03 abc	0.24 ± 0.03 a
	5.00	0.29 ± 0.04 a	0.35 ± 0.05 a
28º	0.00	0.05 ± 0.03 b	0.10 ± 0.03 b
	0.10	0.23 ± 0.04 b	0.21 ± 0.02 ab
	0.20	0.14 ± 0.09 b	0.12 ± 0.03 b
	1.00	0.09 ± 0.03 b	0.12 ± 0.02 b
	2.00	1.33 ± 0.60 a	0.39 ± 0.17 a
	5.00	0.47 ± 0.39 b	0.16 ± 0.05 b

Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas colunas, não diferem pelo teste de Duncan a 5%.

A Figura 18 apresenta a análise de regressão linear com o comparativo entre os compósitos com argila comercial e laboratorial quanto a espessura.

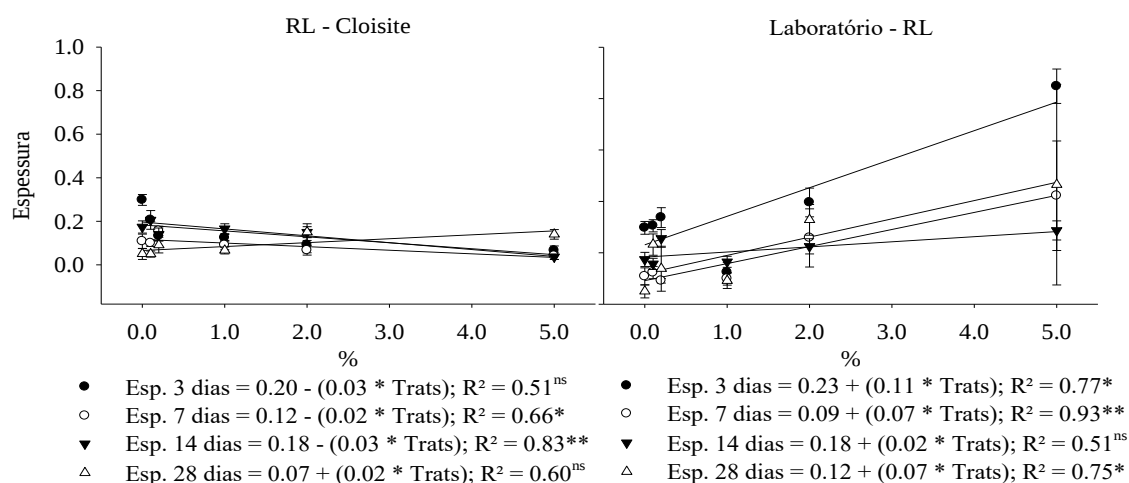


Figura 18 – Regressão linear da espessura dos corpos de prova

A Figura 19 apresenta a análise de regressão linear com o comparativo entre os compósitos com argila comercial e laboratorial quanto ao comprimento.

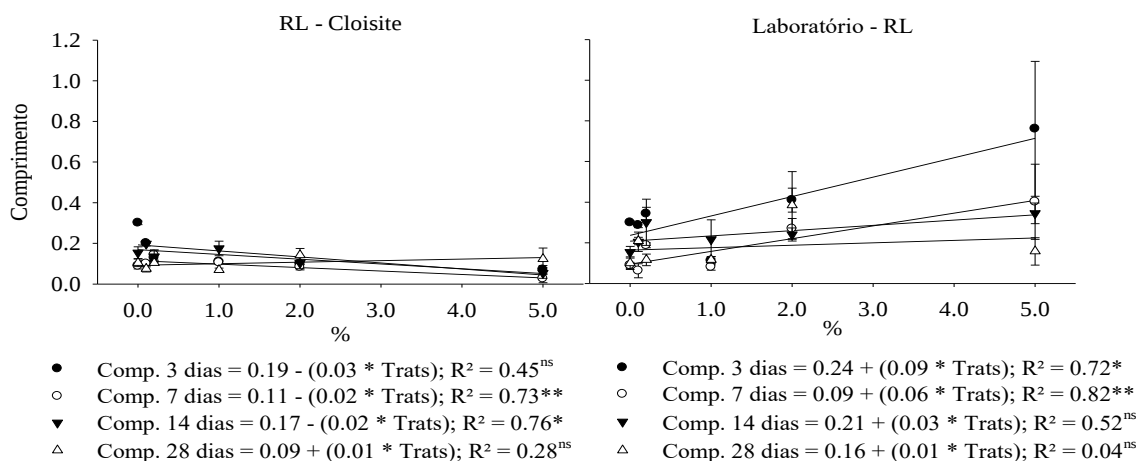


Figura 19 - Regressão linear do comprimento dos corpos de prova

Como pode-se ver nas Figuras 14 e 16, independente do compósito e do percentual de argila organofílica utilizado, a retração linear na espessura foi pouco significativa, sendo a máxima de 1% nos compósitos com 5% de argila organofílica laboratorial e comercial. Além disto, é possível notar que não há um padrão de comportamento entre os compósitos com argilas organofílicas. O compósito com argila organofílica laboratorial apresentou retração continuada à medida que foi aumentando a quantidade de argila, fato este não observado no compósito com argila organofílica comercial.

Quanto ao comprimento, independente do compósito e do percentual de argila organofílica utilizada, como mostram as Figuras 15 e 17, a retração linear foi pouco significativa, sendo a máxima inferior a 1% nos compósitos com 5% de argila organofílica laboratorial e comercial.

Analisando-se comparativamente os compósitos (Figuras 18 e 19), percebe-se que a maior retração ocorreu no compósito com argila organofílica laboratorial e que esta teve maior significância no comprimento dos corpos de prova. A razão para esta diferença, possivelmente, está no tamanho de partícula da argila organofílica laboratorial ($40,3\text{\AA}$), que é maior que o da partícula da argila organofílica comercial ($31,5\text{\AA}$), o que pode ter causado uma maior porosidade na massa e, consequentemente, maior eliminação da água da mistura.

Como não existe nenhum referencial na literatura informando experimentos com cimento, areia e argila organofílica, procurou-se identificar processos similares para comparar aos resultados de retração obtidos. Identificou-se o recente trabalho de Marcon (2013) que, ao estudar o comportamento de corpos de prova de argamassas de cimento e areia de fundição a base de bentonita, com idades de 28

dias, observou variações volumétricas (Figura 23) quando comparados com corpos de prova de mesma idade de argamassa de cimento e areia silicosa (Figura 24). De acordo com o autor, a presença da bentonita, possivelmente, provocou uma maior retenção de água, devido a sua propriedade de inchamento, originando retrações maiores durante a secagem.

As observações de Marcon (2013) corroboram com os resultados de retração obtidos nos compósitos com argila organofílica laboratorial, tendo em vista a sua origem, a bentonita sódica.

Conforme Tabela 13, no que se refere à espessura foram evidenciadas diferenças entre os compósitos com argila organofílica comercial (Cloisite 15A) nos tratamentos com 0.0, 0.1 e 0.2% no dia 3 e nos com 0.2 e 2.0% no dia 7; e nos compósitos com argila organofílica laboratorial nos tratamentos com 0.0 e 5.0% no dia 14 e nos com 0.0 e 2.0% no dia 28. No tocante a variação do comprimento a avaliação do comprimento da Cloisite evidenciou diferenças nos tratamentos 0.0, 0.1, 0.2 e 0.5% no dia 3; entre os tratamentos 0.2, 2.0 e 5.0% no dia 7; entre os tratamentos 0.1 e 5.0% no dia 14; não havendo diferenças e entre os tratamentos no dia 28.

Conforme a Tabela 16, a espessura da argila organofílica laboratorial apresentou diferença estatística no dia 3 entre os tratamentos 0.0, 1.0, 2.0 e 5.0%; no dia 14 entre os tratamentos 0.1 e 5.0%; e, no dia 28 entre os tratamentos 0.0, 2.0 e 5.0%. O comprimento da Cloisite 15A foi diferente no dia 3 e no dia 7 entre os tratamentos 0.0 e 5.0%, enquanto no dia 14 somente os tratamentos 0.0 e 2.0 diferiram estatisticamente.

Na Figura 18 os ajustes significativos ao nível de 5 e 1% de probabilidade para espessura da Cloisite 15A foram verificados nos dias 7 e 14, respectivamente. Enquanto para a argila organofílica laboratorial somente para o dia 7 o ajuste foi significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Na Figura 19, os ajustes significativos ao nível de 1 e 5% de probabilidade para comprimento da Cloisite 15A foram verificados nos dias 7 e 14, respectivamente. Enquanto para a argila organofílica laboratorial os ajustes significativos ao nível de 5 e 1% de probabilidade foram observados nos dias 3 e 7.

4.2 Índice de vazios

A Figura 20 apresenta, comparativamente, os resultados de índice de vazios obtidos com os compósitos de cimento e areia (0.0% de argila organofílica) e cimento areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial).

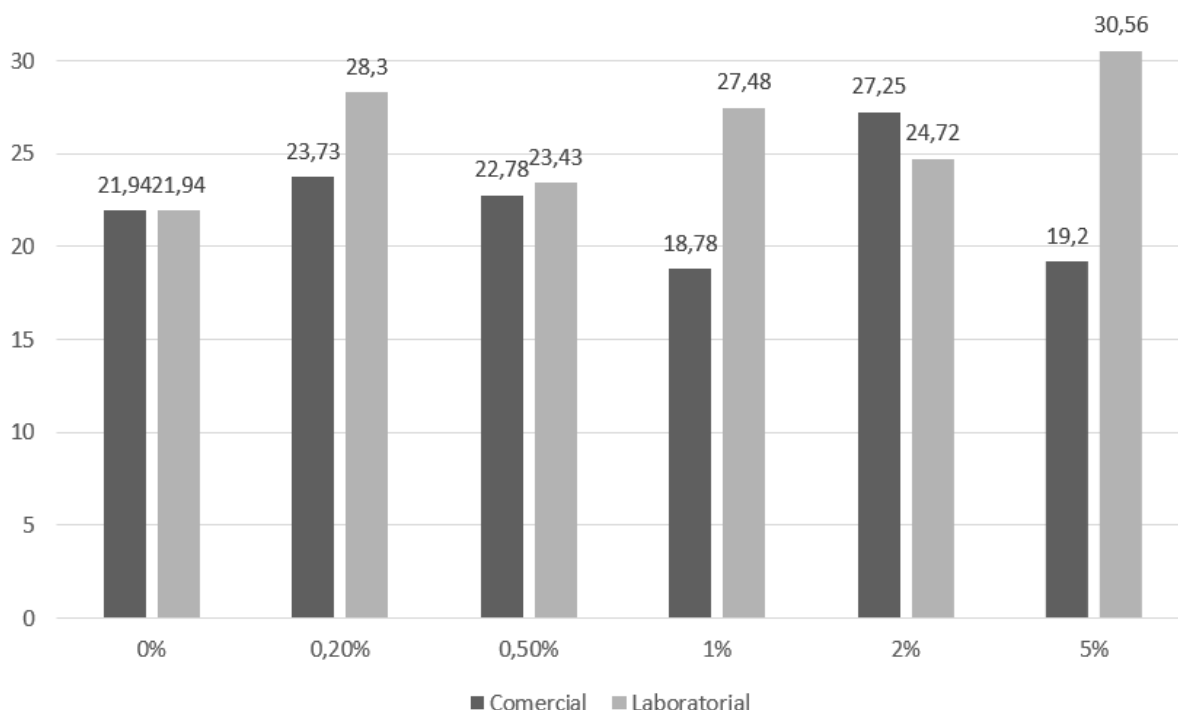


Figura 20 – Índice de vazios dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica (laboratorial e comercial)

Na Figura 20 observa-se que, independentemente do tipo de argila organofílica, o índice de vazios dos compósitos com argila é maior do que do compósito cimento e areia. Além disto, também se verifica que o índice de vazios tende a ser menor no compósito com argila organofílica comercial e que esta diminui conforme aumenta a quantidade de argila. Já para o compósito aditivado com argila organofílica laboratorial, o índice de vazios aumenta conforme aumenta a quantidade de argila. Este resultado já era esperado por causa do maior tamanho de partícula da argila organofílica laboratorial, possível causadora de poros de maior tamanho, formados isoladamente ou a partir da aglomeração das partículas de argila durante a mistura dos componentes.

A Tabela 14 apresenta a estatística descritiva do índice de vazios de corpos de prova de compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila comercial (CLOISITE 15A).

Tabela 14 – Índice de vazios de compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila comercial (CLOISITE 15A)

%	Média (g)	Mediana (g)	Máximo (g)	Mínimo (g)	DP*	EP*	CV %*
Porosidade aparente							
0.0	21.94	22.29	23.88	19.63	2.15	1.24	9.78
0.2	23.73	23.41	25.51	22.27	1.64	0.95	6.91
0.5	22.78	24.97	26.62	16.77	5.28	3.05	23.15
1.0	18.78	15.88	26.50	13.95	6.76	3.90	36.00
2.0	27.25	25.75	33.31	22.69	5.47	3.16	20.08
5.0	19.20	18.42	24.00	15.17	4.46	2.58	23.25

n = 3; *DP – Desvio padrão; EP – Erro padrão; CV – Coeficiente de variação

A Tabela 15 apresenta a estatística descritiva do índice de vazios de corpos de prova de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial.

Tabela 15 – Índice de vazios de compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial

%	Média	Mediana	Máximo	Mínimo	DP	EP	CV, %
Porosidade aparente							
0.0	21.94	22.29	23.88	19.63	2.15	1.24	9.78
0.2	28.295	25.777	33.353	25.756	4.38	2.529	15.48
0.5	23.434	25.574	27.962	16.767	5.896	3.404	25.16
1.0	27.479	27.261	31.434	23.744	3.85	2.223	14.01
2.0	24.717	24.428	27.803	21.919	2.953	1.705	11.95
5.0	30.564	31.475	33.182	27.036	3.173	1.832	10.38

n = 3; *DP – Desvio padrão; EP – Erro padrão; CV – Coeficiente de variação

A Tabela 16 apresenta a análise de variância do índice de vazios de corpos de prova de cimento e areia e cimento, areia e argila laboratorial e comercial (CLOISITE 15A).

Tabela 16 - Média e erro padrão dos valores de índice de vazios de corpos de prova dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas

%	Cloisite 15A	Laboratorial
	Porosidade aparente	
0.0	21.94 ± 1.24 a	21.94 ± 1.24 b
0.2	23.73 ± 0.95 a	28.29 ± 2.53 ab
0.5	22.78 ± 3.05 a	23.43 ± 3.40 ab
1.0	18.77 ± 3.90 a	27.48 ± 2.22 ab
2.0	27.24 ± 3.16 a	24.72 ± 1.70 ab
5.0	19.20 ± 2.58 a	30.56 ± 1.83 a

Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas colunas, não diferem pelo teste de Duncan a 5%.

A Figura 21 mostra a análise de variância do índice de vazios entre os compósitos com argila organofílica comercial (Cloisite 15A) e argila organofílica laboratorial.

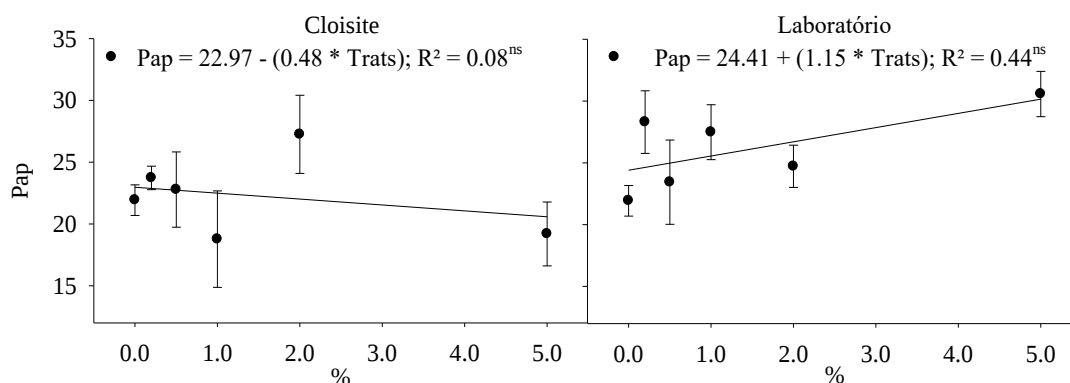


Figura 21 - Análise de variância

No que se refere ao índice de vazios dos compósitos com Cloisite 15A e com argila organofílica laboratorial, considerado o peso seco e as avaliações após 24, 48 e 72 horas, verifica-se que, de maneira geral, as diferenças foram observadas no tratamento 0.0% e os demais não diferiram entre si.

A análise de variância, o índice de vazios apresentou diferenças somente nos compósitos com argila organofílica laboratorial e entre os tratamentos 0.0 e 5.0%.

4.3 Resistência à tração na flexão

A Tabela apresenta a análise de estatística descritiva dos corpos de prova de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica comercial (Cloisite 15A) e a Figura 22 apresenta os resultados em forma de gráfico.

Tabela 17 - Estatística descritiva da resistência à tração na flexão de corpos de prova dos compósitos com argila organofílica comercial (Cloisite 15A)

Dia	%	Média (MPa)	Mediana (MPa)	Máximo	Mínimo	DP*	EP*	CV %
7º	0.00	5.25	5.15	5.97	4.64	0.67	0.39	12.77
	0.20	7.17	7.06	7.96	6.48	0.75	0.43	10.41
	0.50	6.37	6.16	6.92	6.04	0.48	0.28	7.48
	1.00	6.19	6.04	6.84	5.70	0.59	0.34	9.45
	2.00	6.28	6.21	7.31	5.32	1.00	0.58	15.88
	5.00	6.23	5.90	7.57	5.22	1.21	0.70	19.41
28º	0.00	9.02	8.95	9.51	8.59	0.46	0.27	5.15
	0.20	9.17	8.91	9.78	8.81	0.53	0.31	5.83
	0.50	8.81	8.59	9.47	8.37	0.58	0.34	6.61
	1.00	7.79	7.21	9.25	6.92	1.27	0.73	16.30
	2.00	6.23	5.90	7.57	5.22	1.21	0.70	19.41
	5.00	5.31	5.36	5.41	5.15	0.14	0.08	2.60

n = 3; *DP – Desvio padrão; EP – Erro padrão; CV – Coeficiente de variação

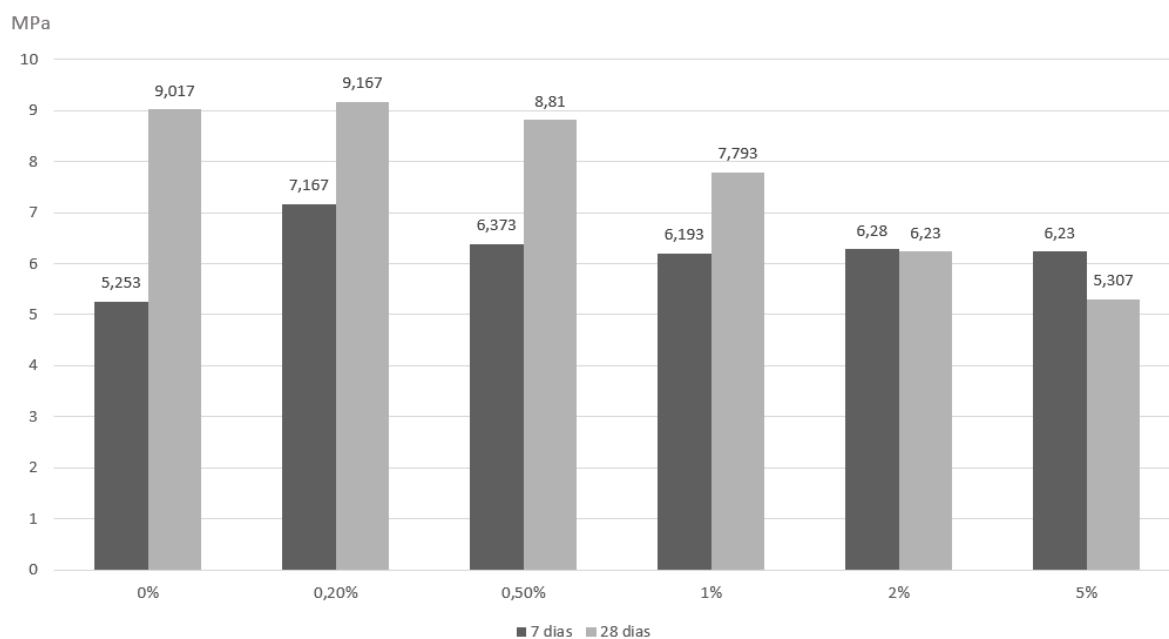


Figura 22 - Resultados de tração na flexão de compósitos com argila comercial (Cloisite 15A)

A

Tabela 1 apresenta a análise de estatística descritiva dos corpos de prova de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial e a Figura 23 apresenta os resultados em forma de gráfico.

Tabela 18 - Estatística descritiva da resistência à tração na flexão de corpos de prova dos compósitos com argila organofílica laboratorial

Dia	%	Média (MPa)	Mediana (MPa)	Máximo	Mínimo	DP*	EP*	CV, %*
7º	0.00	5.25	5.15	5.97	4.64	0.67	0.39	12.77
	0.20	6.60	6.48	6.98	6.33	0.34	0.20	5.15
	0.50	5.98	5.99	6.13	5.83	0.15	0.09	2.51
	1.00	5.57	5.71	5.87	5.12	0.40	0.23	7.10
	2.00	5.25	5.19	5.58	4.99	0.30	0.17	5.71
	5.00	4.66	4.83	4.99	4.15	0.45	0.26	9.58
28º	0.00	9.02	8.95	9.51	8.59	0.46	0.27	5.15
	0.20	8.78	9.18	9.22	7.95	0.72	0.42	8.22
	0.50	8.33	8.09	9.17	7.72	0.75	0.44	9.04
	1.00	7.23	6.99	8.59	6.10	1.26	0.73	17.46
	2.00	4.99	4.98	5.12	4.87	0.13	0.07	2.51
	5.00	4.73	4.86	5.18	4.15	0.53	0.30	11.14

n = 3; *DP – Desvio padrão; EP – Erro padrão; CV – Coeficiente de variação

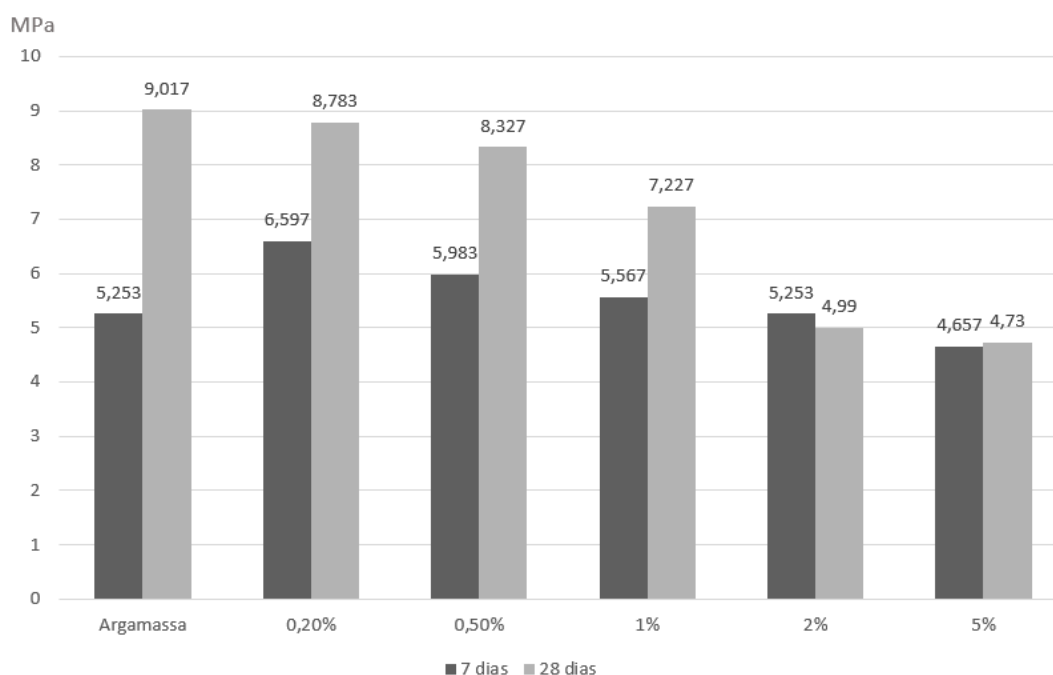


Figura 23 - Resultados de tração na flexão de compósitos com argila organofílica laboratorial

A análise comparativa entre os resultados de resistência à tração na flexão dos compósitos de cimento e areia (0,0% de argila organofílica) e dos compósitos cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial), com idades de 7 e 28 dias, esta demonstrada nas Figuras 24 e 25.

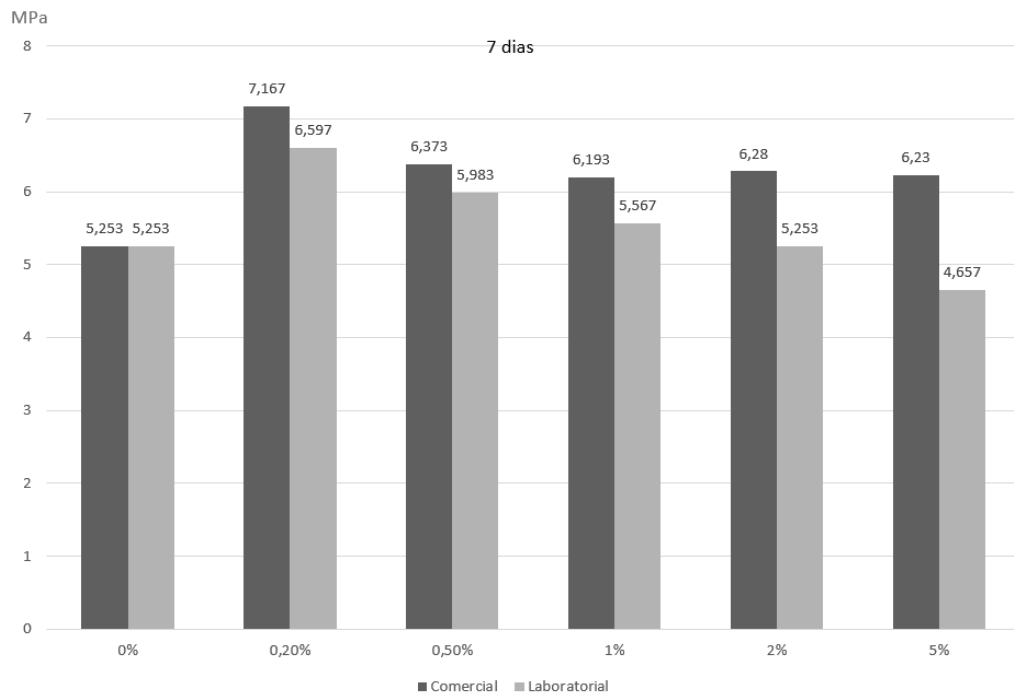


Figura 24 - Resistência à tração na flexão dos compósitos de cimento e areia (0,0% de argila organofílica) e compósitos de cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial), relativa à média de três corpos de prova com idade de 7 dias de cura.

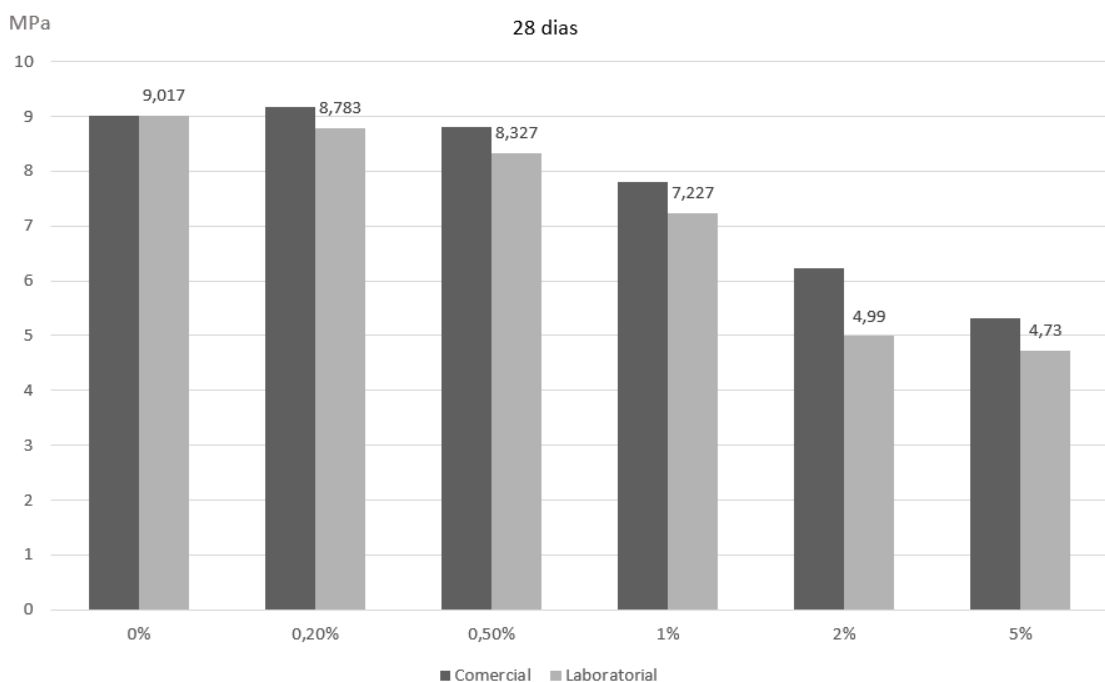


Figura 25 - Resistência à tração na flexão dos compósitos de cimento, areia (0,0% de argila organofílica) e compósitos de cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial), relativa à média de três corpos de prova com idades de 28 dias de cura.

Nas figuras é possível observar que, independentemente do tipo de argila organofílica, quanto maior a quantidade utilizada, menor é a resistência à tração na flexão. Além disto, também se verifica que as maiores resistências ocorreram nos compósitos com argila organofílica comercial (Cloisite 15A) e que para os dois tipos de argila organofílica a maior resistência foi obtida no tratamento com 0,2%.

Analizando os resultados obtidos nas idades de 7 e 28 dias e considerando apenas a adição de 0,2% de argila organofílica, percebe-se que houve aumento da resistência de 37% para o compósito com argila organofílica comercial e 25% para o compósito com argila organofílica laboratorial, em comparação ao compósito de cimento e areia (0,0% de argila organofílica). Resultados similares a estes já haviam sido obtidos por Kuo *et al.* (2005), quando determinaram a resistência à flexão em argamassas de cimento reforçadas com variadas dosagens de micropartículas de bentonita modificada, usando a relação água/cimento de 0,4, 0,485 e 0,55 e corpos de prova com 7 e 28 dias de cura. Eles também identificaram decréscimo da resistência à flexão inversamente proporcional ao aumento da porcentagem de bentonita.

A

Tabela 1 demonstra as análises de variância para os compósitos com argilas organofílicas (comercial e laboratorial) e a Figura 26 apresenta a regressão linear para os mesmos compósitos.

Tabela 19 - Média e erro padrão dos valores de resistência à tração na flexão de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas

Dia	%	Comercial 15A	Argila organofílica laboratorial
7º	0.00	5.25 ± 0.38 b	5.25 ± 0.39 bc
	0.20	7.17 ± 0.43 a	6.60 ± 0.20 a
	0.50	6.37 ± 0.28 ab	5.98 ± 0.09 ab
	1.00	6.19 ± 0.34 ab	5.57 ± 0.23 b
	2.00	6.28 ± 0.58 ab	5.25 ± 0.17 bc
	5.00	6.23 ± 0.70 ab	4.66 ± 0.26 c
28º	0.00	9.02 ± 0.27 a	9.02 ± 0.27 a
	0.20	9.17 ± 0.31 a	8.78 ± 0.42 a
	0.50	8.81 ± 0.34 a	8.33 ± 0.44 ab
	1.00	7.79 ± 0.73 a	7.23 ± 0.73 b
	2.00	6.23 ± 0.70 b	4.99 ± 0.07 c
	5.00	5.31 ± 0.08 b	4.73 ± 0.30 c

Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas colunas, não diferem pelo teste de Duncan a 5%.

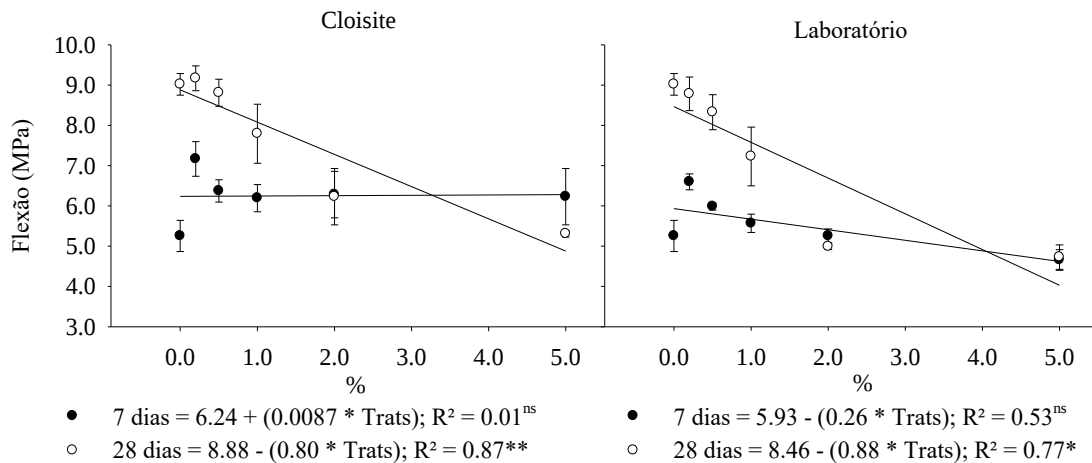


Figura 26 – Regressão linear das argilas comerciais e laboratoriais
Os modelos são significativos ao nível de 5% de confiança, aos 28 dias, permitindo estimar, através da equação de regressão, valores de Flexão para Cloisite e Laboratório.

Na análise estatística descritiva foi possível observar que para a argila comercial (Cloisite 15A) identificou-se aos 7 dias de cura diferenças entre os tratamentos 0.0% e 0.20% e aos 28 dias diferenças entre os tratamentos 1.0, 2.0 e 5.0%, indicando o ganho de resistência no tratamento 2.0%. Para a argila organofílica laboratorial, identificou-se aos 7 dias de cura diferenças entre os tratamentos 0.20, 1.0 e 5.0% e aos 28 dias diferenças entre os tratamentos 2.0 e 5.0%, indicando também, o ganho resistência somente no tratamento 2.0%.

4.4 Resistência à compressão

A

Figura 27 apresenta os resultados em forma de gráfico.

Tabela apresenta a análise de estatística descritiva dos corpos de prova de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica comercial (Cloisite 15A) e a

Figura 27 apresenta os resultados em forma de gráfico.

Tabela 20 - Estatística descritiva da resistência à compressão de corpos de prova de compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica comercial (cloisite 15A)

Dia	%	Média (MPa)	Mediana (MPa)	Max	Min	DP	EP	CV %
7º	0.00	30.26	30.78	32.01	26.98	2.00	0.82	6.61
	0.20	38.12	38.26	39.55	35.87	1.41	0.58	3.70
	0.50	35.78	35.44	38.75	34.21	1.60	0.65	4.47
	1.00	29.47	29.62	30.98	27.91	1.11	0.45	3.76
	2.00	27.90	28.03	29.87	25.11	1.63	0.67	5.85
	5.00	19.22	19.08	28.01	10.98	5.42	2.21	28.20
28º	0.00	41.06	39.92	48.97	37.81	3.97	1.62	9.66
	0.20	49.03	49.25	52.87	44.29	2.82	1.15	5.75
	0.50	44.09	43.14	48.97	39.81	3.20	1.31	7.26
	1.00	39.08	39.50	40.16	37.19	1.23	0.50	3.14
	2.00	38.27	39.78	40.18	30.19	3.97	1.62	10.36
	5.00	28.57	29.60	30.17	22.98	2.78	1.14	9.73

n = 6; *DP – Desvio padrão; EP – Erro padrão; CV – Coeficiente de variação

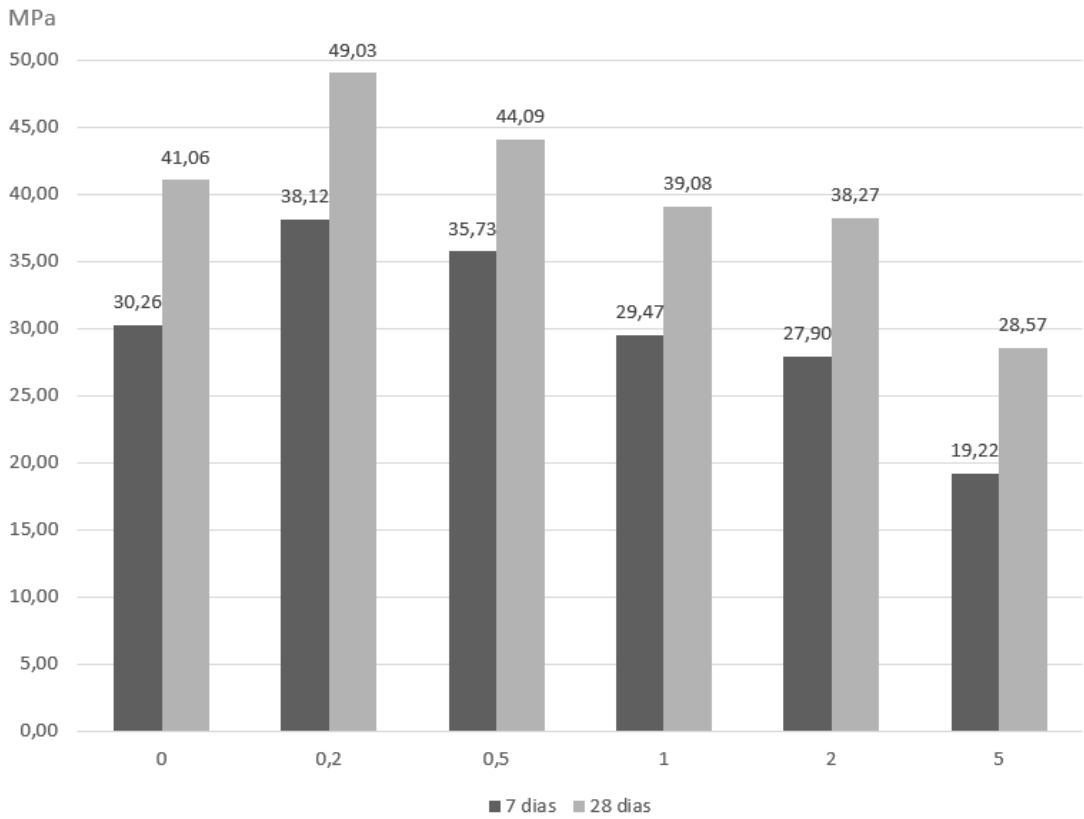


Figura 27 - Resultados a resistência a compressão de compósitos com cimento e areia e compósitos com cimento, areia e argila comercial (Cloisite 15A)

A

Tabela 21 apresenta a análise de estatística descritiva dos corpos de prova de cimento, areia e argila laboratorial e a Figura 22 apresenta os resultados em forma de gráfico.

Tabela 21- Estatística descritiva da resistência à compressão de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial

Dia	%	Média (MPa)	Mediana (MPa)	Max	Min	DP	EP	CV %
7º	0.00	30.26	30.78	32.01	26.98	2.00	0.82	6.61
	0.20	33.24	32.97	36.53	30.98	1.80	0.74	5.42
	0.50	30.09	30.21	30.87	28.98	0.63	0.26	2.08
	1.00	22.51	21.63	27.59	20.17	2.67	1.09	11.84
	2.00	24.50	24.34	29.51	20.18	3.00	1.23	12.25
	5.00	17.87	18.90	19.98	11.56	3.16	1.29	17.70
28	0.00	41.06	39.92	48.97	37.81	3.97	1.62	9.66
	0.20	45.59	45.88	48.63	40.98	2.58	1.05	5.65
	0.50	36.01	35.07	45.12	30.28	4.88	1.99	13.56
	1.00	31.50	30.40	37.58	29.98	2.99	1.22	9.50
	2.00	18.14	18.26	19.82	15.97	1.33	0.54	7.35
	5.00	16.47	17.93	18.27	10.51	3.04	1.24	18.47

n = 6; *DP – Desvio padrão; EP – Erro padrão; CV – Coeficiente de variação

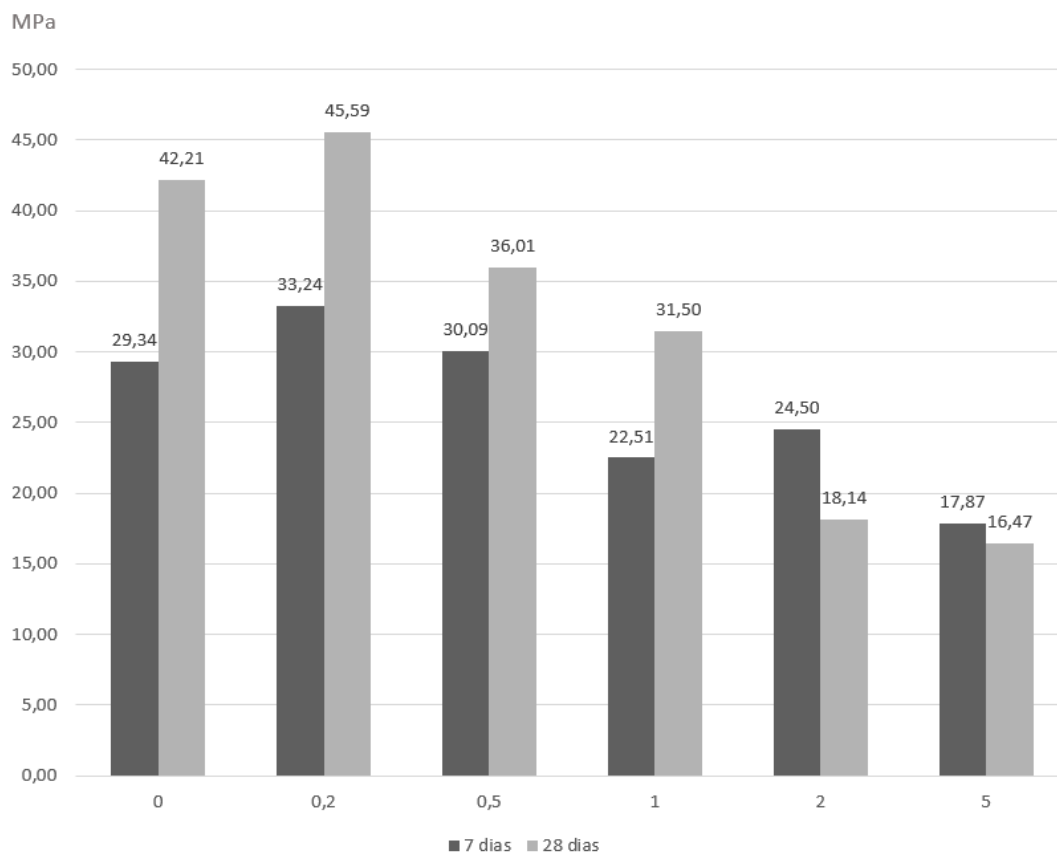


Figura 28 - Resultados a resistência à compressão de corpos de prova dos compósitos com cimento e areia e cimento, areia e argila organofílica laboratorial

Na análise da resistência à tração na flexão é possível observar que, independentemente do tipo de argila organofílica, a maior resistência foi obtida no tratamento com 0,2% e que quanto maior a quantidade utilizada menor é a resistência à compressão obtida. Além disto, também, se verifica que as maiores resistências ocorreram nos compósitos com argila organofílica comercial.

Analisando os resultados obtidos nos dois compósitos, nas idades de 7 e 28 dias, percebe-se que houve decréscimo de 28% da resistência à compressão para o compósito com argila organofílica comercial e decréscimo de 14% para o compósito com argila organofílica laboratorial, em comparação ao compósito referência de cimento e areia.

Comparativamente, os resultados de resistência à compressão dos compósitos com e sem argilas organofílicas foi superior a resistência à tração na flexão, chegando a valores cinco vezes maiores para o compósito com argila organofílica comercial em corpos de prova com 28 dias de idade. Esta situação também foi observada por Kuo

et al. (2005) para argamassas de cimento com dosagens mais baixas de micropartículas de bentonita modificada, onde os valores de resistência a compressão foram muito maiores do que os de resistência à flexão.

Segundo Kuo *et al.* (2011), quando as relações água/cimento são 0,485 e 0,6, as dosagens adequadas de partículas de bentonita modificada para dar um pico de resistência à compressão variam de 0,25% e 1%, respectivamente. O aumento da resistência à compressão dessas argamassas pode atingir até 33% quando $a/c = 0,485$ e 27% quando $a/c = 0,6$. Para os autores, a razão para o aumento da resistência à compressão está no controle da porosidade, enquanto que o aumento da resistência a flexão é afetado pela dimensão crítica dos poros, bem como pela porosidade total.

Analisando-se com 28 dias de cura, comparativamente, os compósitos com argilas organofílicas de maior resistência à compressão (0,2%), cloisite 15A (49,03 MPa) e laboratorial (45,59 MPa), em relação ao compósito referência (cimento e areia – 42,21 MPa), percebe-se que o acréscimo obtido no compósito com argila organofílica laboratorial (8,0%) foi inferior ao obtido com argila organofílica comercial (16,1%), resultado já esperado em função da diferença entre a porosidade dos compósitos com argila laboratorial (28,29%) e com argila comercial (23,73%). Esta análise corrobora com a teoria de Kuo *et al.* (2011) sobre a influência do controle da porosidade na resistência à compressão dos compósitos.

A

Tabela 1 demonstra as análises de variância para os compósitos com argilas organofílicas (comercial e laboratorial).

Tabela 22 - Média e erro padrão dos valores de resistência à compressão de compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas.

Dia	%	Cloisite 15A	Argila organofílica laboratorial
7º	0.00	30.26 ± 0.82 b	30.26 ± 0.82 b
	0.20	38.12 ± 0.58 a	33.24 ± 0.74 a
	0.50	35.78 ± 0.65 a	30.09 ± 0.26 b
	1.00	29.47 ± 0.45 b	22.51 ± 1.09 c
	2.00	27.90 ± 0.67 b	24.50 ± 1.23 c
	5.00	19.22 ± 2.21 c	17.87 ± 1.29 d
28º	0.00	41.06 ± 1.62 bc	41.06 ± 1.62 b
	0.20	49.03 ± 1.15 a	45.59 ± 1.05 a
	0.50	44.09 ± 1.31 b	36.01 ± 1.99 c
	1.00	39.08 ± 0.50 c	31.50 ± 1.22 d
	2.00	38.27 ± 1.62 c	18.14 ± 0.54 e
	5.00	28.57 ± 1.14 d	16.47 ± 1.24 e

Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas colunas, não diferem pelo teste de Duncan a 5%.

Na análise de variância identificou-se que aos 7 dias de cura para os compósitos com Cloisite 15A foram observadas diferenças entre os tratamentos 0.0, 0.2, 1.0 e 5.0%, enquanto que aos 28 dias, os tratamentos 0.2, 0.5, 1.0 e 5.0 foram estatisticamente diferentes. Já para os compósitos com argila organofílica laboratorial aos 7 dias de cura os tratamentos 0.0, 0.2, 0.5 e 5.0% apresentaram diferenças estatísticas entre si, e aos 28 dias de cura os tratamentos 0.0, 0.2, 1.0, e 2.0% apresentaram-se distintos entre si. As análises de variância indicam que os compósitos com 0.2% de argilas organofílicas (comercial e laboratorial) foram os que tiveram maiores crescimento da resistência à compressão.

4.5 Absorção de água

As Figuras 29, 30 e 31 mostram os resultados da análise de absorção de água nos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial), obtidas após 24h, 48h e 72h de imersão em água.

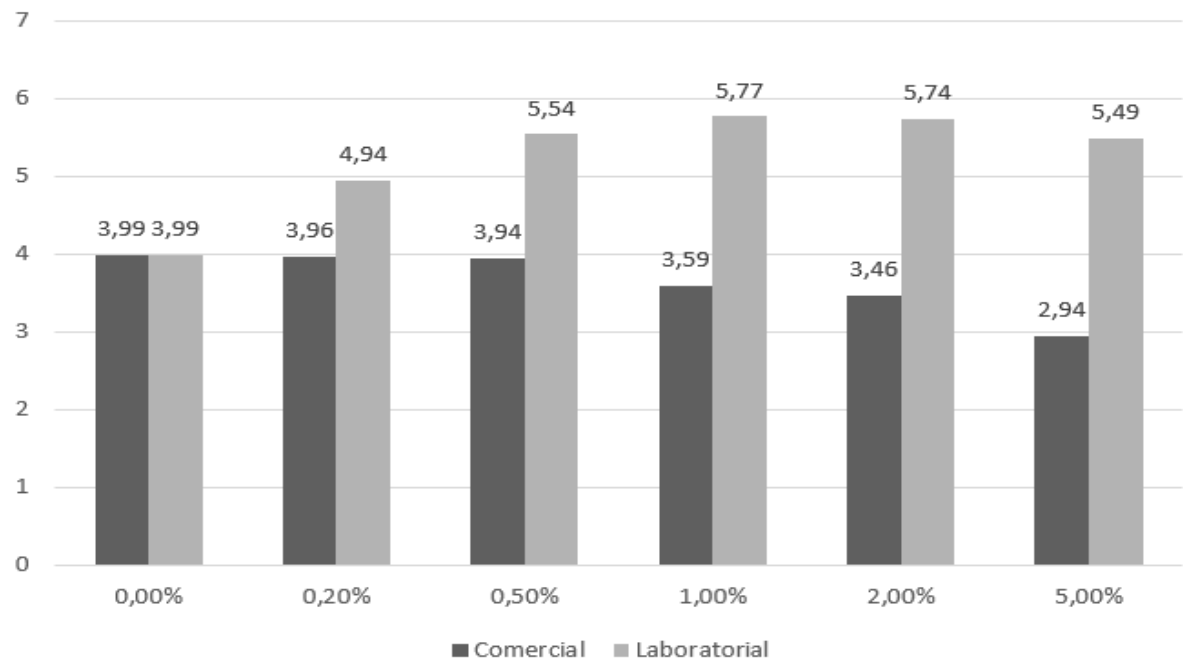


Figura 28 - Absorção de água dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial) com 24h de imersão

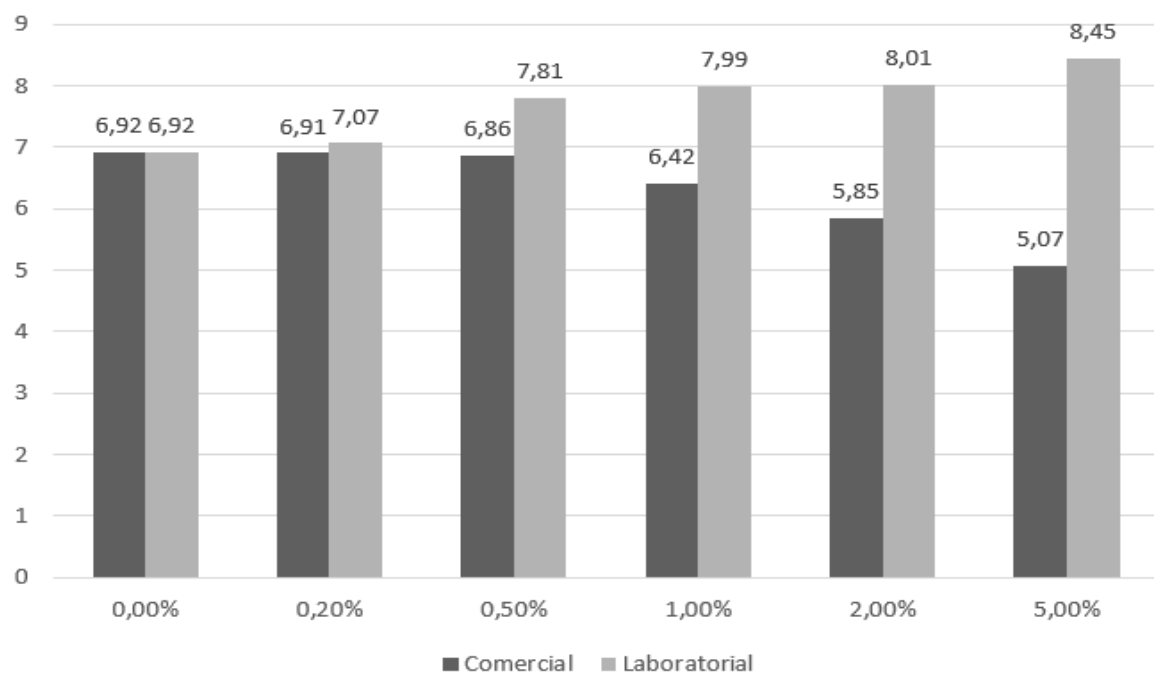


Figura 29 - Absorção de água dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial) com 48h de imersão.

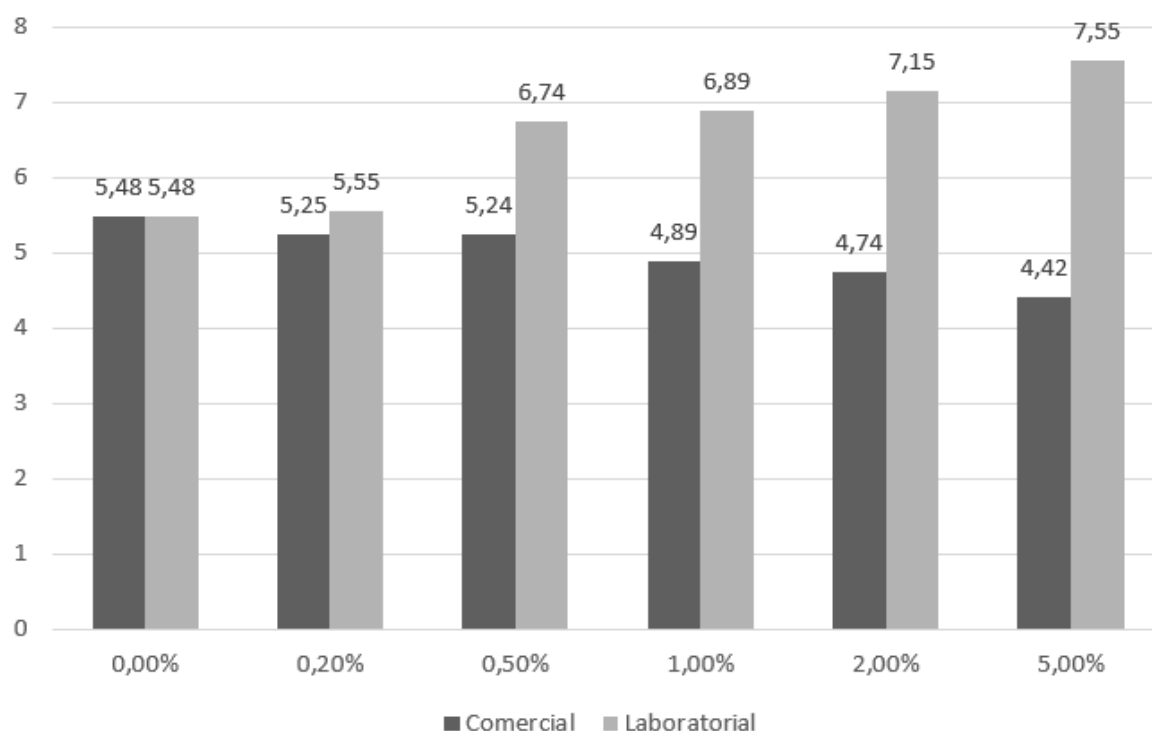


Figura 30 - Absorção de água dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e argilas organofílicas (laboratorial e comercial) com 72h de imersão.

Analisando-se as figuras, percebe-se que os compósitos com argila organofílica laboratorial foram os que apresentaram os maiores valores de absorção e que o aumento foi diretamente proporcional ao aumento da quantidade de argila. Esse resultado não era esperado, tendo em vista o caráter organofílico da partícula utilizada. A justificativa para tais fatos está, provavelmente, no maior tamanho da partícula da argila organofílica laboratorial, aspecto gerador de porosidade maior e, também, pela possível formação de aglomerados durante a mistura que deram origem a poros de dimensões maiores.

Tabela 23 - Média e erro padrão dos valores dos pesos de absorção de água de compósitos com argilas organofílicas

%	Cloisite 15A	Laboratório
	Peso seco puro	
0.00	190.34 ± 0.52 b	190.34 ± 0.52 b
0.20	199.40 ± 1.74 a	200.21 ± 1.00 a
0.50	199.73 ± 1.01 a	200.02 ± 1.07 a
1.00	201.97 ± 1.03 a	199.59 ± 0.30 a
2.00	202.66 ± 1.27 a	200.71 ± 0.46 a
5.00	201.18 ± 0.69 a	200.91 ± 1.07 a
Peso após 24 horas de imersão		
0.00	197.95 ± 0.98 b	197.95 ± 0.98 b
0.20	207.29 ± 1.71 a	209.41 ± 0.94 a
0.50	207.61 ± 1.07 a	211.11 ± 1.31 a
1.00	209.23 ± 1.21 a	210.77 ± 0.97 a
2.00	209.67 ± 1.39 a	212.22 ± 0.28 a
5.00	207.09 ± 0.62 a	211.95 ± 0.94 a
Peso após 48 horas de imersão		
0.00	200.77 ± 0.84 b	200.77 ± 0.84 d
0.20	209.86 ± 1.75 a	211.32 ± 0.56 c
0.50	210.20 ± 0.92 a	213.50 ± 0.88 b
1.00	211.86 ± 0.70 a	213.33 ± 0.13 b
2.00	212.26 ± 1.50 a	215.06 ± 0.09 ab
5.00	210.07 ± 0.59 a	216.06 ± 0.52 a
Peso após 72 horas de imersão		
0.00	203.52 ± 0.24 b	203.52 ± 0.24 c
0.20	213.17 ± 1.23 a	214.36 ± 0.87 b
0.50	213.42 ± 1.16 a	215.64 ± 0.97 ab
1.00	214.94 ± 1.54 a	215.55 ± 0.57 ab
2.00	214.52 ± 1.73 a	216.77 ± 0.58 a
5.00	211.38 ± 0.65 a	217.87 ± 0.80 a

Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas colunas, não diferem pelo teste de Duncan a 5%.

À medida que a porcentagem de argila aumenta (tratamentos), o peso nas diferentes horas também aumenta para os compósitos com argilas organofílicas comercial (Cloisite 15A) e laboratorial.

Para os compósitos com argila comercial, considerando o peso seco e todas as horas avaliadas, evidenciou diferenças estatisticamente somente no tratamento 0.00%, quando comparado com os demais.

Para os compósitos com argila organofílica laboratorial, o tratamento 0.00% apresentou o mesmo comportamento do compósito com argila comercial para o peso seco e após 24 horas, quando as diferenças foram evidenciadas nos tratamentos 0.0, 0.2, 0.5 e 5.0% às 48 e nos tratamentos 0.0, 0.2 e 2.0% às 72 horas.

Tabela 24 - Média e erro padrão dos valores de porcentagem de absorção de compósitos com argilas organofílicas

%	Cloisite	Laboratório
	Absorção de água após 24 h de imersão	
0.00	4.00 ± 0.54 a	4.00 ± 0.54 b
0.20	3.96 ± 0.09 a	4.95 ± 0.38 ab
0.50	3.94 ± 0.02 a	5.55 ± 0.29 a
1.00	3.60 ± 0.18 ab	5.77 ± 0.50 a
2.00	3.46 ± 0.04 ab	5.74 ± 0.33 a
5.00	2.94 ± 0.06 b	5.50 ± 0.24 a
%	Absorção de água após 48 h de imersão	
0.00	5.48 ± 0.18 a	5.48 ± 0.18 c
0.20	5.25 ± 0.45 a	5.55 ± 0.44 bc
0.50	5.24 ± 0.16 a	6.74 ± 0.47 ab
1.00	4.90 ± 0.19 ab	6.89 ± 0.21 a
2.00	4.74 ± 0.08 ab	7.15 ± 0.23 a
5.00	4.42 ± 0.11 b	7.55 ± 0.60 a
%	Absorção de água após 72 h de imersão	
0.00	6.93 ± 0.33 a	6.93 ± 0.33 b
0.20	6.91 ± 0.37 a	7.07 ± 0.12 b
0.50	6.86 ± 0.16 a	7.81 ± 0.47 ab
1.00	6.42 ± 0.25 ab	8.00 ± 0.34 ab
2.00	5.85 ± 0.19 b	8.00 ± 0.16 ab
5.00	5.07 ± 0.06 c	8.45 ± 0.55 a

Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas colunas, não diferem pelo teste de Duncan a 5%.

O incremento de argila (%) promoveu redução da porcentagem de absorção de água para Cloisite, enquanto para Laboratório a maior porcentagem de argila promoveu maior porcentagem de absorção de água.

Transcorridas 24 horas para Cloisite e Laboratório, diferenças foram evidentes entre os tratamentos 0.0 e 5.0%, enquanto às 48 horas a Cloisite e o Laboratório evidenciaram diferenças entre os tratamentos 0.0 e 5.0%.

As 72 horas para Cloisite, as diferenças observadas estiveram relacionadas aos tratamentos 0.0, 2.0 e 5.0%, enquanto para o Laboratório as diferenças estiveram evidentes entre 0.0 e 5.0%

4.6 Análise da microestrutura

Para comprovar a teoria sobre a formação de poros de maior dimensão, foram analisados corpos de prova dos compósitos de cimento e areia e cimento, areia e 0,2% de argilas organofílicas (laboratorial e comercial). As Figuras 32, 33 e 34 apresentam as micrografias obtidas.

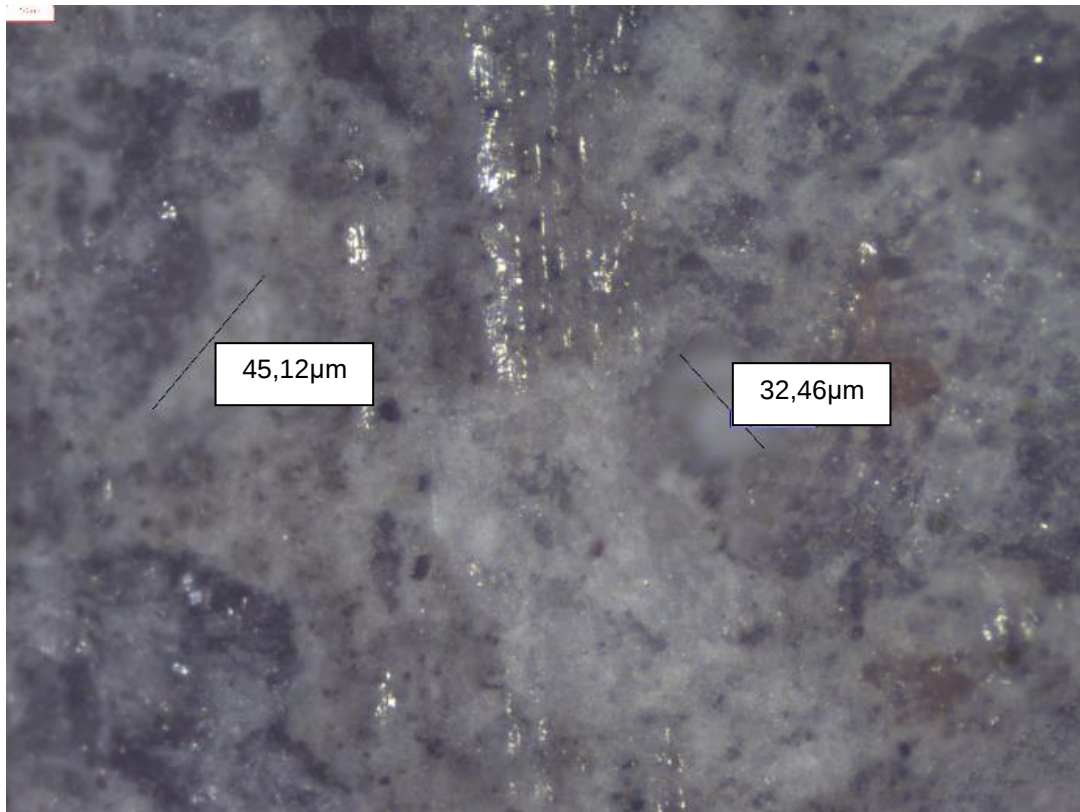


Figura 32 - Micrografia do compósito de cimento e areia sem argila organofílica.

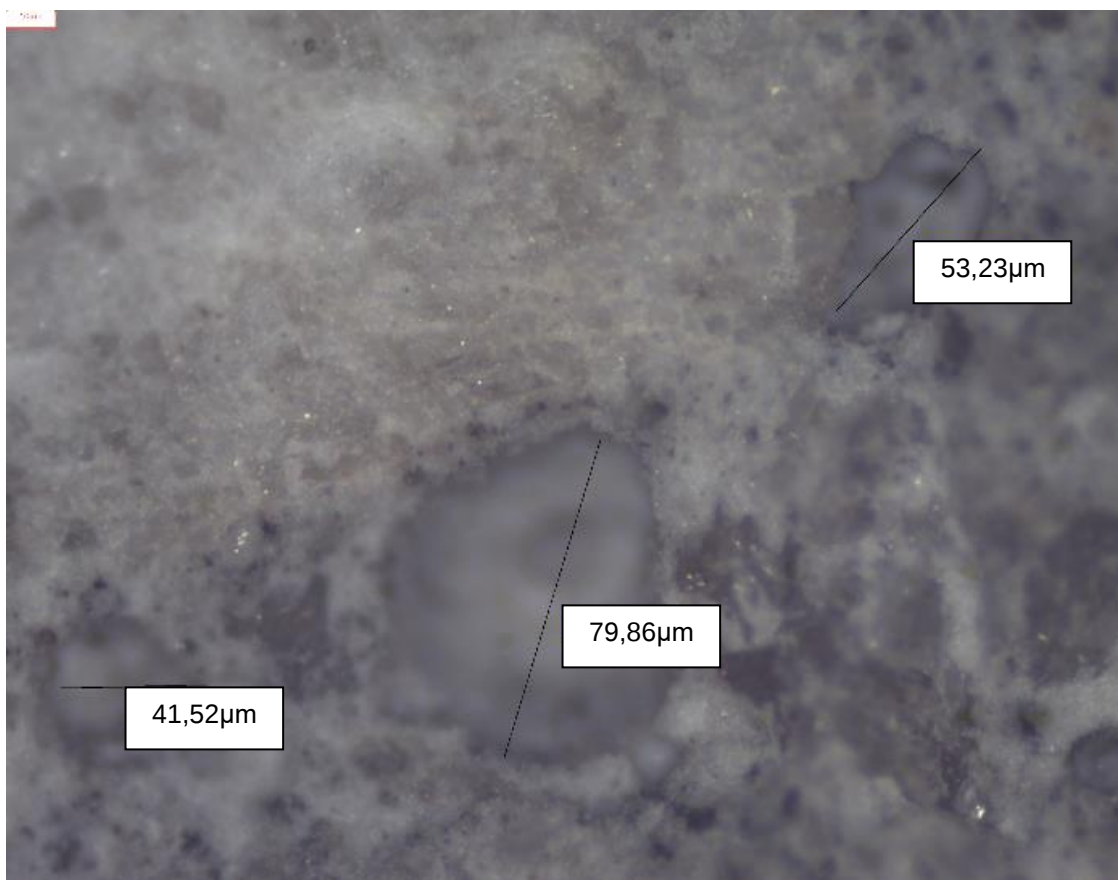


Figura 33 – Micrografia do compósito de cimento e areia com 0,2% de argila organofílica laboratorial.

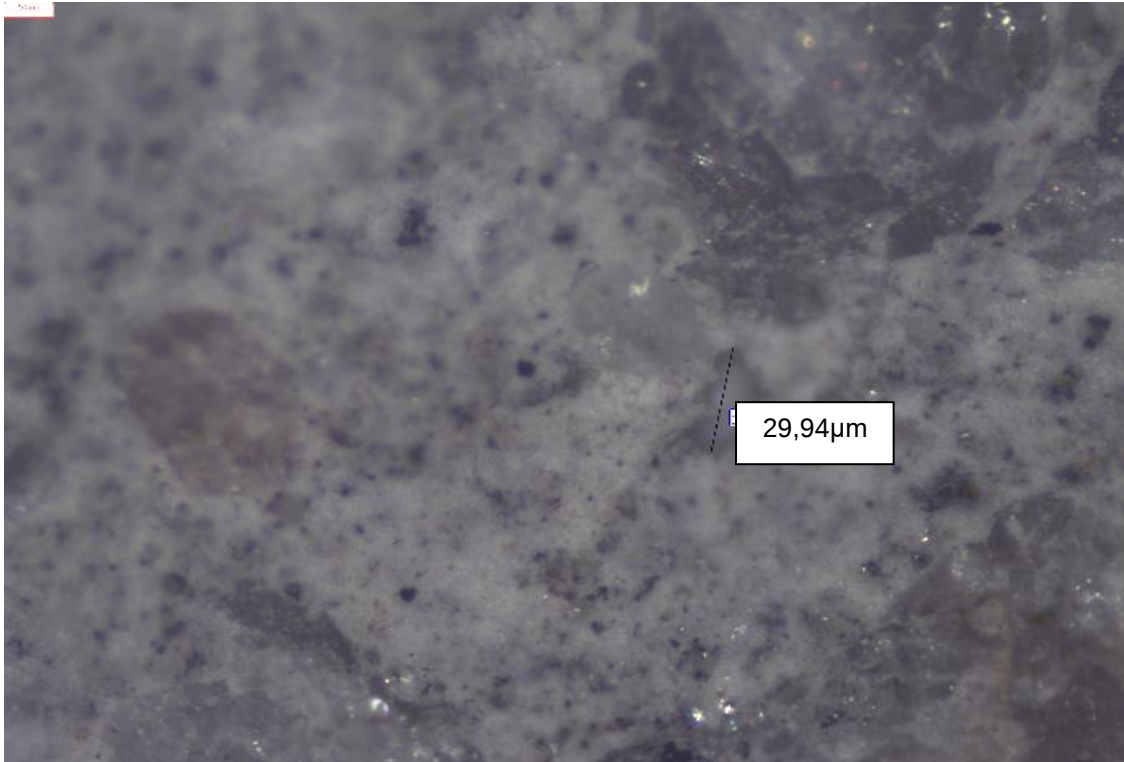


Figura 34 – Micrografia do compósito de cimento e areia com 0,2% de argila organofílica comercial.

A análise das imagens das micrografias obtidas não apresentou boa definição, mas nelas foi possível identificar que o compósito com argila organofílica comercial foi o que apresentou menor tamanho de poros, justificando sua melhor condição de resistência mecânica à tração na flexão e à compressão, bem como seu adequado comportamento de menor absorção.

5 Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter compósitos de cimento e areia com diferentes teores de argilas organofílicas laboratorial e comercial;
- O tamanho de partícula das argilas organofílicas laboratoriais foram maiores que os da argila comercial e isto influenciou nas propriedades físicas e mecânicas finais dos compósitos;
- A quantidade de argila organofílica laboratorial adicionada ao compósito influenciou diretamente na retração, porosidade e absorção de água e inversamente na resistência à tração na flexão e à compressão;
- Os compósitos com argila organofílica laboratorial não apresentaram caráter organofílico similar aos obtidos com argila organofílica comercial;
- Os compósitos obtidos com o teor de 0,2% de argila organofílica laboratorial e comercial foram os que resultaram no melhor desempenho mecânico em relação ao compósito de cimento e areia;
- No tocante a absorção de água, a argila organofílica laboratorial não apresentou a redução da absorção de água esperada, provavelmente devido ao seu maior tamanho de partícula e possível aglomeração das mesmas durante a mistura.

6 Atividades Futuras

Considerando os ganhos dos compósitos obtidos com a argila organofílica laboratorial frente as argamassas de cimento-bentonita pesquisadas, sugere-se como atividade futura:

- Reduzir o tamanho de partícula da argila organofílica laboratorial;
- Testar a argila organofílica laboratorial com outros tipos de cimento;
- Testar diferentes porcentagens para análise do comportamento da argila organofílica nos compósitos.

Referências Bibliográficas

AITCIN, P. C. **High performance concrete**. London: EeFSpon, 2000.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v.28, n.1, p.1-63, 2000.

ALMEIDA, I. R. Superplastificantes, microsilica e durabilidade dos concretos. **Téchne**, p.30-33, n.24, set/out. 1996.

ALVES, T. S.; ZANINI, A. E.; de CARVALHO, L. H.; CEZÁRIO, M. V. Resumos do 18º CBECiMat. In: 18º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, PE, Brasil. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos: determinação da absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.

_____. **NBR 13278**. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.

_____. **NBR 13281**. Argamassa industrializada para assentamento de paredes e revestimentos de paredes e tetos – Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.

_____. **NBR 7200**: Execução de revestimentos de paredes e tetos de argamassas inorgânicas – Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1998.

_____. **NBR 13279** - Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K.D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósito com matrizes de polietileno e nylon. Parte 1: comportamento mecânico. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.16, n.1, p.38-45, 2006.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA (ANICER). 2014. Disponível em: <<http://portal.anicer.com.br/>>. Acesso em: 2 jan. 2014.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade. **Polimeros**, v.17, n.2, p.104-112, 2007.

BEALL, G. W.; GOSS, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. **Applied Clay Science**, v.27, n.3, p.179-186, 2004.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (eds). Handbook of Clay Science. **Developments in clay science**, Elsevier, Amsterdam, v.1, p.1-18, 2006.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo. **Scientia Plena**, v.5, n.7, p.1-7, 2009.

BHATTY, J. I.; REID, K. J. Moderate strength concrete from lightweight sludge ash aggregates. **Cem Concr Comp**, v.11, n.3, p.179-187, 1989.

CABRERA, J. G.; LYNSDALE, C. J. The effect of superplasticisers on the hydration of normal Portland cement. **L'Industria Italiana del Cimento**, v.7-8, p.532-541, 1996.

CAETANO, André L. A. **Influência da variação granulométrica de argilas bentoníticas no comportamento reológico e de filtração de fluidos de perfuração base água**. 2014. 74f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

CARNEIRO, Arnaldo Manuel Pereira. **Contribuição ao estudo da influência do agregado nas propriedades do agregado nas propriedades de argamassas compostas a partir de curvas granulométricas**. 1999. 169f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 1999.

CHEGATTI, S. **Estudo da influência da bentonita presnete nas areias descartadas de fundição na contaminação do solo e águas subterrâneas**. 2012. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CHOUDALAKIS, G.; GOSTSIS, A. D. Permeability of polymer/clay nanocompósitos: A review. **European Polymer Journal**, v.45, p.967-984, 2009.

CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. A. C.; CASCUDO, H. C. **Argamassas de revestimento**: características, propriedades e métodos de ensaio. (Boletim Técnico 68). São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1995.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P.; SANTOS, H. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v.30, n.1, p.146, 2007.

COLEMAN, N. J.; PAGE, C. L. Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing MK: lime hydration. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v.27, n.1, p.147-154, 1997.

COSTA FILHO, A. P.; GOMES, A. S.; LUCAS, E.F. Preparação e caracterização de organobentonita modificada com Ionenos alifáticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.3, p.212-217, 2005.

DARLEY, H. C. H; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. Houston, Texas: Gulf Professional Publishing, 1988.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). 2015. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 5 jan. 2014.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.9, n.1, p.51–59, 2014.

FAHRENHOLTZ, W. G. Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing. In: _____. **Clays**. New York: Springer, 2008. p.111-134.

FERREIRA, Maria Jackeline Dantas. **Argilominerais puro e quimicamente modificados como adsorventes para corantes catiônicos**. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

FIORITO, Antônio J. S. I. **Manual de argamassas e revestimentos**: estudos e procedimentos de execução. São Paulo: Pini, 1994.

FRIAS, M.; CABRERA, J. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v.30, p.561-569, 2000.

FROEHNER, S.; FURUKAWA, W.; MARTINS, R. F.; ERRERA, M. R. Water remediation by adsorption of phenol onto hydrophobic modified clay. **Water, air, and soil pollution**, v.199, n.1-4, p.107-113, 2009.

FU, X.; QUTUBUDDIN, S. Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. **Polymer**, v.42, n.2, p.807, 2001.

GEO-COM Technical specifications cement-bentonite slurry trench cutoff wall. 2001. Disponível em: <<http://www.geocon.net/pdf/sbswtech.pdf>>. Acesso em: 3 jan. 2014.

GILMAN, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocompósitos. **Applied. Clay Science**, v.15, p.31-49. 1999.

GONÇALVES, S. R. C. **Variabilidade e fatores de dispersão da resistência de aderência nos revestimentos em argamassa – estudo de caso**. 2004. 148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. **Cerâmica**, v.60, p.316-322, 2014.

GORASSI, G.; TORTORA, M.; VITTORIA, V.; KAEMPFER, D.; MÜLHAUPT, R. Transport properties of organic vapors in nanocomposites of organophilic layered silicate and syndiotactic polypropylene. **Polymer**, v.44, n.13, p.3679-3685, 2003.

GUIMARÃES, J. E. P. **A cal** – fundamentos e aplicações na construção civil. São Paulo: Pini, 1998.

HACKETT, E.; MANIAS, E.; GIANNELIS, E. P. Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates. **The Journal of Chemical Physics**, v.108, n.17, p.7410-7415, 1998.

JEFFERIS, S. A. Bentonite-cement slurries for hydraulic cut-offs. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOIL MECHANICS AND FOUNDATION

ENGINEERING, 1981, Stockholm. **Proceedings...** Rotterdam: A. A. Balkema, v.1, 1981. p.435-440.

JORDAN, John W. Organophilic Bentonites. I. Swelling in Organic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry**, v.53, n.2, p.294-306, 1949.

JOSÉ, C. L. V.; DÍAZ, C. A.; BUCHLER, P. M. Sinterização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol. In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002. **Anais...** São Paulo, 2002.

KAKEGAWA, N.; OGAWA M. The intercalation of β -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. **Appl. Clay Sci.**, v.22 p.137-144, 2002.

KHANBILVARDI, R.; AFSHARI, S. Sludge Ash as Fine Aggregate for Concrete Mix. **Journal of Environmental Engineering**, v.121, n.9, p.633-638, Sep. 1995.

KUO, W. Y.; HUANG, J.S.; LIN, C. H. Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars. **Cemente and Concrete Research**, v.36, p.886-895, 2005.

KUO, W. Y.; HUANG, J. S.; YU, B. Y. Evaluation of strengthening through stress relaxation testing of organo-modified montmorillonite reinforced cement mortars. **Construction and Building Materials**, v.25, p.2771-2776, 2011.

LAGALY, G. Layer charge heterogeneity in vermiculites. **Clays Clay Miner**, v.30, n.3, p.215-222, 1982.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v.15, p.11-29, 1999.

LI, J. C.; HWANG, C. L.; YAO, H.L.; LEE, H.J.; LEE, R.J. A study of slag cement-bentonite slurry. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOIL MECHANICS AND FOUNDATION ENGINEERING, 12, 1989, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rotterdam: A. A. Balkema, v.3, 1989. p.1499-1502.

LIMA, P. R. L. **Análise teórica e experimental de compósitos reforçados com fibras de sisal**. 2004. 263f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

LIMA JÚNIOR, L. G.; FREDERICO, C. W.; FERNANDES, M. V. S.; LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; MOURA, C. P.; MATTOS, I. C.; NOGUEIRA NETO, J. A.; SILVA, L. R. D. Caracterização geoquímica, mineralógica, termogravimétrica, e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Província Borborema. **Geochimica Brasiliensis**, v 25, n.1, p.7-16, 2011.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in colloid and interface science**, v.82, n.1, p.43-92, 1999.

LUMMUS, James L.; AZAR, Jamal J. **Drilling fluids optimization**: a practical field approach. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1986.

MARCON, M. F. **Aproveitamento da areia de fundição como agregado miúdo fino em concretos**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MARQUES, V. G. **Modificação superficial de bentonita sódica para obtenção de argila organofílica**. 2015. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto**: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: PINI, 1994.

MEIER, L. P.; NUEESCH, R.; MADSEN, F. T. Organic pillared clays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.238, n.1, p.24-32, 2001.

MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica**, v.54, p.152-159, 2008.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização físicamineralógica. **Cerâmica**, v.55, n.334, p.163-169, 2009.

MERINSKA, D.; MALAC, Z.; POSPISIL, M.; WEISS, Z.; CHMIELOVA, M.; CAPKOVA, P.; SIMONIK, J. Polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates. **Composite Interfaces**, v.9, n.6, p.529-540, 2002.

MILLET, R. A.; PEREZ, J. Current USA Practice: Slurry Wall Specification. **Journal of the Geotechnical Engineering Division**, ASCE, v.107, nGT8, p.1041-1052, 1981.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

NAKAKURA, E. H. **Análise e classificação das argamassas industrializadas segundo a NBR 13281 e a Meruc**. 2003. 168f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

NASCIMENTO, M. C. B. **Argamassa térmica produzida com resíduos da exploração e processamento mineral de caulim e vermiculita expandida**. 2009. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

NÓBREGA, A. F. **Potencial de aproveitamento de resíduos de caulim paraibano para o desenvolvimento de argamassas de múltiplo uso**. 2007. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

ORIOLO, M.; PERA, J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v.30, p.209-216, 2000.

OZACAR, M.; SENGIL, I.A. A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time. **J. Environ. Management**, v.80, p.372-379, 2006.

PABLOS, Javier Mazariegos. **Estudo para reutilização do resíduo sólido constituído pelas areias de fundição aglomeradas com argila, através da técnica de solidificação/estabilização em matrizes de cimento Portland, para aplicação no setor da construção civil**. 2008. 133f. Tese (Doutorado em Arquitetura e Urbanismo) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, FR VALENZUELA. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v.54, n.330, p.213-226, 2008.

PAIXÃO, S. O. **Estudo do uso de resíduo cerâmico de obras como agregado miúdo para a fabricação de argamassas para revestimento de alvenarias**. 2013.

74f. Projeto de Graduação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v.49, p.3187-3204, 2008.

PORTLAND CEMENT ASSOCIATION (PCA). Cement-bentonite slurry trench cut-off walls. **PCA Concrete Information**, USA, 1979.

PEREIRA, R. A.; MANO, E. B.; DIAS, M. L.; ACORDI, E. B. Comparative study on the lamellar crystal structure of high and low density polyethylenes. **Polymer Bulletin**, v.38, n.6, p.707-714, 1997.

RODRIGUES, W. S.; LACERDA, N. B.; OLIVEIRA, T. S. Análise granulométrica em solos de diferentes classes por agitação horizontal. **Revista Ciência Agronômica**, v.40, p.474-485, 2009.

SANTOS, Pécio S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgar Blücher, v.1, 1989.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1992.

SARTORI, R. A.; MORAIS, L. C.; CONSOLIN-FILHO, N.; MARQUES, D. D. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas. **Química Nova**, v.34, n.4, p.584-588, 2011.

SCHWEITZER, F. Strength and permeability of single-phase diaphragm walls. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOIL MECHANICS AND FOUNDATION ENGINEERING, 12, 1989, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rotterdam: A.A. Balkema, v. 3, 1989. p.1515-1518.

SILVA, N. G. **Argamassa de revestimento de cimento, cal e areia britada de rocha calcária**. 2006. 127f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3, n.2, p.26-35, 2008.

SILVA, A. A.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. **Cerâmica**, v.53, n.328, Out./Dez. 2007.

SILVA, T. H. C. Bentonita. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário mineral**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2012. p.35-37. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7372>. Acesso em: 29 jul. 2015.

TEIXEIRA NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n.3, p.809-817, 2009.

TRISTÃO, Fernando Avancini. **Influência da composição granulométrica da areia nas propriedades das argamassas de revestimento**. 1995. 197f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1995.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. **Chem. Mater.** v.6, p.1017-1022, jul. 1994.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v.24, n.3, p.345-353, 2001.

VAZQUEZ, A.; LÓPEZ, M.; KORTABERRIA, G.; MARTÍN, L.; MONDRAGON, I. Thermal and chemical analysis including CEC determination. **Applied Clay Science**, v.41, p.24-36, 2008.

VELDE, B. **Introduction to Clay Minerals**. New York: Chapman e Hall, 1992.

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 1, p. 92-96, 2010.

WANG, S. F.; HU, Y.; SONG, L.; WANG, Z. Z.; CHEN, Z. Y.; FAN, W. C. Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocompósito. **Polymer Degradation and Stability**, v.77, n.3, p.423-426, 2002.

WILD, S.; KHATIB, J. M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v.27, p.137-146, 1997.

WONG, H. S.; RAZAK, H. A. Efficiency of calcined kaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v.35, p.696-702, 2005.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. J. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.277, n.1, p.116-120, 2004.

XIE, W.; GAO, Z.; PAN, H. W-P.; SINGH, D. A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v.13, n.9, p.2979-2990, 2001.

YILMAZ, N.; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl-and hexadecyl trimethylammonium bentonites. **Applied Clay Science**, v.27, n.3, p.223-228, 2004.

YOSHIMOTO, S.; OSASHI, F.; KAMEYAMA, T. X-ray diffraction studies of intercalation compounds prepared from aniline salts and montmorillonite by a mechanochemical processing. **Solid State Communications**, v.136, n.5, p.251-256, 2005.

ZHANG, Y-Q.; LEE, J-H.; RHEE, J. M.; RHEE, K. Y. Polypropylene–clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt. **Composites Science and Technology**, v.64, n.9, p.1383-1389, 2004.

ZHU, J.; HE, H.; WEN, X.; DENG, F. Coll. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and C NMR. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.286, n.1, p.239-244, 2005.

Anexo – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CP V - ARI)

Tabela 25 – Parâmetros do cimento CP V- ARI Itambé

Parametros	CP V - ARI
Tempo de inicio de pega (horas)	≥1
MgO (%)	≤6,5
Perda ao fogo (%)	≤4,5
Residuo insolúvel (%)	-
SO3 (%)	≤4,0

Tabela 26 – Resistência a compressão do cimento CP V- ARI Itambé

Resistência à compressão (Mpa)	
1 dia	≥14,0
3 dias	≥24,0
7 dias	≥34,0
28 dias	

Tabela 27 – Adições permitidas no cimento CP V- ARI Itambé

Adições permitidas (%)	
Escoria	0
Filer calcário	0 a 5
Material pozolanico	0