



Universidade Federal de Pernambuco
Centro Acadêmico do Agreste
Núcleo de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental –
PPGECAM

Márcio Henrique de Oliveira Dantas

**Avaliação dos efeitos da adição de nanossílicas em pó e coloidal em pastas de cimento
Portland**

Caruaru

2013

Márcio Henrique de Oliveira Dantas

**Avaliação dos efeitos da adição de nanossílicas em pó e coloidal em pastas de cimento
Portland**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da
Universidade Federal de Pernambuco como parte
dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Erika Pinto Marinho

Co – orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Cecília Nóbrega

Área de concentração: Estruturas e Materiais

Linha de pesquisa: Ciência dos Materiais

Caruaru

2013

Catálogo na fonte
Bibliotecária Simone Xavier CRB4 - 1242

- D192a Dantas, Márcio Henrique de Oliveira.
 Avaliação dos efeitos da adição nanossílicas em pó e coloidal em pastas de
 cimento Portland. / Márcio Henrique de Oliveira Dantas. - Caruaru: O Autor, 2013.
 101f.; il.; 30 cm.
- Orientadora: Erika Pinto Marinho
 Coorientadora: Ana Cecília Vieira da Nóbrega
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA. Programa
 de Pós-graduação em Engenharia civil e ambiental, 2013.
 Inclui referências bibliográficas
1. Pasta de cimento. 2. Cimento Portland. 3. Ciência dos materiais. I. Marinho,
 Erika Pinto. (Orientadora). II. Nóbrega, Ana Cecília Vieira da. (Coorientadora). III.
 Título.
- 620 CDD (23. ed.)
- UFPE (CAA 2013-95)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE NANOSSÍLICA EM PÓ E
COLOIDAL EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND**

Defendida por

MARCIO HENRIQUE DE OLIVEIRA DANTAS

Considera o candidato APROVADO

Caruaru, 28 de agosto de 2013

ANA CECÍLIA VIEIRA DA NÓBREGA – PPGECAM/UFPE
(presidente da banca examinadora)

HUMBERTO CORREIA LIMA JÚNIOR – PPGECAM/UFPE
(examinador interno)

ELDER ALPES DE VASCONCELOS – Núcleo de Tecnologia/UFPE
(examinador externo)

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa Ingrid Dantas e ao meu filho Álvaro Henrique Dantas.

AGRADECIMENTOS

- À Deus, pela proteção e iluminação sempre presentes em minha vida;
- Aos meus pais, Edivaldo e Regina pelos ensinamentos de vida, pelos seus esforços e por, em muitas situações, terem abdicado e renunciado dos seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus;
- Aos meus irmãos por terem sido parceiros e amigos nesta caminhada, ajudando a construir os alicerces familiares tão importantes para alcançar as vitórias;
- À minha esposa pela compreensão e suporte nas minhas ausências motivadas pela realização deste mestrado;
- Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da UFPE – Campus Agreste, pela oportunidade do Mestrado e à toda equipe de professores e funcionários;
- À Prof.^a Dra. Erika Marinho pelos ensinamentos acadêmicos, por sua paciência e compreensão, além do limite, na orientação deste trabalho;
- À Prof.^a Dra. Ana Cecília Nóbrega por ter aceitado o desafio da co-orientação;
- Ao Técnico Henrique do Laboratório de Química da UFPE – Campus Agreste, pela ajuda na realização dos vários ensaios deste trabalho, em especial os ensaios de infravermelho;
- À colega Msc. Wilma Leloup, pela troca de informações e experiências que contribuíram bastante para este trabalho;
- Ao Prof. Dr. Normando Perazzo do laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal da Paraíba pela cessão dos laboratórios para realização dos ensaios de resistência à compressão;
- Ao Prof. Dr. Mário Ugulino do laboratório de Química Analítica da Universidade Federal da Paraíba pela cessão do laboratório para preparação de amostras para os ensaios de DRX e ataque ácido;
- À equipe dos laboratórios de Química Fundamental da UFPE - Campus Recife, Prof. Dr. Eduardo, Técnica Elaine, Técnico Elias e a Técnica Jacqueline pela realização dos ensaios de MEV e DRX;
- À Prof.^a Dra. Daniele, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFPB, pelo auxílio nos ensaios de TGA;
- Ao Prof. Dr. Heber Sivinni, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFPB, pelo apoio no ensaio de porosimetria, método de Arquimedes.

RESUMO

Nos últimos anos, o uso de nanopartículas em materiais cimentícios tem recebido atenção especial com o propósito de fabricar materiais com novas funcionalidades, além das vantagens ambientais e econômicas. Entre as nanopartículas de uso comum em materiais cimentícios está a nanossílica, no entanto, há controvérsias na literatura científica vigente no que diz respeito às condições de mistura, à formulação, ao seu percentual de substituição ao cimento, aos seus respectivos efeitos nas propriedades das pastas de cimento Portland e, ainda, à sua dispersão na matriz cimentícia. Nesse cenário, este trabalho teve como objetivo verificar os efeitos da adição da nanossílica, em pó (NSP) e no estado coloidal (NSC), em substituição parcial ao cimento, sobre algumas propriedades da pasta de cimento Portland, no estado fresco e endurecido. O grau de hidratação e auxílio na identificação de novas fases hidratadas formadas nas pastas também foi avaliado pela perda de massa em ataque ácido. As NSP e NSC foram adicionadas ao sistema em percentuais de 0,25%, 0,50% e 1,0% em substituição à massa de cimento. As alterações da pasta no estado fresco com a utilização da NSP e NSC foram avaliadas através da viscosidade cinemática (ASTM D1200, 2010) e tempo de pega (ABNT NM 65, 2003). Já as alterações no estado endurecido foram avaliadas através da resistência à compressão (ASTM C109/ C109M, 2012) e perda de massa. Foi observado aumento da viscosidade cinemática com o aumento do percentual das nanossílicas, sendo mais acentuado com a nanossílica coloidal, em especial na formulação contendo 1,0%. De forma geral, os tempos de pega inicial e final diminuíram com o acréscimo de nanossílica, provavelmente proporcionado pelo aumento da reatividade das reações de hidratação, devido a nanossílica possuir uma alta área superficial. Devido às altas dispersões dos resultados, não foi possível concluir se houve algum aumento significativo da resistência à compressão nas misturas contendo ambas as nanossílicas, em relação à amostra de referência. Também não foram observadas diferenças significativas nesse parâmetro em função das duas formas de nanossílica avaliadas. Apesar de ter havido aceleração das reações de hidratação, os resultados do ataque ácido teve comportamento inverso ao esperado: maior perda de massa das amostras contendo ambas as formas de nanossílica. Provavelmente, isto pode ser explicado pelo aumento dos poros das amostras contendo nanossílica, o que facilitou a difusão do ataque ácido para o interior das amostras, e pelo fato da nanossílica poder formar mais Portlandita, fase prioritária mais susceptível ao ataque ácido.

PALAVRAS-CHAVE: Pastas de cimento Portland, nanossílica coloidal, nanossílica em pó.

ABSTRACT

In recent years, the use of nanoparticles in cementitious materials have received special attention in order to make materials with new features in addition to the environmental and economic advantages. Between nanoparticles commonly used in cementitious materials is nanossilica, however, there is controversy in the literature regarding current conditions mixing, formulation, its percentage of cement mortars, their respective effects on the properties of Portland cement, and also to dispersion in the cementitious matrix. In this scenario, this work aimed to determine the effects of adding nanossilica powder (NSP) and colloidal (NSC), partial replacement of cement on some properties of Portland cement paste, in fresh and hardened state. The degree of hydration and aid in the identification of new hydrated phases formed in the samples was also evaluated by weight loss in acid attack. The nanossilicas powder and colloidal were added to the system in percentages of 0.25%, 0.50% and 1.0% by mass of cement replacement. Changes in the fresh state with the use of NSP and NSC were evaluated using the kinematic viscosity (ASTM D1200, 2010) and setting time (ABNT NM 65, 2003). As for the changes in the hardened state evaluation were modeled on the compressive strength (ASTM C109 / C109M, 2012) and mass loss. We observed increase in kinematic viscosity with the increase in the percentage of nanossilicas, more pronounced with colloidal nanossilica, particularly in the formulation containing 1.0%. Generally, the times of initial and final set decreased with the increase of nanossilica probably provided by the increased reactivity hydration reactions by the fact that nanossilica have a high surface area. Due to the high dispersion of the results, it was not possible to conclude whether there was any significant increase in the compressive strength in the blends containing both nanossilicas in relation to the reference sample. There were also no significant differences in this parameter as a function of the two forms of nanossilica evaluated. Although there has been acceleration of hydration reactions, the results of etching had expected the opposite behavior: high mass loss of the samples containing both forms of nanossilica. Probably, this can be explained by the increase of the pores of samples containing nanossilica, which facilitated the diffusion of etching the interior of the samples, and because the power train more nanossilica Portlandite, priority phase more susceptible to acid attack.

KEYWORDS: Portland cement pastes, nanossilica colloidal nanossilica powder.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processos envolvidos na hidratação do cimento.	18
Figura 2. Etapas (estágios) envolvidas na hidratação de cimento Portland e suas respectivas liberações de calor em cada etapa envolvida.	21
Figura 3. Representação dos efeitos repulsivos eletrostáticos (a) e estérico (b) dos policarboxilatos.	31
Figura 4. Estabilidade do sistema sílica coloidal/água em relação ao pH e concentração de soluções salinas.	44
Figura 5. Energia potencial (V) de interação partícula-partícula em função da distância (d) de separação entre duas partículas coloidais.	45
Figura 6. Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: (a) estabilização eletrostática, (b) estabilização estérica e (c) estabilização eletroestérica.	46
Figura 7. Deformação de um fluido.	51
Figura 8. Viscosímetro Copo de Ford (a) e diferentes tamanhos de orifícios (b).	52
Figura 9. DRX da nanossílica coloidal.	57
Figura 10. Esquema do aparelho de Vicat 1. Base; 2. Placa de vidro; 3. Vicat molde; 4. Haste de ajuste; 5. Holder; 6. Parafuso de travamento; 7. Deslizamento da haste; 8. Escala graduada; 9. Ponteiro; 10. Anel fixo; 11. Fixa parafuso; 12. Ligação haste; 13. Agulha inicial; 14. Agulha Final.	60
Figura 11. Tempos de pega inicial para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência.	66
Figura 12. Tempos de pega final para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência.	66
Figura 13. Viscosidades cinemáticas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência (0%).	68
Figura 14. Amostra de referência com 28 dias de cura sem a presença de poros aparentes (a) e amostra de NSP1,00 com 28 dias de cura com vários poros visíveis.	69
Figura 15. Resistências à compressão médias e seus intervalo de confiança de 95% para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP), comparativamente à pasta de referência.	70
Figura 16. Resistências à compressão médias e seus intervalo de confiança de 95% para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência.	71

Figura 17. Resistências à compressão médias e seus intervalo de confiança de 95% para pastas com 0,25% de nanossílica em pó (NSP) comparativamente às pastas com 0,25% de nanossílica coloidal (NSC).	71
Figura 18. Resistências à compressão médias e seus intervalo de confiança de 95% para pastas com 0,50% de nanossílica em pó (NSP) comparativamente às pastas com 0,50% de nanossílica coloidal (NSC).	72
Figura 19. Resistências à compressão médias e seus intervalo de confiança de 95% para pastas com 1% de nanossílica em pó (NSP) comparativamente às pastas com 1% de nanossílica coloidal (NSC).	72
Figura 20. Coletânea de difratogramas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP), comparativamente à pasta de referência, aos 7 dias de cura.	74
Figura 21. Coletânea de difratogramas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência, aos 7 dias de cura.	74
Figura 22. Coletânea de difratogramas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP), comparativamente à pasta de referência, aos 28 dias de cura.	75
Figura 23. Coletânea de difratogramas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência, aos 28 dias de cura.	75
Figura 24. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da NSC1,00 com 7 dias de cura.	76
Figura 25. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de referência com 28 dias de cura.....	77
Figura 26. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da NSP0,25 com 28 dias de cura e ampliação de 400x (a) e ampliação de 1.000x (b).	77
Figura 27. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da NSP0,50 com 28 dias de cura e ampliação de 400x (a) e ampliação de 1.000x (b).	78
Figura 28. Comparativo de intensidade de picos para o CSH e a Portlandita para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP), comparativamente à pasta de referência, aos 28 dias de cura.	79
Figura 29. Comparativo de intensidade de picos para o CSH e a Portlandita para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência, aos 28 dias de cura.....	79
Figura 30. Comparativo de intensidade de picos para a Portlandita para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência, aos 28 dias de cura, utilizando a área sob a curva do DRX.	80
Figura 31. Perdas de massas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência.	82

Figura 32. Densidade aparente para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência (0%).	83
Figura 33. Termograma para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) comparativamente à pasta de referência (0%).	84
Figura 34. Termograma para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC) comparativamente à pasta de referência (0%).	84
Figura 35. Perda de massa referente à Portlandita após TGA, para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência (0%), com 28 dias de cura.	86
Figura 36. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da NSC0,50 com 28 dias de cura e ampliação de 7.000x (a) e ampliação de 8.000x (b).	87
Figura 37. Termograma da amostra de referência aos 28 dias de cura.	98
Figura 38. Termograma da amostra contendo 0,25% de nanossílica em pó aos 28 dias de cura.	98
Figura 39. Termograma da amostra contendo 0,50% de nanossílica em pó aos 28 dias de cura.	99
Figura 40. Termograma da amostra contendo 1,00% de nanossílica em pó aos 28 dias de cura.	99
Figura 41. Termograma da amostra contendo 0,25% de nanossílica coloidal aos 28 dias de cura.	100
Figura 42. Termograma da amostra contendo 0,50% de nanossílica coloidal aos 28 dias de cura.	100
Figura 43. Termograma da amostra contendo 1,00% de nanossílica coloidal aos 28 dias de cura.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos e constituição dos cimentos Portland normalizados no Brasil.	20
Tabela 2. Fases do cimento Portland comum.	21
Tabela 3. Principais características dos produtos de hidratação do cimento Portland.	25
Tabela 4. Alguns aditivos minerais e suas respectivas propriedades.	33
Tabela 5. Propriedades físicas do cimento CPV ARI.	55
Tabela 6. Propriedades químicas do cimento CPV ARI.	55
Tabela 7. Características físicas e químicas das nanossílicas em pó e coloidal.	56
Tabela 8. Características físicas e químicas do superplastificante.	56
Tabela 9. Formulações de pastas utilizadas.	59
Tabela 10. Tempo de escoamento para escolha do orifício do Copo de Ford.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileiras de Normas Técnicas

ASTM: American Society for Testing Materials

ABCP: Associação Brasileira de Cimento Portland

CH: Portlandita

C₃A: Aluminato tricálcico

C₄AF: Ferroaluminato tetracálcico

CP I: Cimento Portland comum

CP V ARI: Cimento Portland de alta resistência inicial

C₂S: Silicato dicálcico

C₃S: Silicato tricálcico

CSH: Silicato de cálcio hidratado

CSH₂: Sulfato de cálcio (gipsita)

DRX: Difractometria de Raios-X

HCl: Ácido Clorídrico

LSM: Lignossulfonato modificados

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

Mpa: Mega Pascal

NSP: Nanossílica em Pó

NSC: Nanossílica Coloidal

NBR: Norma Brasileira

PA: Poliacrilatos

PR: Pasta de Referência

SMF/SNF: Policondensados de formaldeído e melanina/naftaleno sulfonados

SP: Superplastificante

TGA: Análise Termogravimétrica, do inglês Thermogravimetric Analysis

TDA: Thermogravimetric Diferencial Analysis.

UFPB: Universidade Federal da Paraíba

UFPE: Universidade Federal de Pernambuco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	<i>OBJETIVO GERAL</i>	<i>17</i>
2.2	<i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	<i>17</i>
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	CIMENTO PORTLAND	18
3.1.1	DEFINIÇÕES E APLICAÇÕES	18
3.1.2	TIPOS DE CIMENTO.....	19
3.1.3	REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO	20
3.1.4	PRODUTOS DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO.....	23
3.2	MATERIAIS EMPREGADOS NA FORMULAÇÃO DE PASTAS	26
3.2.1	CIMENTO.....	26
3.2.2	ÁGUA	27
3.2.3	ADITIVOS	28
3.2.4	SUPERPLASTIFICANTES	29
3.2.5	MECANISMO DE AÇÃO DOS SUPERPLASTIFICANTES	30
3.2.6	ADITIVOS MINERAIS	32
3.3	O USO DE NANOSSÍLICA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS.....	34
3.3.1	MÉTODOS PARA OBTENÇÃO DA NANOSSÍLICA	36
3.3.2	UTILIZAÇÃO DA NANOSSÍLICA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS.....	37
3.3.3	UTILIZAÇÃO DE NANOSSÍLICA COLOIDAL EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS	42
3.3.3.1	REPULSÃO ELETROSTÁTICA, ESTÉRICA E ELETROESTÉRICA.....	44
3.4	PROPRIEDADES DAS PASTAS DE CIMENTO	47
3.4.1	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	47
3.4.2	TEMPO DE PEGA	48
3.4.3	VISCOSIDADE	50
3.4.4	MÉTODOS PARA MEDIÇÃO DE VISCOSIDADE	51
3.4.4.1	VISCOSÍMETRO COPO DE FORD.....	52
3.4.5	PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	MATERIAIS	55
4.1.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	57
4.2	MÉTODOS.....	58
4.2.1	FORMULAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO	58
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS PASTAS NO ESTADO FRESCO.....	59
4.2.2.1	ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PEGA.....	60
4.2.2.2	ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA.....	61
4.2.3	MOLDAGEM DOS CORPOS-DE-PROVA	62
4.2.4	ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	62
4.2.5	POROSIMETRIA	62
4.2.6	CARACTERIZAÇÕES MICROESTRUTURAIS DAS AMOSTRAS NO ESTADO ENDURECIDO	63
4.2.6.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	63
4.2.6.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	63
4.2.7	ANÁLISES QUÍMICAS	64
4.2.7.1	PERDA DE MASSA POR ATAQUE ÁCIDO	64
4.2.7.2	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS - TGA	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PEGA	66
5.2	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA.....	67
5.3	ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	69

5.4	<i>PERDA DE MASSA POR ATAQUE ÁCIDO</i>	81
5.5	<i>ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS - TGA</i>	83
6	CONCLUSÕES	88
7	REFERÊNCIAS	89
	ANEXO	98

1 INTRODUÇÃO

Na indústria da construção, a nanotecnologia tem demonstrado elevado potencial para melhorar e controlar as propriedades de muitos materiais, tais como aços estruturais, polímeros e materiais cimentícios. Os materiais cimentícios, que possuem as nanoestruturas complexas do cimento e seus hidratos, são excelentes candidatos para a manipulação e o controle de suas propriedades através da nanotecnologia.

As nanopartículas possuem reatividade superior quando comparadas às partículas de mesma composição química em escala de tamanho maior. Com isso, grãos em escala nanométrica participam de forma mais efetiva das reações pozolânicas, características da hidratação do cimento, resultando em novos materiais com desempenho superior aos mesmos materiais sem a utilização de nanopartículas (BYUNG-WAN JO, 2007; SHIH, 2006).

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico formado por silicatos e aluminatos, que ao reagirem com a água formam compostos hidratados que produzem o endurecimento da massa, que por fim oferece resistência mecânica elevada. No processo de hidratação do cimento Portland, os principais produtos (fases sólidas principais) geralmente presentes na pasta são: Silicato de Cálcio Hidratado (CSH), a Portlandita, Ca(OH)_2 (ou CH), e os Sulfoaluminatos (PERUZZI, 2002). O CSH, principal produto da hidratação do cimento, é formado por ligações de SiO_4 dispostos em camadas em folhas dispersa em água. Nesta estrutura, estão presentes vários nanoporos entre as camadas que formam o CSH (TAYLOR, 1997).

As propriedades do cimento, bem como a infiltração de agentes agressivos na base cimentícia são fortemente influenciados pela sua porosidade. A adição de micro e nanopartículas às misturas cimentícias tem resultado em estruturas mais densas (com menos poros). Este efeito é explicado não somente pela ocupação dos poros pelas partículas, mas também devido à nucleação de novos produtos de hidratação do cimento promovida pela presença de pequenas partículas (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Entre as nanopartículas de uso comum em materiais cimentícios está a nanossílica (SHIH, 2006, STEFANIDOU, 2012, KONG, 2013, ZHANG, 2012). As nanopartículas de sílica podem atuar preenchendo os espaços entre partículas de gel CSH, atuando como nanofiller. Adicionalmente, as nanopartículas atuam como núcleo para formação de novas reações pozolânicas, resultando no aumento da quantidade de CSH, proporcionando um incremento da resistência e durabilidade, devido ao aumento da densidade e diminuição dos poros do material, respectivamente (SENFF, 2009). Estudos demonstraram que a resistência à

compressão de materiais com nanossílica, após 7 e 28 dias sob cura úmida, apresentaram aumento quando comparadas aos dos materiais cimentícios padrão (LI *et al.*, 2004, JO *et al.*, 2007 e AMMAR, 2012).

Além das propriedades finais do cimento, as nanopartículas modificam as propriedades do cimento no seu estado fresco, distintamente das modificações causadas pelas adições minerais convencionais (SENFF *et al.*, 2009; CASTRO, 2007). A adição de nanossílica influencia o tempo de pega da pasta de cimento no estado fresco. As reações provocadas em materiais cimentícios com nanossílica promovem uma alteração da microestrutura padrão, sendo os produtos de hidratação mais densos e compactos (QING, 2007). Os materiais adicionados na forma de particulados finos apresentam forte tendência a formar aglomerações quando em contato com a água. Essas aglomerações são indesejáveis no caso do cimento Portland, uma vez que afetam o comportamento reológico nos estados fresco (PARK, C.K., 2005) e endurecido, e as propriedades mecânicas e de durabilidade no estado endurecido. A utilização da nanossílica na forma coloidal em lugar da tradicional forma em pó pode ser uma alternativa para minimizar os efeitos indesejáveis da aglomeração de nanopartículas.

Nesse contexto, as condições de mistura, a formulação, o percentual de substituição da nanossílica e os seus respectivos efeitos nas propriedades das pastas de cimento Portland ainda tem produzido resultados adversos entre os mais variados estudos encontrados na literatura (SHIH, 2006, STEFANIDOU, 2012, KONG, 2013, ZHANG, 2012, SENFF, 2009, LI *et al.*, 2004, JO *et al.*, 2007 e AMMAR, 2012). Estudos demonstram que apesar de ser evidente o potencial da nanossílica proporcionar aumento de resistência mecânica ao cimento, não há ainda um consenso qual o melhor percentual e em quais condições de mistura a condição ótima de desempenho de resistência mecânica da matriz cimentícia pode ser obtida (KONTOLEONTOS *et al.*, 2012, BERRA *et al.*, 2012, SHIH *et al.*, 2006, NAZARI e RIAHI, 2011).

Um dos fatores que pode contribuir com a heterogeneidade dos resultados até aqui encontrados na literatura é a dispersão das nanopartículas na matriz cimentícia. Por isso, este trabalho teve o objetivo verificar os efeitos da substituição parcial de nanossílica em pó (NSP) e no estado coloidal (NSC) em algumas propriedades da pasta de cimento Portland, no estado fresco e endurecido, como o tempo de pega, a viscosidade cinemática e a resistência à compressão. O grau de hidratação e auxílio na identificação de novas fases hidratadas formadas nas pastas também foi avaliado pela perda de massa em ataque ácido. A massa de cimento da mistura de referência foi substituída por um percentual de 0,25%, 0,50% e 1,0%

de nanossílica, tanto na forma em pó quanto na forma coloidal. Os percentuais utilizados neste trabalho foram limitados pela quantidade de material de nanossílica disponível, no entanto o limite de 1,0% encontra-se próximo ao percentual utilizado em alguns trabalhos existentes na literatura que resultaram em melhorias nas propriedades da pasta de cimento, sobretudo na resistência à compressão (SHIH *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2006; JO *et al.*, 2007; KONTOLEONTOS *et al.*, 2012; HOU *et al.*, 2013).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Tem-se como objetivo avaliar como a adição de nanossílicas na forma em pó e coloidal interfere em propriedades selecionadas do estado fresco (viscosidade cinemática e tempo de pega) e endurecido (resistência à compressão aos 1, 7, 14, 28 dias e perda de massa por ataque ácido aos 28 dias) de pastas de cimento Portland.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Baseado no objetivo geral, podemos citar como objetivos específicos:

- Avaliar, comparativamente, as propriedades selecionadas no estado fresco e endurecido, de pastas de cimento Portland com nanossílicas em pó e coloidal com pastas de referência;
- Correlacionar as possíveis alterações nas propriedades das pastas de cimento Portland com diferentes percentuais em função de a nanossílica está na forma em pó ou coloidal;
- Investigar qual mistura pode apresentar maior impacto na reologia, avaliada através da viscosidade cinemática;
- Investigar possíveis alterações no tempo de pega em função da quantidade de nanossílica utilizada na mistura;
- Avaliar os efeitos da presença e concentração das nanopartículas na consolidação da microestrutura da matriz cimentícia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

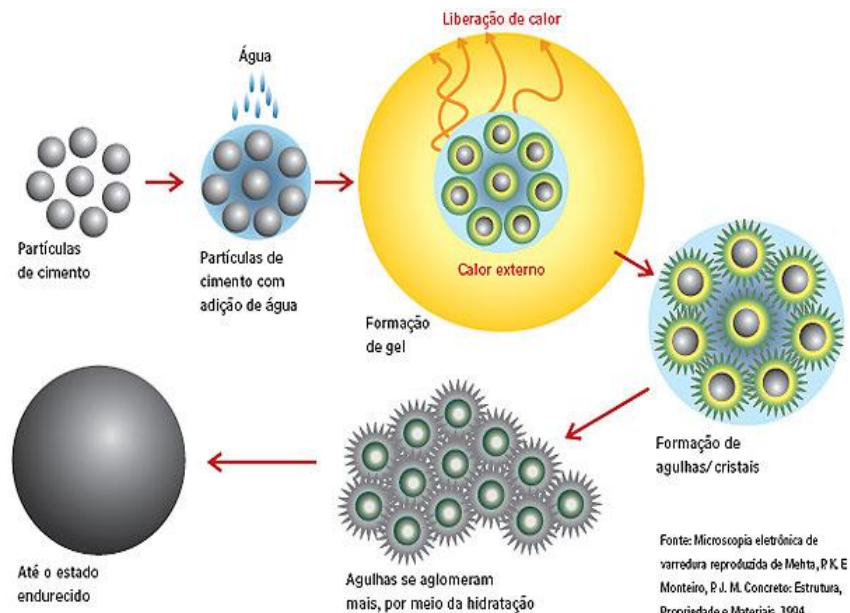
3.1 CIMENTO PORTLAND

3.1.1 Definições e Aplicações

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico formado por silicatos e aluminatos, que ao reagirem com a água formam compostos hidratados que produzem o endurecimento da massa, que por fim oferece resistência mecânica elevada.

A hidratação do cimento Portland ocorre quando o cimento entra em contato com a água. A mistura do cimento com a água forma uma suspensão concentrada, a qual é denominada pasta de cimento. Inicialmente, nesta etapa da hidratação, cada partícula de cimento atua como um núcleo de formação de cristais de hidratos (Figura 1). Esta concentração de cristais aumenta e, com isso, dificulta a passagem da água até as frações de cimento não hidratadas. Uma quantidade maior de água não significa, necessariamente, uma maior hidratação do cimento. A relação água/cimento (a/c) é um fator que possui grande importância no estudo da pasta de cimento, pois o excesso de água compromete as propriedades mecânicas e reológicas (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Figura 1. Processos envolvidos na hidratação do cimento.



Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

3.1.2 Tipos de Cimento

Dentre os mais variados tipos de cimento Portland existentes, que atendem com igual desempenho aos mais variados tipos de obras, o cimento Portland comum (CP I) é referência, por suas características e propriedades, aos tipos básicos de cimento Portland disponíveis no mercado brasileiro. A Tabela 1 apresenta os tipos de cimento Portland normatizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT. Estes são diferenciados de acordo com a proporção de clínquer e sulfatos de cálcio, material carbonático e de adições, tais como escórias, pozolanas e calcário, acrescentadas no processo de moagem. Podem diferir também em função de propriedades intrínsecas, como alta resistência inicial e cor. O próprio cimento Portland Comum (CP I) pode conter adição (CP I-S). O Cimento Portland Composto CP II-E, CP II-Z e CP II-F possuem adições de escória, pozolana e *filler*, respectivamente, mas em proporções um pouco maiores que no CP I-S. Já o Cimento Portland de Alto-Forno (CP III) e o Cimento Portland Pozolânico (CP IV) contam com proporções maiores de adições: escória, de 35% a 70% (CP III), e pozolana de 15% a 50% (CP IV). O cimento Portland de alta resistência inicial (CP V - ARI) tem a peculiaridade de atingir altas resistências já nos primeiros dias da aplicação. O desenvolvimento da alta resistência inicial é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, bem como pela moagem mais fina do cimento, de modo que, ao reagir com a água, ele adquire elevadas resistências, com maior velocidade. O clínquer é o mesmo utilizado para a fabricação de um cimento convencional, mas permanece no moinho por um tempo mais prolongado. O cimento continua ganhando resistência até os 28 dias, atingindo valores mais elevados que os demais. É largamente utilizado em produção industrial de artefatos, onde se exige desforma rápida, concreto protendido pré e pós-tensionado, pisos industriais e argamassa armada. Contém adição de até 5% de *filler* calcário. A ausência de pozolana não o recomenda para concretos com agregados reativos.

Tabela 1. Tipos e constituição dos cimentos Portland normalizados no Brasil.

Tipo de cimento Portland	Sigla	Constituição				Norma ABNT
		Clínquer + gesso	Escória	Pozolana	Material carbonáceo	
Comum	CPI	100 %		0%		NBR
	CPI-S	95 a 100%		1 a 5%		5732
Composto	CP II-E	56 a 94%	3 a 34%	0%	0 a 10%	NBR 11578
	CP II-Z	76 a 94%	0%		0 a 10%	
	CP II-F	90 a 94%	0%		6 a 10 %	
	CP III	25 a 65%	35 a 70%		0 a 5%	NBR 5735
Pozolânico	CP IV	50 a 85%	0%		0 a 5%	NBR 5736
Alta resistência inicial	CP V - ARI	95 a 100%	0%		0 a 5%	NBR 5733
Resistente à sulfato	RS	60 a 70 % escória ou 25 a 40 % pozolanas				NBR 5737
Destinado a cimentação de poços petrolíferos	CPP Classe G	100%		0%		NBR 9831

Fonte: ABCP, 2010.

3.1.3 Reações de Hidratação

Segundo Taylor (1997), os constituintes fundamentais do cimento Portland são: a Cal (CaO), a Sílica (SiO₂), a Alumina (Al₂O₃), e o Óxido de Ferro (Fe₂O₃). Estes quatro óxidos formam 95% do clínquer (EMAUELSON *et al.*, 2003), e são responsáveis pela formação das fases: silicato tricálcico (3CaO.SiO₂), silicato dicálcico (2CaO.SiO₂), aluminato de cálcio (3Ca.Al₂O₃) e ferrita (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃). Porém, há outros componentes, tais como: Magnésia (MgO), óxido de sódio (Na₂O), óxido de potássio (K₂O) e uma pequena

porcentagem de Anidrido Sulfúrico (SO_3), que é responsável pelo retardamento do tempo de pega do cimento. A Tabela 2 apresenta fases do cimento Portland comum.

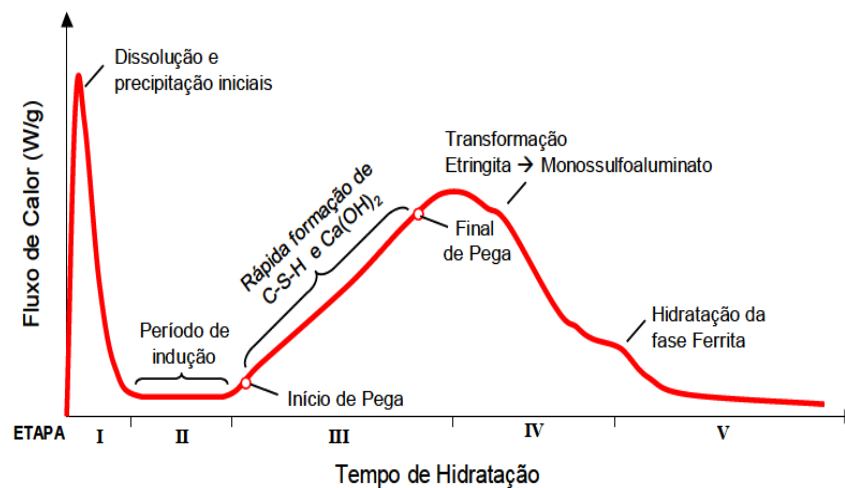
Tabela 2. Fases do cimento Portland comum.

Fase	Composição (%)	Fórmula	Nomenclatura
Silicato Tricálcico	35-65	Ca_3SiO_5	C_3S
Silicato Dicálcico	10-40	Ca_2SiO_4	C_2S
Aluminato de Cálcio	0-15	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A
Ferro Aluminato Tetracálcico	5-15	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	C_4AF
Sulfato de cálcio (gipsita)	3	CaSO_5H_4	CSH_2

Fonte: Oliveira (2000).

A hidratação do cimento é um processo químico que conduz à formação de fases hidratadas através de várias reações químicas. Trata-se de um processo complexo que possui características termodinâmicas, cinéticas e estruturais as quais dependem da substância química e de parâmetros físicos envolvidos (NONAT, 2004). A hidratação do cimento ocorre em estágios, como é ilustrado na Figura 2, abaixo.

Figura 2. Etapas (estágios) envolvidas na hidratação de cimento Portland e suas respectivas liberações de calor em cada etapa envolvida.



Fonte: Quarcioni (2008).

- *Estágio 1 – Período da mistura*

Durante esse estágio, os diferentes íons liberados pelas diversas fases entram em solução. A dissolução é muito rápida, de maneira exotérmica e gera dois hidratos de reação

rápida: o silicato de cálcio hidratado (CSH) e a etringita (sulfoaluminato de cálcio) (MEHTA e MONTEIRO, 2008).



- *Estágio 2 – Período de indução ou dormente*

O rápido aumento tanto do pH como do teor íons (Ca^{2+}) da água torna mais lenta a dissolução da fase do clínquer. O fluxo térmico fica lento, mas nunca para (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

- *Estágio 3 – Início da pega*

A reação de hidratação é subitamente ativada quando o óxido de cálcio começa a precipitar-se. O consumo de íons (Ca^{2+}) e (OH^-) acelera a dissolução de todos os componentes do cimento Portland, fazendo o fluxo térmico crescer vagarosamente no início e tornar-se mais rápido nos estágios finais (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

- *Estágio 4 – Endurecimento*

Com menor quantidade de sulfato de cálcio necessário para reagir com os aluminatos, os íons (SO_4^{2-}) são totalmente consumidos pela formação da etringita. Essa por sua vez, torna-se uma fonte de sulfato para formar o monossulfoaluminato com o aluminato restante. Essa reação gera calor e a aceleração da hidratação das fases silicatos (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

- *Estágio 5 – Redução da velocidade*

Os grãos de cimento estão cobertos por uma camada de hidratos, a qual vai se tornando mais espessa. Com isso, torna-se cada vez mais difícil para as moléculas de água chegar às partes não hidratadas das partículas de cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A hidratação do cimento pode ser influenciada por alguns fatores, especialmente pela natureza e finura do cimento, temperatura, presença de aditivos e adições minerais (NEVILLE, 1997). Nos estágios iniciais o mecanismo predominante é a dissolução/precipitação, mas nos estágios seguintes o processo é conduzido através da

hidratação no estado sólido que progressivamente vai formando uma estrutura rígida. Entretanto, a velocidade de ocorrência desse processo depende da camada de hidratos formada sobre o grão de cimento. Essa camada dificulta o contato da água com o cimento anidro para a formação de novos hidratos. O volume inicialmente ocupado pela água vai sendo gradualmente substituído por estruturas sólidas, o que favorece o aumento da interação entre as superfícies dos hidratos e a rigidez do material (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

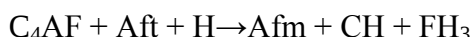
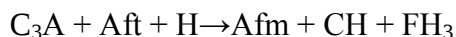
3.1.4 Produtos da reação de hidratação do cimento

Os principais produtos da hidratação do cimento são o gel de CSH e o hidróxido de cálcio, originados dos silicatos, acompanhados de etringita e monossulfato, em menores quantidades, provenientes dos aluminatos (TAYLOR, 1997). Em contato com a água, os quatro componentes principais do cimento Portland (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) formam compostos hidratados por meio de um mecanismo bastante complexo.

De uma forma bem simplificada e unificada, representa-se a reação de hidratação do cimento da seguinte maneira (FARIA, 2004):



onde, CSH representa os hidratos de silicato de cálcio hidratado e CH o hidróxido de cálcio ou Portlandita. Entretanto, a reação de hidratação é uma composição de diversas reações, apresentadas abaixo:



onde AFt é a etringita e AFm é o monossulfato.

Nesta série de reações, o processo de hidratação dos silicatos e aluminatos merece destaque, por serem os componentes mais importantes do cimento (CARVALHO, 2002).

Os principais produtos de hidratação do cimento possuem as seguintes características:

a) Silicato de cálcio hidratado (CSH) - é o principal produto resultante da hidratação do cimento Portland e tem sido objeto de estudo no que se refere à composição química e estrutural. O gel de CSH pode ser descrito como sendo uma estrutura que consiste em cadeias de Si-O (tetraedros de SiO_4) com intercamadas de Ca-O (Ca^{2+} e OH^-). Além disso, apresenta em geral uma estrutura desordenada. As características morfológicas do CSH são diferentes com o decorrer da hidratação. Para Taylor (1997), o C_3S pode ser considerado como o principal responsável pela resistência mecânica nas primeiras idades, enquanto o C_2S nas idades acima de 28 dias. A pasta de cimento endurecida apresenta alguma rigidez e elevada porosidade e área superficial.

b) Hidróxido de Cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou CH - A presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pode ser atribuída as reações de hidratação dos silicatos e a cal livre. Na forma cristalizada tem a tendência de formar cristais sob a forma de prismas hexagonais. O tamanho dos cristais aumenta à medida que a relação a/c é mais elevada. Esta fase contribui pouco para a resistência da pasta de cimento endurecida, que lhe confere um baixo poder de adesão. E, por ser solúvel em água, o CH pode aumentar a permeabilidade da pasta, comprometendo a durabilidade em meios sujeitos ao contato constante com a água. Para Sha & Pereira (2001) quando pozolanas contendo sílica amorfa são adicionadas à mistura, ocorrem reações com o CH, produzindo silicatos de cálcio estáveis que possuem propriedades cimentícias. Isto se traduz em benefícios, tais como: maior resistência mecânica, baixa difusão iônica dos cloretos, redução da absorção de água, aumento da resistência à abrasão e aumento da resistência química.

c) Sulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita: AFt e monossulfato: AFm) - A gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ - CSH_2) reage com o aluminato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_6$ - C_3A) formando um mineral chamado etringita ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$). A etringita cristaliza-se como pequenas agulhas prismáticas na superfície do C_3A , formando assim uma barreira, reduzindo a velocidade de hidratação do mesmo (BAUR *et al.*, 2004; COLLEPARDI, 2002). Nas idades iniciais a expansão pode acontecer sem qualquer dano ao material, mas se ocorrer já na fase endurecida gera tensões internas, fissuração e consequentemente a deterioração do material (CODY *et al.*, 2003). A redução da concentração de sulfatos, devido a cristalização da etringita, associada ao aumento de aluminatos atribuídos a renovação da hidratação do C_3A e do C_3AF , torna a etringita instável, convertendo-a gradualmente em monossulfatos (estrutura planar). Para Metha & Monteiro (2008), a presença de monossulfato hidratado deixa o concreto vulnerável ao ataque por sulfato e pode manifestar-se através do crescimento dos cristais de etringita. Esse mecanismo é favorecido pelo contato do CH presente na pasta de cimento com os íons

sulfato. O monossulfato apresenta-se em forma de placas hexagonais delgadas (CARVALHO, 2002). De acordo com Faria (2004), nas primeiras idades da reação, a formação de etringita é muito rápida, mas a sua taxa diminui à medida que o restante de C_3A e C_4AF se torna coberto pelo produto formado.

As quantidades, formas e características dos principais produtos de hidratação do cimento estão apresentadas na Tabela 3 (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Tabela 3. Principais características dos produtos de hidratação do cimento Portland.

Produto	Quantidade	Formas	Características
Silicato de cálcio hidratado (CSH)	50 a 60 % de volume de sólidos	Partículas de 1 nm a 100 nm	• Arranjo irregular de lamelas entrelaçadas; • Criam espaços de diferentes formas e tamanhos (5Å a 25Å) • Água capilar – vazios até 50 Å • Água livre – nenhum efeito na evaporação • Água adsorvida – ligada por pontes de hidrogênio (15 Å), liberada em 30 % U.R., responsável pela retração de secagem.
Portlandita ou hidróxido de cálcio Ca(OH)₂ ou CH	20 a 25 % de volume de sólidos	Cristais grandes prismas hexagonais 1 µm	• Sua contribuição para resistência se dá por forças de Van der Waals.
Sulfoaluminatos	15 a 20% de sólidos	Volume de	• Desempenha papel menos importante na resistência mecânica • Vulneráveis ao ataque por sulfato

Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

3.2 MATERIAIS EMPREGADOS NA FORMULAÇÃO DE PASTAS

3.2.1 Cimento

Os diferentes tipos de cimento são regidos no Brasil pelas normas da ABNT como, por exemplo, a NBR 5732 (1991), que abrange o cimento Portland comum. Esta norma define o cimento Portland comum como sendo o aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. A norma também permite que materiais pozolânicos, escórias de alto-forno e/ou materiais carbonáticos sejam incorporados em quantidades limitadas, dando origem aos cimentos compostos.

O cimento é constituído de partículas entre 1 e 50 μm , com a seguinte composição química:

- C_2S (Silicato bicálcico) - 15 a 30 %;
- C_3S (Silicato tricálcico) – 45 a 60 %;
- C_3A (Aluminato tricálcico) – 6 a 12%;
- C_4AF (Fluoraluminato tetra cálcico) – 6 a 8%.

Sabe-se que o teor de C_3S contribui para resistência tanto para as primeiras idades, quanto para a resistência final de um material cimentício. Em contrapartida, o C_2S tem uma velocidade de hidratação menor, daí contribuir somente para a resistência final.

Dependendo dos diferentes tipos de cimento, existem variações significativas na quantidade de água de amassamento para obtenção do abatimento desejado, diferenças no consumo de material necessário e aumento ou diminuição do calor de hidratação.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), qualquer tipo de cimento regulamentado pela ASTM pode ser utilizado para produzir materiais com reologia adequada e resistências à compressão superiores a 60 Mpa e que com qualquer tipo de cimento é possível produzir materiais cimentícios de alta resistência, sendo preferível, no entanto, o cimento Portland comum e aqueles com elevados teores de silicatos. No entanto, quando se trata de cimento Portland, não são todos os tipos de cimento que apresentam as características necessárias para atender as necessidades de projeto. Podem-se selecionar cimentos com quantidades maiores de silicato tricálcico - C_3S - em sua composição, como também cimento com adições para melhorar sua durabilidade tais como escória, pozolana, cinza volante, filer, entre outros. No entanto, para obter maiores resistências nas misturas, com boa trabalhabilidade, torna-se

necessário o estudo de sua composição química, finura dos grãos e principalmente da compatibilidade entre suas partículas e o aditivo superplastificante utilizado.

Além da composição, a finura do cimento influencia a sua reação com a água. Geralmente quanto mais fino o cimento, mais rápido ele reagirá, devido o aumento da área superficial disponível para reação. Para uma dada composição, a taxa de reatividade e, portanto, de desenvolvimento da resistência, pode ser aumentada através de uma moagem mais fina do cimento, porém o custo da moagem e o calor liberado na hidratação estabelecem alguns limites para a finura. A finura do cimento é relacionada com o tamanho dos grãos do produto. É usualmente definida de duas maneiras distintas: pelo tamanho máximo do grão ou pelo valor da superfície específica (soma das superfícies dos grãos contidos em um grama de cimento). A finura é o fator que governa a velocidade das reações de hidratação do cimento e tem também sua influência comprovada em muitas qualidades da pasta, das argamassas e dos concretos. Segundo Bauer (2005), o aumento da finura:

- ✓ melhora a resistência, particularmente a resistência da primeira idade;
- ✓ diminui a exsudação (será descrita no próximo item) e outros tipos de segregação;
- ✓ aumenta a impermeabilidade;
- ✓ aumenta a trabalhabilidade;
- ✓ aumenta a coesão dos concretos.

Dentre as características do cimento, a finura e a distribuição granulométrica são as mais importantes em termos de fluidez da mistura.

3.2.2 Água

A água é um dos principais componentes dos materiais cimentícios por ser responsável pela reologia do material em estado fresco e por produzir as reações de hidratação simultaneamente. A relação água/cimento é de grande importância, pois a resistência inicial e a permeabilidade do material cimentício em endurecimento são quase que inteiramente função das ligações criadas pela hidratação inicial do cimento Portland contido no aglomerante (AİTCIN, 2000).

Segundo Mehta e Monteiro (2008), a água pode estar presente de várias formas na pasta de cimento endurecida e sua classificação é feita de acordo com o grau de dificuldade com o qual ela pode ser removida do concreto. De acordo com esta afirmação, a água recebe as seguintes denominações:

- Água capilar – pode ser livre e retida: A livre é àquela que está nos vazios grandes e a retida nos pequenos capilares.
- Água adsorvida – aquela que está próxima à superfície do sólido.
- Água de gel – está associada à estrutura do silicato de cálcio hidratado.
- Água de cristalização – corresponde a água considerada como parte definitiva da estrutura de vários produtos da hidratação do cimento.

Aitcin e Neville (2003) subdividiram a relação água/cimento em duas partes: a primeira representa a quantidade de água necessária para completa hidratação do cimento; e a segunda representa a quantidade de água adicional necessária para se obter uma trabalhabilidade adequada. Assim, as pastas de cimento ideais devem conter água suficiente para desenvolver a resistência máxima no estado endurecido e, ao mesmo tempo, fornecer as propriedades reológicas necessárias ao seu lançamento. Qualquer quantidade de água adicional utilizada para aumentar a trabalhabilidade não será ligada ao cimento, causando porosidade de sua pasta e prejudicando as propriedades mecânicas e a durabilidade.

A utilização de uma relação a/c muito baixa somente é possível com a utilização de aditivos superplastificantes para manter a trabalhabilidade dos materiais cimentícios (FILHO, 2001).

3.2.3 Aditivos

A NBR 11768 (1992) define aditivos como "produtos que adicionados em pequenas quantidades a concretos de cimento Portland, modificam algumas de suas propriedades, no sentido de melhor adequá-las a determinadas condições". De acordo com Neville (1997), a norma americana ASTM C125 (2013) define o aditivo como "material, além de água, agregados, cimentos hidráulicos e fibras, empregado como um constituinte do concreto ou argamassa e adicionado na betoneira imediatamente antes ou durante a mistura". Mehta e Monteiro (2008) citam que o uso de aditivos proporciona ao concreto algumas vantagens consideráveis como melhorias físicas e econômicas. Essas melhorias incluem o uso em condições nas quais seria difícil ou até impossível usar o concreto sem aditivos. Por norma (NBR 11768, 1992), são definidos nove tipos de aditivos para concretos de cimento Portland:

- Tipo P - aditivo plastificante; - Tipo R - aditivo retardador; - Tipo A - aditivo acelerador; - Tipo PR - aditivo plastificante retardador; - Tipo IAR - aditivo

incorporador de ar; - Tipo SP - aditivo superplastificante; - Tipo SPR - aditivo superplastificante retardador e Tipo SPA - aditivo superplastificante acelerador.

3.2.4 Superplastificantes

O uso de aditivos plastificantes surge como alternativa válida para compatibilizar os efeitos opostos que a relação a/c produz na trabalhabilidade e na resistência dos materiais cimentícios.

Os superplastificantes são polímeros orgânicos hidrossolúveis obtidos sinteticamente, usando um processo complexo de polimerização para obtenção de moléculas longas de elevada massa molecular e, portanto, relativamente caros. Por outro lado, como eles são produzidos para um fim específico, suas características podem ser otimizadas no que diz respeito ao comprimento das moléculas com um mínimo de entrelaçamento. Eles também têm um teor baixo de impurezas, de modo que, mesmo em dosagens elevadas, não apresentam efeitos colaterais prejudiciais.

As vantagens no uso dos superplastificantes incluem a produção de materiais cimentícios com maiores resistências e elevada trabalhabilidade com baixa quantidade de água adicionada. Quanto menor o diâmetro da partícula (cimento ou adição mineral), maior será a dosagem de superplastificante para obter uma determinada trabalhabilidade. Se a dosagem for insuficiente, pode resultar em uma cobertura incompleta da superfície ou na formação de uma camada muito fina insuficiente para causar a repulsão das partículas de cimento, por exemplo, (NEUBAUER *et al.*, 1998). Além disso, é possível que parte do aditivo seja incorporada aos produtos de hidratação e, portanto, não estarão disponíveis para participar do processo de dispersão. Em casos extremos, a adição de teores muito elevados do aditivo pode trazer efeitos indesejáveis, tais como a segregação, a redução da resistência e incorporação de bolhas de ar. Para Ramachandran (2001), a fluidez da pasta de cimento aumenta com a elevação do peso molecular até um determinado ponto. O aumento adicional no peso molecular conduz a um acréscimo nos valores da viscosidade.

Com uma mesma relação água/cimento e mesmo teor de água na mistura, o efeito dispersante dos superplastificantes aumenta a trabalhabilidade de argamassas e concretos, permanecendo a mistura coesiva. A mistura resultante pode ser lançada com pouco ou nenhum adensamento e não é passível de exsudação ou segregação excessiva. O uso de superplastificantes também pode proporcionar a obtenção de concretos com trabalhabilidade normal, mas com uma resistência extremamente alta, devido a uma substancial redução na

relação água/cimento. Geralmente, os superplastificantes podem reduzir o teor de água de 25% a 35% (NEVILLE, 1994), para uma mesma trabalhabilidade, bem como podem aumentar a resistência às 24 horas de 50 a 75%. (NEVILLE, 1994). Os superplastificantes usados em materiais à base de cimento são classificados em 4 grupos principais: lignossulfonato modificados (LSM), policondensados de formaldeído e melanina/naftaleno sulfonados (SMF/SNF), e poliacrilatos (PA).

Para Rixom & Mailvaganam (1999) os superplastificantes são uma categoria especial de agentes redutores de água que permitem reduções significativas de água ou que, alternativamente, melhoram a trabalhabilidade do concreto no qual são incorporados. Isto pode ser conseguido sem a ocorrência de efeitos secundários indesejáveis, tais como o atraso excessivo do tempo de pega ou incorporação de bolhas de ar.

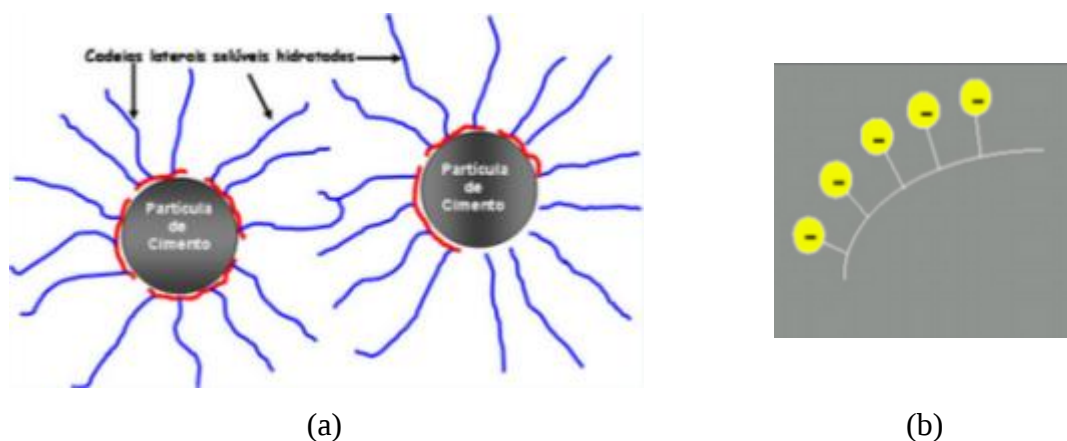
Para Jolicoeur & Simard (1998) o uso adequado de aditivos químicos requer uma compreensão mínima dos conceitos básicos da química do cimento e as interações entre cimento-aditivo. Os compostos adsorvidos modificarão as propriedades da superfície do cimento e suas interações com a fase líquida, como também com outras partículas sólidas. Entretanto, a eficiência para impedir a reaglomeração só é mantida enquanto houver moléculas de superplastificantes disponíveis na suspensão para envolver as superfícies das partículas.

3.2.5 Mecanismo de ação dos superplastificantes

Os poliacrilatos (PA) são polímeros constituídos por cadeias hidrófilas em sua formulação. Trabalham quimicamente de forma diferente aos aditivos plastificantes típicos. O mecanismo de dispersão pode ser atribuído a dois diferentes tipos de forças repulsivas, ou seja, através da repulsão eletrostática e repulsão estérica (Figura 3). O termo “pente polimérico” é usado para descrever este tipo de estrutura molecular (ILLSTON & DOMONE, 2001). As longas cadeias laterais dos policarboxilatos aumentam o espaço físico entre as partículas de cimento, resultando em uma redução de água muito superior devido ao mecanismo de repulsão (Figura 3a). O principal efeito das moléculas longas é o de se enrolarem em volta das partículas de cimento, conferindo-lhes uma carga altamente negativa de modo que elas passam a se repelir. Isso resulta uma defloculação e dispersão das partículas de cimento. Para Collepari (2005) a repulsão eletrostática é favorecida pela presença de cargas negativas, atribuída aos grupos carboxílicos (COO^-). Estes grupos são os responsáveis pela adsorção dos polímeros sobre a superfície de partículas do cimento, carregando-a

negativamente. O efeito estérico é promovido pelas cadeias poliméricas longas laterais neutras à cadeia principal que se projetam sobre a superfície da partícula de cimento adjacente. Essas cadeias formam uma camada adsortiva (Figura 3b) que contém muitas regiões com elevada densidade sobre a superfície das partículas de cimento.

Figura 3. Representação dos efeitos repulsivos eletrostáticos (a) e estérico (b) dos policarboxilatos.



Fonte: Illston & Domone (2001).

Entretanto, Uchikawa *et al.* (1997) mostraram que as partículas de cimento com policarboxilato apresentam menor valor do potencial do zeta em relação às partículas dispersadas com naftaleno. Isto sugere que o elevado efeito dispersivo das partículas de cimento com policarboxilato seja atribuído, principalmente, ao efeito da repulsão estérica e em menor escala ao efeito eletrostático.

Chandra & Björnström (2002) estudaram o efeito do LSM, do SMF, do SNF e do PA sobre a fluidez e a redução do espalhamento nas argamassas. Os resultados mostraram que o PA foi o mais eficaz, melhorando as características de fluxo das argamassas, seguidos por LSM, por SNF e por SMF. Os superplastificantes não alteram fundamentalmente a estrutura da pasta de cimento hidratada, sendo o seu principal efeito uma melhor distribuição das partículas de cimento e, conseqüentemente, uma melhor hidratação. Isso explicaria porque, em alguns casos, o uso de superplastificantes resultou um aumento de resistência do concreto para uma mesma relação água/cimento. Também é importante enfatizar que não há relatos de que houve regressão de resistência em longo prazo.

Os superplastificantes não alteram significativamente o tempo de pega do cimento, exceto que, quando usados com cimentos com baixo teor de C_3A , pode haver retardamento excessivo. Estes aditivos não têm influência sobre a retração, sobre a fluência, sobre o módulo

de elasticidade, sobre a resistência ao congelamento e degelo e tampouco sobre a durabilidade do material cimentício (NEVILLE, 1997).

O melhoramento resultante da trabalhabilidade pode ser aproveitado de dois modos: produzindo-se cimentos com trabalhabilidade e resistências muito altas. Assim, a disponibilidade de superplastificantes revolucionou de muitas maneiras o uso dos materiais cimentícios, fazendo possível, por exemplo, o lançamento de concretos de modo fácil onde antes isso não era possível. Os superplastificantes também tornaram possível a produção de concretos com resistências significativamente mais altas e outras propriedades, hoje denominados concretos de alto desempenho.

3.2.6 Aditivos Minerais

Aditivos minerais são materiais silicosos finamente moídos, adicionados ao concreto em quantidades relativamente grandes, geralmente na faixa de 20 a 100% de massa de cimento Portland. As adições minerais usadas em substituição parcial ao cimento podem modificar as misturas nos estados, fresco e endurecido e obter materiais de elevada resistência mecânica. Embora as pozolanas no estado natural ou após ativação térmica sejam empregadas, por questões econômicas, muitos subprodutos estão se tornando rapidamente uma fonte principal de aditivos minerais para materiais cimentícios. Quando as propriedades de pozolânicas ou cimentantes de um material são tais que ele pode ser um substituto parcial do cimento Portland nos materiais cimentícios, isto resulta numa economia significativa de energia e custo. A utilização de adições minerais nos materiais cimentícios reflete um benefício, pois elas incorporam grandes qualidades ao produto, tais como melhora da resistência à fissuração térmica devido ao calor de hidratação mais baixo, aumento das resistências e da impermeabilidade por refinamento dos poros e uma durabilidade maior a ataques químicos, tais como águas sulfatadas e expansão álcali-agregado. Os efeitos benéficos das adições podem ser resultantes tanto do efeito físico associado ao pequeno tamanho das partículas como também pelo efeito químico pozolânico. A eficiência das adições está diretamente ligada à quantidade utilizada e das condições de cura. Alguns aditivos minerais são pozolânicos, alguns são cimentantes, enquanto outros são tanto cimentantes como pozolânicos. A Tabela 4 apresenta uma classificação de alguns aditivos minerais, com algumas de suas propriedades.

Tabela 4. Alguns aditivos minerais e suas respectivas propriedades.

Aditivo Mineral	Descrição
Pozolanas naturais	São rochas que não necessitam de nenhum tipo de processo, além da moagem, para serem empregados.
Cinza volante	Material finamente particulado proveniente da queima de carvão ou outro material combustível de fornos. São as cinzas de textura mais fina que são arrastadas pelos gases da combustão e recolhidas por precipitadores eletrostáticos ou mecanicamente.
Sílica ativa	É um subproduto resultante do processo de obtenção do ferro silício e silício metálico. Conforme Molin (2005), na redução do quartzo a silício produz-se o monóxido de silício gasoso, que é levado à parte superior do forno a temperaturas mais baixas, e ao entrar em contato com o ar oxida formando do dióxido de silício que se condensa em forma de partículas esféricas, de minúsculas dimensões e amorfas, denominadas sílica ativa.
Metacaulin	Adição mineral aluminossilicosa obtida da calcinação, entre 600 a 900°C, de alguns tipos de argilas, como as cauliníticas e os caulins. Na indústria produtora de cobertura de papel possui um resíduo que após tratamento constitui um caulin beneficiado de extrema brancura, finura e pureza gerando um metacaulin de alta reatividade.
Cinza de casca de arroz	Material resultante da combustão da casca de arroz, usado pelas indústrias beneficiadoras de arroz como fonte calorífica e vapor nos processos de secagem e parboilização dos grãos.
Escória granulada de alto-forno	Resíduo não metálico proveniente da produção de ferro-gusa em alto forno. São obtidas através da fusão das impurezas do minério de ferro, juntamente com a adição de fundentes (calcário e dolomita) e as cinzas do coque. A escória fundida é uma massa que fica na parte superior do ferro-gusa e é conduzida por canais até o lugar de resfriamento. Esta escória, quando moída, pode ser usada na fabricação de cimento, substituindo o clínquer, ou como adições em concretos.

Filer	É um material finamente moído com diâmetro médio próximo ao do cimento. Quando usado em pequenas quantidades (menor que 15% sobre a massa de cimento) devido a ação física, traz melhorias a algumas propriedades do cimento como a trabalhabilidade, a permeabilidade, a exsudação e a tendência a fissuração. O <i>filler</i> pode ser obtido de materiais inorgânicos processados. O material carbonático utilizado como <i>filler</i> deve ter no mínimo 85% de CaCO_3 .
--------------	---

Fonte: Amorim (2010).

3.3 O USO DE NANOSSÍLICA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Nanopartícula é uma partícula microscópica cujo tamanho é medido em nanômetros (nm), onde pelo menos uma de suas dimensões é menor do que 200 nm (REPORT NANOTECHNOLOGY AND CONSTRUCTION, 2006). As nanopartículas mostram propriedades físicas e químicas diferentes de materiais convencionais e por isso vem ganhando atenção. Podem ser aplicados em vários campos da indústria visando a obtenção de novos materiais, com propriedades superiores e com maiores possibilidades de aplicações. O uso de nanopartículas em materiais cimentícios tem recebido atenção especial com o propósito de se obter concretos e argamassas com propriedades superiores, principalmente resistência mecânica e durabilidade.

Dependendo do tipo da nanopartícula, a sua utilização é restrita, mesmo em pesquisas, porém o uso da microsilica é mais difundido, onde já se conhece o seu comportamento no aumento da resistência a compressão dos materiais cimentícios comum e de alto desempenho (ARAÚJO, *et al.*, 2006). Nos últimos anos intensificaram-se os estudos para utilização da sílica em escala nanométrica.

Quanto aos materiais cimentícios, os nanomateriais possuem um potencial importante nessa aplicação, pois permitem um melhor controle da microestrutura desses, vislumbrando a obtenção de materiais mais resistentes e duráveis, podendo aumentar a ductilidade e a resistência ao mesmo tempo (GLEIZE, 2007).

Ao longo dos últimos dez anos o uso de nanopartículas em materiais cimentícios tem recebido atenção especial em formulações de cimentos com o objetivo de se obter propriedades superiores às obtidas com formulações convencionais ou mesmo quando comparadas às formulações contendo a sílica. Vários autores (ALVAREZ *et al.*, 2013; BEIGI *et al.*, 2013; BERRA *et al.*, 2012; BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004; CAMPILLO *et al.*, 2007;

CHOO LAEI *et al.*, 2012; FERNÁNDEZ *et al.*, 2013; GAITERO *et al.*, 2008; HEIDARI; TAVAKOLI, 2013; HOU, P.-K. *et al.*, 2013; HOU, P. *et al.*, 2013; HOU *et al.*, 2012; IBRAHIM; HAMID; TAHA, 2012; JALAL *et al.*, 2012; JO *et al.*, 2007; KHALAJ; NAZARI, 2012; KONG *et al.*, 2012; KONG *et al.*, 2013; KONTOLEONTOS *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2008; LTIFI *et al.*, 2011; MADANI; BAGHERI; PARHIZKAR, 2012; NAJI GIVI *et al.*, 2011; NAJIGIVI *et al.*, 2013; NAZARI; RIAHI, 2010;2011a;2011b;2011c;2011d; OLTULU; ŞAHIN, 2011;2013; PORRO *et al.*, 2005; POURJAVADI *et al.*, 2013; POURJAVADI *et al.*, 2012; QING *et al.*, 2007; QUINTANILLA; VALVERDE, 2013; RODRÍGUEZ *et al.*, 2013; SADEGHI NIK; LOTFI OMRAN, 2013; SENFF, L. *et al.*, 2012; SENFF, L.; HOTZA; REPETTE, 2010; SENFF, L. *et al.*, 2010; SENFF, L. *et al.*, 2009; SENFF, L. *et al.*, 2013; SHAKHMENKO; JUHNEVICA; KORJAKINS, 2013; SHIH *et al.*, 2006; SINGH *et al.*, 2013; STEFANIDOU; PAPAYIANNI, 2012; TOBÓN *et al.*, 2012; ZAPATA *et al.*, 2013; ZHANG, 2012; ZYGANITIDIS *et al.*, 2011) já estudaram a influência da nano-SiO₂ nas propriedades mecânicas e reológicas de materiais cimentícios.

Pelo menos dois mecanismos possíveis podem estar relacionados para contribuir com o aumento da resistência à compressão de pasta de cimento devido à adição de nanossílica. O primeiro mecanismo de reforço é o efeito de empacotamento da pequena quantidade de nanossílica que atuou como material de enchimento para preencher os espaços intersticiais dentro do esqueleto de microestrutura da pasta de cimento para aumentar a sua densidade, assim como a força. O segundo mecanismo de reforço é o efeito pozolânico que combina elementos de vidro, como silício e nanossílica com os elementos calcários de óxido e hidróxido de cálcio do cimento para adicionar a força de ligação e de volume sólido, resultando numa maior resistência à compressão de pasta de cimento endurecida. Sabe-se também que a velocidade de uma reação química é diretamente proporcional à área superficial dos reagentes. Através das reações pozolânicas com o hidróxido de cálcio, a nanossílica (nano-SiO₂) pode favorecer a maior formação de silicato de cálcio hidratado (CSH). Como resultado, uma maior densificação da matriz de cimento será obtida e, por conseguinte, uma maior resistência e durabilidade de materiais cimentícios (SENFF, 2009).

O diâmetro médio das partículas da nanossílica está entre 15 nm e 40 nm, enquanto a área superficial específica pode chegar a 60 m²/g. (BYUNG-WAN *et al.*, 2007). A presença de grupos silanóis sobre a superfície da sílica, associada a grande área superficial, justifica o fato de a nanossílica apresentar grande reatividade superficial em relação aos demais tipos de adições minerais. Essa característica é responsável pela elevada capacidade de adsorção de

espécies aquosas, tais como materiais iônicos ou de natureza orgânica (FUKUSHI e SATO, 2008).

Assim, é de se esperar que a fragmentação da nanossílica contribua com a reação pozolânica, proporcionando benefícios ainda mais significativos às propriedades mecânicas dos cimentos em comparação com adições minerais convencionais.

3.3.1 Métodos para obtenção da nanossílica

A nanossílica pode ser obtida por diversos processos e, dependendo desse processo, das temperaturas utilizadas e da sua eficiência, podem ser obtidas nanossílicas com diversos tamanhos, e conseqüentemente, com diferentes aplicações. Dentre eles estão:

Processo sol-gel

Existem dois modos de se produzir nanomateriais. Um deles é ir dividindo o material até chegar à menor dimensão possível, partindo de cima para baixo (top-down). Como exemplo tem-se a indústria eletrônica, com a linha dos computadores modernos. E o outro modo é juntar átomo por átomo para formar algo maior, partindo de baixo para cima (bottom-up), como é comum acontecer na natureza, na formação de organismos vivos (GLEIZE, 2007). O processo sol-gel é um dos processos de produção de nanomateriais do tipo bottom-up mais utilizados. Para a produção de nanossílica, ele envolve a formação de uma suspensão coloidal (sol) e congelamento da mesma para formar uma rede em uma fase líquida contínua (gel) (ATTARD *et al.*, 1995 apud SOBOLEV *et al.*, 2008). Neste processo, se altera o pH da mistura entre materiais que dão origem à sílica com um solvente (ácido ou básico), precipitando o gel de sílica. Esse gel é envelhecido e filtrado e, posteriormente, é tratado para produzir uma dispersão concentrada (QUERCIA; BROUWERS, 2010).

Sobolev *et al.* (2006 apud SOBOLEV *et al.*, 2008) demonstraram que este método é eficiente para a síntese de nanossílica, porém o desempenho dessas nanopartículas vai depender das condições da síntese, ou seja, da relação molar dos reagentes, o tipo de meio de reação (ácido ou básico) e a temperatura do tratamento térmico.

Vaporização da sílica

Outro processo de obtenção é através da vaporização da sílica, onde a redução do quartzo é feita em um forno de arco elétrico, com temperatura s entre 1500 e 2000°C, causando a vaporização da sílica, onde ela é recolhida, gerando um pó de partículas esféricas com diâmetro médio de 150 nm (QUERCIA; BROUWERS, 2010).

Método biológico

O método biológico foi desenvolvido por Estevez *et al.* (2009 apud QUERCIA; BROUWERS, 2010), sendo que o método procede com a alimentação de minhocas vermelhas da Califórnia com casca de arroz, e o húmus gerado é processado, gerando nanossílica de forma esférica com tamanho entre 55 e 245 nm.

Método da sílica olivina

Este é um processo sustentável de produção de nanossílica, pois são combinados olivina (mineral) e resíduos de ácido (tanto sulfúrico quanto clorídrico), formando uma sílica precipitada muito fina (partículas entre 6 e 30 nm) mas aglomerada, que se torna mais barata do que a própria sílica ativa (LIEFTINK, 1997 apud QUERCIA; BROUWERS, 2010).

3.3.2 Utilização da nanossílica em materiais cimentícios

A nanossílica pode ser utilizada como adição em argamassas e concretos, e se pressupõe ser mais eficiente do que adições minerais como, por exemplo, a sílica ativa e cinza volante por possuir partículas menores e maior área específica que lhe permitem reagir mais rápido, podendo ser utilizada em menor quantidade.

A aplicação de nanossílica em materiais cimentícios, mesmo em baixas proporções em relação ao aglomerante total, melhora de uma forma geral a microestrutura desse material (GLEIZE, 2011). A nanossílica possui propriedades melhores do que a sílica ativa (microssílica), pois possui uma superfície específica maior, fazendo com que a sua reação pozolânica ocorra de forma mais acelerada (LI *et al.*, 2004).

De acordo com Aïtcin (1998), a adição de nanossílica apresenta duas formas de atuação: Uma química, atuando como pozolana de alta reatividade (a adição reage rapidamente com o Ca(OH)_2 liberado durante a hidratação do cimento, formando compostos resistentes de silicato de cálcio hidratado, que tendem a preencher os vazios capilares), e outra física, atuando como fíller e densificando a microestrutura (as partículas dispersam-se nos espaços entre os grãos de cimento, provocando uma distribuição uniforme dos produtos da hidratação, e contribuindo assim para uma estrutura mais densa, menos porosa e, portanto, com menor permeabilidade e maior resistência). Como salienta Moraes (2001), a incorporação de elementos finos à pasta de cimento melhora o empacotamento da mistura, já que partículas finas se posicionam nos espaços entre os demais componentes do material, preenchendo os vazios da mistura. No entanto, quanto a isto, existem algumas ressalvas em

relação à nanossílica, já que as partículas extremamente finas da substância tendem a formar aglomerados, podendo prejudicar a densidade da pasta.

Além da alta taxa de reação pozolânica esperada, alguns pesquisadores, como Bjornstrom *et al.* (2004), Furquim (2006) e Duart (2008), destacam outro mecanismo de melhoria do cimento praticado pela nanossílica: a aceleração da hidratação do cimento devida à altíssima área superficial da substância, que forma pontos de nucleação para produção de C-S-H.

Colleparidi, M *et al.* (2002) estudaram o efeito da adição de uma sílica coloidal amorfa nas propriedades das pastas de cimento, perceberam que devido à alta área superficial e o sistema não ser cristalino esse material possuía uma boa atividade pozolânica.

Jornstrom *et al.* (2004) observaram o efeito da adição de nanossílica no aumento da velocidade de formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Shih *et al.* (2006) adicionaram nanopartículas de sílica na forma de dispersão coloidal com diâmetro médio de 20 nm no cimento e verificaram as mudanças na microestrutura. As propriedades mecânicas foram melhoradas, chegando a um aumento de 43% de resistência à compressão com adição de apenas 0,6% de nano sílica em relação à massa de cimento. Estes autores afirmaram que as reações pozolânicas entre o hidróxido de cálcio e sílica amorfa (dióxido de silício), normalmente ocorrem lentamente, durante um período prolongado de cura. Uma vez que as partículas esféricas de nanossílica têm um diâmetro médio de partícula de cerca de 20 nm, que é cerca de 1000 vezes mais finas do que partículas de cimento médio de 20 μ m, resultando em uma área de superfície muito grande, a nanossílica reage muito rapidamente com o hidróxido de cálcio para formar silicato de cálcio em um meio alcalino. Por esta razão, a contribuição de nanossílica adicionada ao aumento da força da pasta de cimento endurecida se torna evidente bem cedo e mais ainda, 14 dias após a hidratação. Eles definiram que dentre todas as idades de cura, o valor ótimo de concentração, ou seja, a concentração de nanossílica que apresentou os maiores valores de resistência à compressão, foi 0,6%. Sendo a idade de 56 dias a que apresentou a maior resistência. Com 0,8% os valores de resistência à compressão caíram para valores inferiores.

Stefanidou E Papayianni (2012) estudaram a influência da adição de partículas de nano sílica de alta área superficial (200m²/g) produzida por pirólise e perceberam um aumento nas propriedades mecânicas e aumento na densidade da estrutura.

Mohammadmehdi *et al.* (2012) estudaram o efeito da adição de nanossílica em pastas de cimento Portland e perceberam uma redução na água livre, permeabilidade e porosidade devido a formação do gel de silicato de cálcio (C-S-H), que possui uma estrutura mais densa,

além do efeito filler das nano partículas que tendem a ocupar os espaços vazios entre as fases presentes. Mohammadmehdi *et al.* (2012) observou que com o passar do tempo a nanossílica tende a preencher os espaços entre as partículas de cimento, produzindo poros menores, aumentando a resistência da argamassa e melhorando as características de sua força. Além disso, o aumento na quantidade de partículas de nanossílica reforçou a resistência à compressão, atribuídas às possíveis reações pozolânicas entre a nanossílica e o cimento, devido ao fato de que a velocidade da reação pozolânica é proporcional à quantidade da área da superfície disponível para a reação. Segundo o autor, com base nos resultados dos ensaios de resistência à compressão, é esperado que a nanossílica comporte-se não só como material de enchimento para melhorar a microestrutura do cimento, mas também como um promotor de reação pozolânica. Além disso, a adição de nanossílica diminuiu a quantidade de água disponível na mistura. Por outro lado, alterações na viscosidade plástica foram menos intensas, no entanto, o período de dormência mostra uma grande redução, pela adição de nanossílica.

Lin *et al.* (2008) adicionaram nanossílica proveniente de cinzas em três tamanhos diferentes e verificaram que quanto menor o tamanho das partículas maior a quantidade de água necessária para hidratação.

Senff *et al.* (2009), avaliaram o efeito da concentração de nano sílica nas propriedades reológicas das pastas de cimento com adição de até 2,5% de nano sílica. Os valores de limite de escoamento foram mais afetados quando comparados com os de viscosidade plástica.

Alguns autores (ALENCAR *et al.*, 2008; COLLEPARDI, 2003, apud TUTIKIAN; DAL MOLIN, 2008) verificaram que a utilização de nanossílica ou sílica coloidal amorfa é extremamente eficiente para reduzir a exsudação e a aumentar a resistência à segregação, por possuir elevada área superficial.

Nazari e Riahi (2011), afirmaram que nanopartículas de SiO₂ podem melhorar a resistência à permeabilidade à água do cimento em 7 e 28 dias de cura. Aos 2 dias de cura, o coeficiente de absorção de água é aumentada através do aumento do teor de nanopartículas de até 4,0% , uma vez que as amostras necessitam de mais água a uma rápida formação de produtos hidratados. À medida que o teor de nanossílica é aumentado até 4%, a resistência à compressão de amostras de cimento é aumentada. Isto é, provavelmente, devido à formação de mais produtos hidratados na presença de nanopartículas de SiO₂.

Kontoleonos *et al.* (2012), observou um aumento da resistência à compressão com o aumento de dias de cura e atribuiu isso ao consumo de Ca(OH)₂ por nanossílica (evolução de hidratação). Além disso, o cimento ultrafino (UF) utilizado, apresentou nas primeiras 24 horas de cura, uma resistência à compressão 3 vezes maior que o cimento comum,

provavelmente por causa do efeito de empacotamento. Não há diferença significativa entre o cimento UF com 2,0% e sem nanossílica. Aos 28 dias, já é possível observar que o cimento com nanossílica apresentou um ganho de resistência, nos cimentos UF, e também mais elevada do que o cimento mais grosso. Segundo o autor, a nanossílica comporta-se não só como material de enchimento para melhorar a microestrutura cimento (diminuição de porosidade), mas também como um promotor de reação pozolânica ao transformar portlandita em C-S-H em gel. A nanossílica conduz a um aumento de atrito interno entre as partículas sólidas, o que contribui para o crescimento de viscosidade da pasta. Em idades precoces, o principal componente de hidratação foi C3S. Ainda segundo o autor, as nanopartículas de sílica atuaram como locais de nucleação para a precipitação de produtos de hidratação (especialmente $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Em idades posteriores, a nanossílica modificou a estrutura interna do gel C-S-H, e o aumento do comprimento médio de cadeia das cadeias de silicatos, que resultando em uma estrutura mais densa.

Hou *et al.* (2013) observaram que as resistências à compressão das amostras com 2,25% e 5% de nanossílica foram superiores aos da amostra controle (0% de nanossílica) para idênticas idades de cura, mostrando que a nanossílica pode melhorar as propriedades mecânicas de cimento comum. Eles atribuem isto ao efeito de aceleração de hidratação do cimento na nanossílica e a reação pozolânica da nanossílica. Aos 3 meses, a amostra com 5% de nanossílica apresentou resistência à compressão menor do que a amostra com 0% de nanossílica. No entanto o autor não faz nenhuma atribuição a este resultado. A hidratação do cimento em idades posteriores é dificultada em sistemas que contém nanossílica.

Berra *et al.* (2012) observaram um sutil aumento de resistência à compressão com o aumento de dias de cura, a ser atribuída principalmente ao efeito de aceleração de endurecimento do cimento (aceleração de hidratação). Aos 7 dias observaram um pequeno aumento da resistência à compressão com o aumento da porcentagem de nanossílica. Aos 28 dias ocorreu o inverso, ou seja, aumento de percentual de nanossílica e diminuição da resistência à compressão. Aos 60 dias observam-se resultados aleatórios. Concluindo desta maneira que neste trabalho não foi possível relacionar a quantidade de nanossílica com aumento ou diminuição de resistência à compressão.

Li *et al.* (2004) avaliaram argamassas com apenas cimento e areia, e incluíram 3 teores de nanossílica à mistura, 3, 5 e 10% sobre o peso do cimento. Nos resultados, eles obtiveram aumento da resistência à compressão de 13,8%, 17,0% e 26,0%, respectivamente com o aumento do teor de nanossílica, em relação à argamassa sem adição. Além disto, eles avaliaram a microestrutura da argamassa sem adição e a argamassa com 3% de nanossílica,

através de microscopia eletrônica de varredura, e observaram que a microestrutura da mistura com nanossílica era mais densa e compacta, e não havia a presença de grandes cristais de Ca(OH)_2 . Estes autores concluíram que a melhoria da estrutura e da resistência da pasta de cimento provavelmente ocorre devido ao fato de as nanopartículas estarem uniformemente dispersas, e com isso atrai os produtos da hidratação do cimento devido à sua grande energia de superfície, promovendo e acelerando a hidratação do cimento devido à sua alta atividade.

Jo *et al.* (2007) estudaram a adição da nanossílica em argamassa e comparou com argamassas contendo sílica ativa. Ele utilizou em seu trabalho argamassas com relação água/cimento de 0,5, contendo teores de sílica ativa de 5%, 10% e 15% sobre o peso do cimento, e também contendo teores de nanossílica de 3%, 6%, 10% e 12% sobre o peso de cimento. Todas estas argamassas contendo as adições tiveram resistências à compressão maiores do que a argamassa que não continha adições. Também é possível verificar que as argamassas contendo nanossílica tiveram resistências superiores às argamassas contendo sílica ativa, sendo que a resistência da argamassa com 3% de nanossílica foi superior à que continha 15% de sílica ativa, mostrando que a nanossílica é mais eficiente quando comparada à sílica ativa. Isto é atribuído à nanossílica possuir uma reação pozolânica mais efetiva (devido à sua maior superfície específica) do que a sílica ativa. A resistência foi maior conforme maior era o teor das adições, porém, apesar do aumento da resistência, neste estudo também é possível verificar que entre as argamassa contendo 10% e 12% de sílica ativa a resistência à compressão foi muito próxima, sendo de 68,2 MPa e 68,8 MPa, respectivamente, indicando que há uma quantidade a partir da qual o aumento do teor de adição não influencia na resistência. O autor também cita que utilizar uma quantidade tão grande de nanossílica poderia reduzir a resistência da argamassa ao invés de melhorá-la, porém isto não foi verificado no seu estudo.

Li (2004) utilizou a nanossílica em concreto com 50% de adição de cinza volante, e o mesmo com pequenos teores de nanossílica (4%, substituindo o cimento). O concreto com a adição de cinza volante e nanossílica possui um comportamento parecido com o concreto produzido apenas com cimento Portland, sem adição, tanto no calor de hidratação (havendo apenas uma pequena diminuição do pico de temperatura); quanto na resistência à compressão, apenas com uma leve diminuição da resistência antes dos 56 dias.

As partículas extremamente finas da sílica reduzem a exsudação, de modo que não permitem o aprisionamento de água sob as partículas maiores de agregado graúdo. Em consequência, fica reduzida a porosidade na zona da interface pasta-agregado. A reação subsequente da sílica resulta uma menor porosidade do concreto (NEVILLE, 1997).

Apesar de haver vários estudos envolvendo a aplicação da nanossílica em materiais cimentícios, ainda existem controvérsias no que diz respeito à quantidade ideal de nanossílica a ser utilizado nas misturas. Alguns afirmam que as percentagens adequadas deveriam ser baixas, em torno de 1% até 3% (SHIH *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2006; KONTOLEONTOS *et al.*, 2012; HOU *et al.*, 2013), enquanto outros afirmam que o teor poderia ser de 3% a 5% (BJÖRNSTRÖM, 2004; JO *et al.*, 2007). E também há aqueles que utilizaram até 12% (BYUNG-WAN, 2007). A maioria dos autores (SHIH *et al.*, 2006; BYUNG-WAN *et al.*, 2007; LIN *et al.*, 2008; LI 2004; TAO JI 2005; LI *et al.*, 2006; QING *et al.*, 2007), afirmam que a adição de nanossílica conduz a um aumento dos resultados quando comparado aos materiais sem adição de nanossílica. Também foram avaliadas propriedades como potencial zeta, tempo de pega, taxa de liberação de calor e consistência (BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004; SHIH *et al.*, 2006; QING *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2004; BYUNG-WAN *et al.*, 2007; LIN *et al.*, 2008; COLLEPARDI *et al.*, 2002 e COLLEPARDI *et al.*, 2005).

3.3.3 Utilização de nanossílica coloidal em materiais cimentícios

Os sistemas coloidais são formados por partículas muito pequenas dispersas em uma solução e distribuídos como uma fase separada, a fase da dispersão.

Utiliza-se o termo sílica coloidal para uma suspensão de aglomerados amorfos de partículas de dióxido de silício, com tamanho entre 1 e 1000 nm e tipicamente na forma esférica, dispersa em fase líquida (geralmente água ou álcoois). Uma dispersão estável de partículas coloidais nesse caso significa que as partículas sólidas não se aglomeram e não sofrem sedimentação a uma taxa significativa (BERGNA e ROBERTS, 2006). Esta suspensão apresenta geralmente concentração de sólidos entre 5 e 40 %, densidade entre 1,3 e 2,3 g.cm⁻³ e pH entre 7 e 10,5. As cores das suspensões variam de transparente a branca, dependendo do tamanho e do teor das partículas. Comercialmente, as sílicas coloidais podem ser encontradas na forma de sol ou de pós e tamanho de partícula inferior a 100 nm. Muitas são as aplicações para a sílica coloidal, destacando-se uso desta para fabricação de moldes para peças em indústrias e de agentes abrasivos, no processamento de papel, auxiliar em formulações de surfactantes e em formulações para concreto de construção civil.

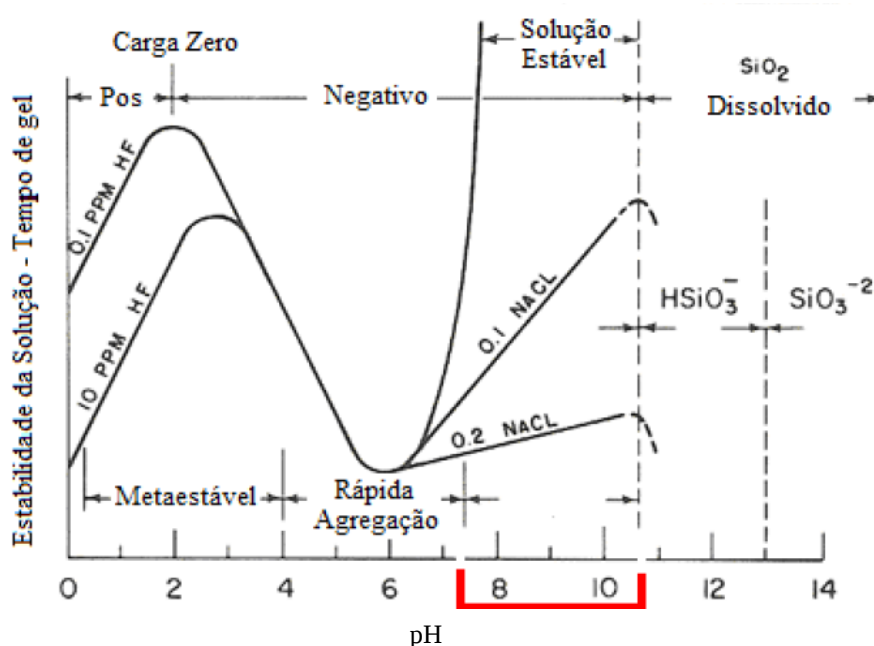
Na superfície da partícula de sílica, encontram-se hidroxilas (Figura 4) que lhe conferem polaridade acentuada e fazem com que seja possível estabelecer ligações de hidrogênio entre esta carga e o polímero. Além disso, é possível encontrar na superfície da sílica os grupos silanóis (Si-OH) e grupos siloxanos (Si-O-Si). Essa característica é

responsável pela elevada capacidade de adsorção de espécies aquosas, tais como materiais iônicos ou de natureza orgânica (FUKUSHI & SATO, 2008). Portanto, o comportamento da sílica será influenciado, principalmente, pelas reações químicas da interface e vão depender da concentração, distribuição e tipo de grupos hidroxilas e presença de pontes de siloxanos (BERGNA e ROBERTS, 2006).

O contato da sílica com água causa a hidrólise de espécies da superfície em diferentes etapas: (a) crescimento de grupos silanol na superfície Si-OH; (b) ocorrência da hidrólise e formação de $=\text{Si}(\text{OH})_2$; (c) formação continuada de grupos silanóis; (d) hidrólise adicional da superfície e formação de $\text{Si}(\text{OH})_4$ (PAPIRER, 2000). A hidrólise da superfície, seguida pela dissolução ocorrerá até o momento em que for alcançado o equilíbrio da fase sólida na solução.

O pH da suspensão é aspecto extremamente relevante para a estabilização da nanossílica coloidal. Abaixo de pH 7 as partículas de nanossílica coloidal encontram-se agregadas, formando gel. Na faixa de pH entre 7,5 e 10,5 as partículas encontram-se em suspensão. As hidroxilas do meio básico abstraem os hidrogênios do grupo silanol (Si-OH), formando água. Sendo assim, a superfície da nanocarga apresenta grupos $-\text{Si-O}^-$ com carga negativa, que evitam a aglomeração e precipitação das nanopartículas. Normalmente às suspensões são adicionados sais ou óxidos (comumente NaO) para estabilização eletrostática desta carga. Em meio alcalino, acima de pH 10,5, o dióxido de silício apresenta-se dissociado na forma de ânions HSiO_3^- e SiO_3^{2-} . O gráfico mostrado na Figura 5 mostra a variação que ocorre no sistema sílica coloidal/água em relação ao pH e concentração de soluções salinas.

Figura 4. Estabilidade do sistema sílica coloidal/água em relação ao pH e concentração de soluções salinas.



Fonte: Anton (2009).

Os parâmetros do processo de formação da nanossílica têm influências sobre o tamanho médio de partículas de sílica coloidal formada. A formação de sóis de sílica gel e pó são obtidos a partir da polimerização dos monômeros de condensação seguida por agregação ou aglutinação e secagem. O crescimento das partículas coloidais ocorre mesmo na ausência de sais. Em soluções de ácido ou na presença de floculação das partículas de sóis de sílica coloidal formam géis por agregação em redes tridimensionais.

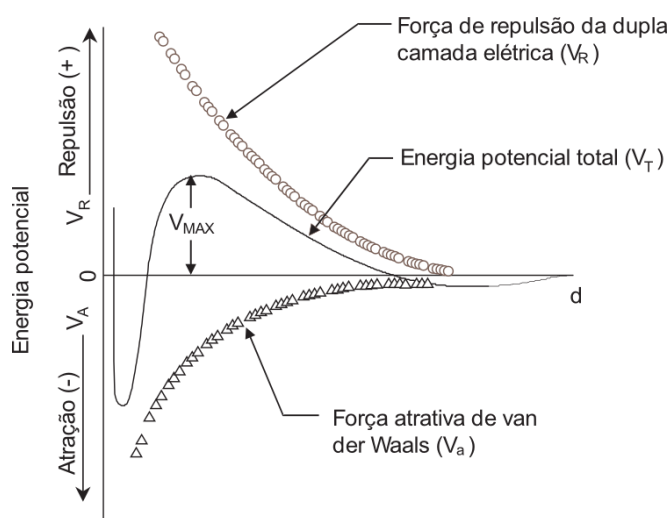
A dispersão inadequada de partículas (formação de aglomerados) pode reduzir a capacidade de a nanossílica atuar como preenchimento dos nanoporos da matriz cimentícia, deixando de atuar também como núcleo para formação de um CSH adicional durante a cura do material. Além disso, os aglomerados formados equivalem a partículas vazias que originam poros na microestrutura, prejudicando o desempenho mecânico do produto gerado.

3.3.3.1 Repulsão eletrostática, estérica e eletroestérica

As forças atuantes entre as partículas dos materiais cimentícios compreendem as forças de Van der Waals (forças de atração) e as forças de repulsão são as forças eletrostáticas. Sendo esta última, geradas pela carga elétrica presente na superfície das partículas. No caso da adição de um aditivo aos materiais, as forças de repulsão eletrostáticas são aumentadas e, com isso, forças de repulsão estéricas são geradas, realçando o aumento de

densidade local causado pela sobreposição de camadas de aditivo adsorvido. Dessa maneira, a força atuante resultante entre as partículas dos materiais cimentícios em coexistência com um aditivo é representada pela somatória de todas as forças presentes, que são as forças de atração de Van der Waals e das forças de repulsão eletrostática e estérica. Além disso, a força atuante entre as partículas de cimento depende da distância entre elas, que por sua vez está relacionada com a energia de interação entre as partículas, demonstrado na Figura 5.

Figura 5. Energia potencial (V) de interação partícula-partícula em função da distância (d) de separação entre duas partículas coloidais.



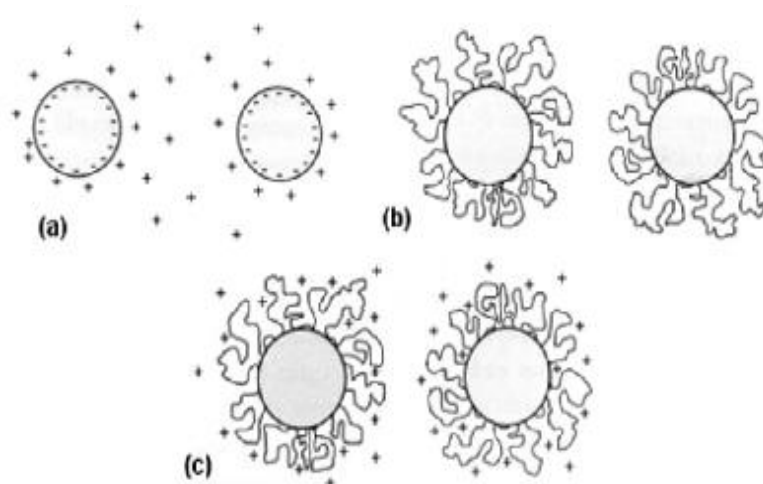
Fonte: Jafelicci Junior & Varanda (1999).

Assim, vários tipos de forças coexistem em uma suspensão à base de cimento. Existem forças de origem coloidal que surgem a partir das interações mútuas entre as partículas e que são influenciadas pela polarização da água. Quando forças de atração são dominantes entre as partículas, o conjunto resulta na atração e as partículas tendem a aglomerar; porém, na presença de aditivos superplastificantes, o conjunto resulta na repulsão e as partículas permanecem separadas. Com relação a isto, as adições minerais podem influenciar as forças eletrostáticas dependendo de sua origem mineralógica e do estado das cargas da superfície de suas partículas. Como as forças coloidais também dependem da distância média entre as partículas vizinhas, a interposição de grãos desses materiais mais finos entre as partículas de cimento pode interferir na atração eletrostática e, conseqüentemente, na estrutura dos aglomerados. Igualmente, substituindo o cimento por um material com área específica diferente, muda-se a área superficial molhável e a quantidade de água adsorvida.

Também são verificadas forças viscosas que são proporcionais à diferença de velocidade de deslocamento entre as partículas de cimento e a água circundante, e entre um

agregado e a pasta de cimento que o envolve. Como os materiais à base de cimento estão dentro da faixa de suspensões densas, as partículas têm que se afastar, especialmente quando aglomerados são formados. A estabilização estérica é uma consequência da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa que são adsorvidas por partículas dispersas em uma solução. O termo estabilização eletroestérica é usado para descrever o mecanismo de dispersão imposto pelos aditivos superplastificantes. Esse mecanismo é uma combinação dos efeitos eletrostático e estérico que atuam em conjunto para a dispersão das partículas sólidas. A estabilização eletroestérica é conseguida pela fixação de polímeros (estérica) sobre a superfície das partículas e também pela repulsão significativa entre as duplas camadas elétricas (eletrostática) (RAHAMAN, 1995). Ocorre através da combinação da repulsão eletrostática da dupla camada elétrica com a repulsão estérica, onde a variação e a magnitude de cada contribuição dependem de diversos parâmetros, tais como a quantidade de aditivo adsorvido, o grau de dissociação do polieletrólito, a densidade do conjunto de cargas na superfície e a força iônica. As forças de repulsão eletrostática são determinadas medindo-se o potencial zeta de uma suspensão diluída de cimento, enquanto as forças de repulsão estérica são calculadas subtraindo-se a força de repulsão eletrostática da força atuante entre as superfícies das partículas de cimento. A Figura 6 ilustra os diferentes tipos de mecanismos de estabilização de suspensões.

Figura 6. Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: (a) estabilização eletrostática, (b) estabilização estérica e (c) estabilização eletroestérica.



Fonte: Oliveira (2000).

Para um sistema reativo, como os sistemas cimentícios, a química da superfície da fase sólida e a composição do eletrólito mudam com o tempo, criando uma situação bastante

complexa: à medida que reação de hidratação ocorre, a quantidade de água livre diminui e, com isso, a distância entre as superfícies de hidratação das partículas de cimento vizinhas (hidratos); como o volume interpartículas se torna menor, a concentração de moléculas de superplastificante confinadas nesse volume pode criar um efeito substancial de pressão osmótica, que tende a expelir as moléculas de superplastificante do volume confinado entre as partículas, ou a criar um escoamento de água para diluir as moléculas de polímero naquela região; o primeiro caso resulta na indução da atração entre as partículas enquanto o segundo induz à repulsão adicional partícula-partícula.

3.4 PROPRIEDADES DAS PASTAS DE CIMENTO

3.4.1 Resistência à compressão

A escolha de um material construtivo qualquer para uma aplicação específica depende de sua capacidade de suportar a força aplicada. A alteração que resulta da carga aplicada é chamada de deformação, definida pela mudança de comprimento por unidade de comprimento, sendo a carga chamada de tensão (força por unidade de área) (MEHTA e MONTEIRO, 2008). A resistência mecânica à compressão é a principal propriedade dos materiais de construção estruturais. Sendo esta propriedade considerada como principal parâmetro, ou o mais objetivo, isoladamente, para se avaliar a qualidade do concreto na estrutura. Para Mehta e Monteiro (2008), a resistência do concreto é a propriedade mais valorizada por projetistas e engenheiros de controle de qualidade. Segundo Bauer (1991), utiliza-se a resistência à compressão simples para medir a qualidade do material.

A resistência de um material é definida como a capacidade de este resistir à tensão sem ruptura. Isaia (2007) define resistência como a tensão última aplicada ao elemento que provoca a desagregação do material que o compõe, ou ainda, como a capacidade do material de suportar ações aplicadas sem que ele entre em colapso.

A ruptura é algumas vezes identificada com o aparecimento de fissuras. De qualquer modo, deve ser lembrado que os materiais de construção cimentícios como, por exemplo, o concreto, contém microfissuras antes mesmo de serem submetidos a tensões externas. Portanto, nestes materiais, a resistência é relacionada com a tensão requerida para causar a fratura e é sinônimo do grau de ruptura no qual a tensão aplicada alcança seu valor máximo.

No ensaio de tração, a fratura do corpo-de-prova normalmente significa ruptura. Na compressão, o corpo-de-prova é considerado rompido mesmo quando não há sinal de fratura

externa visível, porém a fissuração interna é muito avançada, tal que o corpo-de-prova é incapaz de suportar uma carga maior sem fraturar-se. No processo de produção de materiais cimentícios, desde a consideração da variabilidade das características dos seus componentes, passando pelas etapas de mistura, transporte, lançamento, adensamento e, por fim, a cura, introduz uma série de variáveis de difícil quantificação, abordadas por Peterson (1968) que levam a se considerar esta resistência “*in situ*” admitida como real, como inferior a dos corpos-de-prova supracitados, moldados e curados sob condições ideais.

Nos sólidos existe uma relação fundamental inversa entre porosidade (fração de volume de vazios) e resistência. Consequentemente, a porosidade de cada componente ou fase da estrutura de um material cimentício pode se tornar um fator limitante da resistência. Embora o fator água/cimento seja o mais importante na determinação da porosidade da matriz cimentícia e da zona de transição entre a matriz e os agregados e, consequentemente, da resistência do concreto, fatores como adensamento, condições de cura (grau de hidratação do cimento), dimensões e mineralogia do agregado, aditivos, geometria e condições de umidade do corpo de prova, tipo de tensão, e velocidade de carregamento podem também ter um efeito importante sobre a resistência. Sendo assim, torna-se conveniente o estudo das pastas de cimento, visando mensurar a resistência à compressão desta fase isoladamente e, em seguida, o seu comportamento quando as outras fases estiverem presentes para obtenção de materiais estruturais mais complexos como, por exemplo, o concreto.

É preciso destacar que a resistência à compressão não depende somente do tipo de sollicitação, mas também de como a combinação de vários fatores afeta a porosidade da matriz cimentícia. Entre estes fatores encontram-se as propriedades e proporções dos materiais que compõem a formulação da pasta, o grau de adensamento e as condições de cura.

3.4.2 Tempo de pega

O fenômeno da pega do cimento compreende a evolução das propriedades mecânicas da pasta no início do processo de endurecimento. É um fenômeno artificialmente definido como o momento em que a pasta adquire certa consistência que a torna imprópria a um trabalho. Tal conceituação se estende, evidentemente, tanto à argamassa quanto aos concretos nos quais a pasta de cimento está presente e com missão aglutinadora dos agregados.

No processo de hidratação, os grãos de cimento que inicialmente se encontram em suspensão vão-se aglutinando paulatinamente uns aos outros, por efeito de floculação, conduzindo à construção de um esqueleto sólido, finalmente responsável pela estabilidade da

estrutura geral. O prosseguimento da hidratação em subseqüentes idades conduz ao endurecimento responsável pela aquisição permanente de qualidades mecânicas, características do produto acabado. A pega e o endurecimento são dois aspectos do mesmo processo de hidratação do cimento, vistos em períodos diferentes – a pega na primeira fase do processo e o endurecimento na segunda e última fase do mesmo. A partir de certo tempo após a mistura, quando o processo de pega alcança determinado estágio, a pasta não é mais trabalhável, não admite operação de remistura. Tal período de tempo constitui o prazo disponível para as operações de manuseio das argamassas e concretos, após o qual esses materiais devem permanecer em repouso, em sua posição definitiva, para permitir o desenvolvimento do endurecimento (NEVILLE, 1997).

A caracterização da pega dos cimentos é feita pela determinação de dois tempos distintos – o tempo de início e o tempo de fim de pega. Os ensaios são feitos com pasta de consistência normal e, geralmente, com o aparelho de Vicat. Nesse aparelho mede-se, em última análise, a resistência à penetração de uma agulha na pasta de cimento. A medida da evolução do valor do atrito interno da pasta de cimento mostra claramente pontos de estreita correlação com os ensaios de penetração de agulha, confirmando, pelo crescimento rápido desse valor no intervalo entre o tempo de início e o fim de pega, a ocorrência de uma aglomeração de marcantes características mecânicas no interior da massa durante essa fase do processo de hidratação.

Embora, seja um fenômeno definido de forma artificial, ele corresponde a uma realidade física caracterizada por pontos importantes no desenvolvimento do processo de endurecimento de aglomerante nos seus primeiros tempos de vida. A ocorrência da pega do cimento deve ser regulada tendo-se em vista os tipos de aplicação do material. Portanto, as operações de manuseio do material, mistura, transporte, lançamento e adensamento devem ser executadas antes do início da pega. Há casos, entretanto, em que, dependendo da situação onde o cimento será utilizado, o processo de construção exige que o tempo de pega deva ser diminuído ou aumentado.

Nas aplicações em que se deseja uma pega rápida, como, por exemplo, nas obturações de vazamentos, são empregados aditivos ao cimento, conhecidos com o nome de aceleradores de pega. Contrariamente, em outros processos tecnológicos, ressalta-se a conveniência de um tempo de pega mais longo, como, por exemplo, nas operações de injeção de pastas e argamassas, quando então se empregam aditivos denominados retardadores. Alguns cimentos oferecem, raramente, o fenômeno da falsa pega, que tem as características da pega ordinária, ocorrendo em período mais curto e não correspondendo, entretanto, à evolução já descrita

para o fenômeno. Trata-se de uma anomalia, geralmente atribuída ao comportamento do gesso adicionado ao cimento, no processo de manufatura, e que pode ser corrigida por destruição do incipiente esqueleto sólido em formação, mediante ação enérgica de mistura ou remistura.

3.4.3 Viscosidade

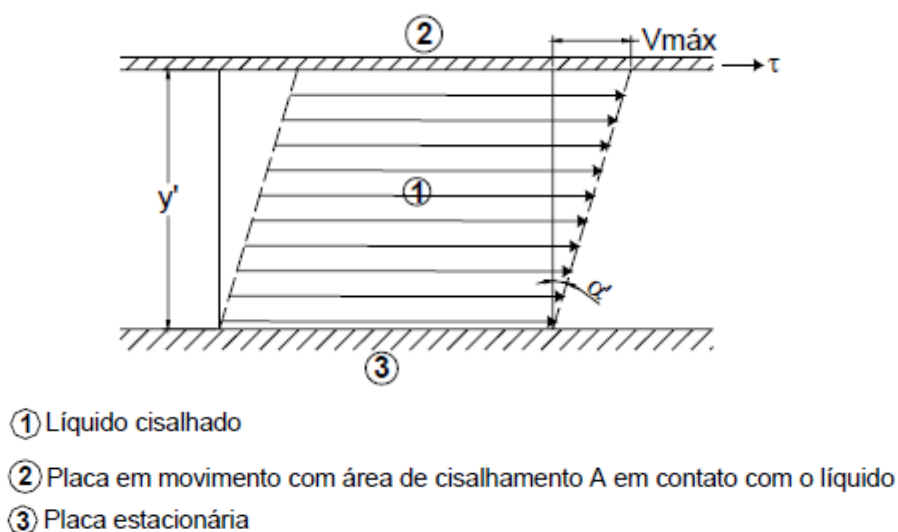
A viscosidade é a propriedade dos fluidos que corresponde ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor será a velocidade em que o fluido se movimenta. É a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento, a uma dada temperatura. A viscosidade desempenha nos fluidos o mesmo papel que o atrito desempenha nos sólidos. Ela determina resistência ao movimento de cada camada do fluido. Nos líquidos, a viscosidade provém do atrito interno entre as moléculas, ou seja, das forças de coesão entre as moléculas relativamente juntas. Com outras palavras, viscosidade é a medida do movimento das moléculas (FOX, 1998). Define-se pela lei de Newton da viscosidade:

$$\tau = \mu \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1)$$

onde a constante μ é o coeficiente de viscosidade e $\frac{\partial u}{\partial y}$ é taxa de variação espacial de velocidade. Considerando duas placas paralelas de área “A”, uma estacionária e outra em movimento, e entre elas um fluido, a relação diretamente proporcional entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento para manter a placa móvel com velocidade constante é definida como viscosidade.

A Figura 7 esquematiza a deformação do fluido (SCHRAMM , 2006), segundo o modelo de placas paralelas.

Figura 7. Deformação de um fluido.



Fonte: Schramm (2006).

O possível aumento da viscosidade pode representar uma diminuição da trabalhabilidade, prejudicando o manuseio do cimento no estado fresco. A pasta de cimento é a responsável pela fluidez e a coesão do concreto, fazendo com que a trabalhabilidade e outras propriedades reológicas do concreto se tornem dependentes das características da pasta.

Existem dois tipos de viscosidade: viscosidade dinâmica e viscosidade cinemática. A viscosidade dinâmica (μ) é dada em termos de força requerida para mover uma unidade de área a uma unidade de distância. Já a viscosidade cinemática (ν) é a viscosidade dinâmica dividida pela densidade do fluido (ρ):

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2)$$

A unidade da viscosidade cinemática, ν é m^2/s . Pode, ainda, ser expressa em Stokes (St), sendo um Stokes igual a $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ou centistokes.

3.4.4 Métodos para medição de viscosidade

A viscosidade é medida através de aparelhos chamados viscosímetros, os quais podem ser classificados em dois grupos: primário e secundário. No grupo primário estão os instrumentos que realizam medidas diretas da tensão e da taxa de deformação do fluido. Entre eles há o de disco, o de cone-disco e o de cilindro rotativo, todos eles visando a reprodução do escoamento do fluido entre placas planas paralelas. Os viscosímetros do grupo secundário inferem a razão entre a tensão aplicada e a taxa de deformação por meios indiretos, isto é, sem medir a tensão e deformação diretamente. Nesta categoria está o viscosímetro capilar, no qual

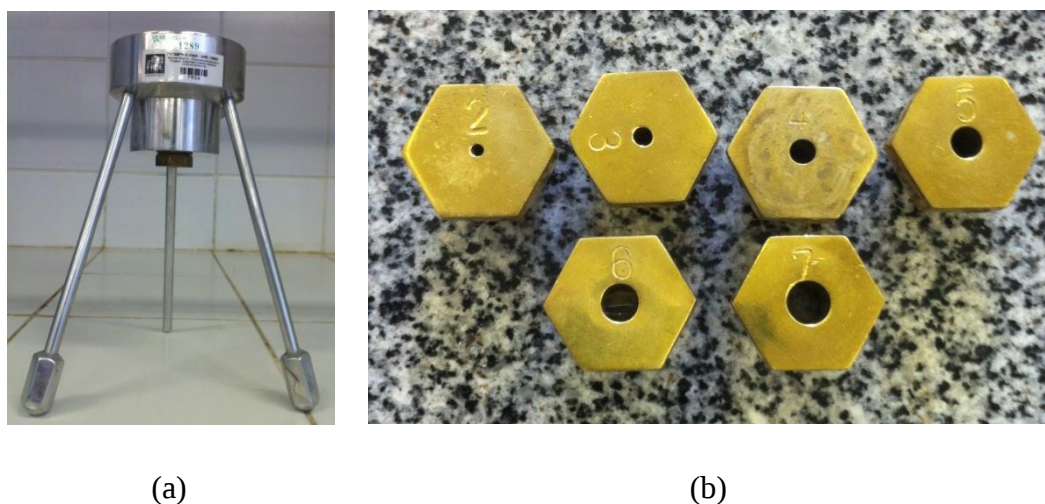
a viscosidade é obtida por meio da medida do gradiente de pressão de um escoamento laminar em um tubo, o viscosímetro de Stokes, onde ela é determinada através de medições do tempo de queda livre de uma esfera através de um fluido estacionário e o viscosímetro Copo de Ford, onde a viscosidade cinemática é determinada em função do tempo que o fluido leva para escoar através de um orifício de um recipiente padronizado.

Devido à simplicidade do método, o método Copo de Ford é bastante difundido e utilizado.

3.4.4.1 Viscosímetro Copo de Ford

O viscosímetro de copo Ford fornece de forma simples e rápida a viscosidade de fluidos com propriedades relacionadas aos fluidos newtonianos através da medição do tempo de escoamento do fluido através de um orifício previamente determinado. É composto por um copo de alumínio, usinado com excelente polimento, um tripé para o apoio com regulagem de nível e um conjunto de orifícios intercambiáveis em latão para escoamento do fluido que se deseja determinar a viscosidade (GEHAKA, 2005). Os orifícios são numerados de 2 a 8 e são selecionados de acordo com o tipo de fluido que se deseja medir a viscosidade (Figura 8).

Figura 8. Viscosímetro Copo de Ford (a) e diferentes tamanhos de orifícios (b).



Fonte: Foto do autor (2013).

Segundo informações do fabricante do equipamento utilizado neste trabalho, os orifícios de número 2, 3 e 4 são utilizados para medir líquidos de baixa viscosidade, na faixa de 20 a 310 centistokes. Enquanto os orifícios de número 5, 6, 7 e 8 são usados para líquidos de viscosidade superior a 310 centistokes. O tempo de escoamento do fluido também é

considerado na hora da escolha do número do orifício para a realização deste ensaio. Para relacionar o tempo de escoamento com a viscosidade utilizam-se equações pré-estabelecidas e informadas pelos fabricantes dos equipamentos.

3.4.5 Propriedades reológicas dos materiais cimentícios

O comportamento reológico inadequado ou imprevisto pode comprometer seriamente o processo de cimentação, implicando em falhas que afetam substancialmente o desempenho da pasta no estado endurecido.

As características reológicas da pasta de cimento no estado fresco podem ser influenciadas por diversos fatores, dentre eles podemos destacar a relação água/cimento, a idade da pasta, as características do cimento (finura, área superficial, composição e processo de fabricação), a natureza das adições químicas e minerais incorporados à mistura e o procedimento de mistura empregado na sua produção. Existem vários dispositivos para caracterizar os materiais quanto às suas propriedades reológicas no seu estado fresco. Para isso utilizam-se métodos arbitrários e empíricos numa tentativa de simular situações reais.

Pastas de cimento são suspensões coloidais nas quais as interações entre partículas podem conduzir à formação de várias microestruturas (JARNY *et al.*, 2005). Dependendo de como tais estruturas respondem a tensão de cisalhamento ou taxa de deformação, observa-se diferentes tipos de comportamento macroscópico do fluxo (BIRD *et al.*, 1982; COUSSOT *et al.*, 1999).

É conhecido ainda que se a concentração de partículas dispersas aumenta, então, a viscosidade plástica também aumenta. Enquanto isso, o limite de escoamento aumenta quando as forças interpartículas aumentam, isto é, quando aumenta o potencial iônico do meio, causando um consequente aumento das forças eletroestáticas de interação entre as partículas dispersas (MACHADO, 2002).

Para Banfill (2003) nos materiais à base de cimento, as interações entre partículas dependem de suas formas, distribuição de tamanhos, concentração, propriedades de superfície e composição do líquido. O aumento gradual dos parâmetros reológicos (viscosidade plástica e tensão de escoamento) podem ser associados com: (a) formação tridimensional das estruturas; (b) redução da água no sistema; (c) formação dos produtos hidratados e (d) adição das partículas das ultra-finas. De acordo com Papo & Piani (2004) o comportamento reológico das pastas de cimento no estado fresco é complexo, e depende de vários fatores de natureza distinta, tais como: (a) fatores físicos (relação de a/c, a forma e o tamanho das

partículas do cimento, etc.); (b) fatores químicos e mineralógicos (composição de cimento e suas modificações estruturais devido a processos de hidratação, etc.); (c) condições de mistura (taxa e o tipo de misturador, etc.); (d) condições de medida (instrumentos, procedimentos experimentais, etc.); (e) presença de adições e aditivos.

Para Gambhir (2004) a viscosidade da matriz contribui para a facilidade da movimentação e arranjo dos agregados. Além disso, quando a resistência da ligação entre partículas é excedida pela tensão aplicada ocorre a diminuição gradual da viscosidade.

Os materiais adicionados na forma de particulados finos apresentam forte tendência a formar aglomerações quando em contato com a água. Essas aglomerações são indesejáveis no caso do cimento, uma vez que afetam o comportamento reológico no estado fresco. O aumento sucessivo do teor de superplastificante causa a diminuição da viscosidade plástica e da tensão de escoamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram elaboradas pastas de cimento com diferentes formulações utilizando o cimento Portland CP V ARI, do fabricante Mizu, conforme as especificações físicas (Tabela 5) e químicas (Tabela 6), a seguir:

Tabela 5. Propriedades físicas do cimento CPV ARI.

Propriedades físicas	Valores
Finura malha nº 200 (%)	0,3
Massa Específica (g/cm ³)	3,11
Massa Unitária (g/cm ³)	1.33
Área Esp. (Blaine) (cm ² /g)	= > 4000

Fonte: Cimento Mizu.

Tabela 6. Propriedades químicas do cimento CPV ARI.

Propriedades químicas	Valores (%)
Perda ao fogo	= < 4,0
Dióxido de Silício – SiO ₂	< 20,0
Óxido de Alumínio – Al ₂ O ₃	< 4,0
Óxido de Ferro – Fe ₂ O ₃	< 3,0
Óxido de Cálcio – CaO	61,00
Óxido de Magnésio – MgO	< 3,0
Anidrido Sulfúrico – SO ₃	< 3,0
Anidrido Carbônico – CO ₂	< 2,0
Óxido de Cálcio Livre – CaO Livre	< 3,0
Resíduo Insolúvel	≤ 1,0

Fonte: Cimento Mizu.

Na formulação das pastas, foram utilizadas dois tipos de nanossílica: a nanossílica em pó (NSP) e a nanossílica coloidal (NSC), ambas fornecidas pela Sigma Aldrich. A solução

coloidal, fornecida pelo fabricante, era formada por uma concentração de 30% de nanossílica e 70% de água.

As características físicas e químicas das nanossílicas em pó e coloidal utilizadas foram fornecidas pelo fabricante são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Características físicas e químicas das nanossílicas em pó e coloidal.

Características físicas e químicas	Unidade	NSP	NSC
Densidade relativa (à 25°C)	g/cm ³	2,20 - 2,60	1,22
Tamanho das partículas	nm	10 - 20	Não informado pelo fabricante
Área superficial	m ² /g	Não informado pelo fabricante	320 - 400
pH	-	-	10,0
Peso molecular	g/mol	60,08	60,08

Fonte: Sigma-Aldrich

Na mistura da pasta foi utilizado o superplastificante (SP) Glenium 51, fornecido pela BASF, cujas características físicas e químicas estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8. Características físicas e químicas do superplastificante.

Características físicas e químicas	Unidade	Resultado
Densidade relativa	g/cm ³	1,067 – 1,107
Viscosidade	cps	<150
pH	-	5,0 – 7,0

Fonte: Basf

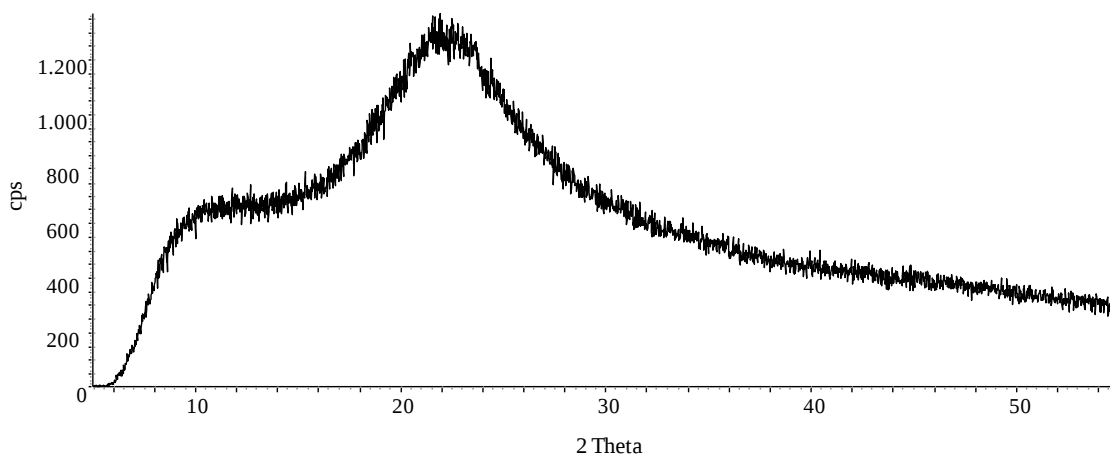
A água utilizada na formulação das pastas foi obtida na rede pública de abastecimento, da cidade de João Pessoa – PB.

4.1.1 Caracterização das matérias-primas

As nanossílicas utilizadas neste trabalho (NSP e NSC) foram caracterizadas através de ensaios de difração de Raios- X (DRX). Para obtenção do pó necessário para sua caracterização por raios-X, a nanossílica coloidal foi previamente secada em estufa em 100°C por 5 horas.

Através do difratograma apresentado na Figura 9, em forma de halo, é possível observar que a nanossílica coloidal utilizada neste trabalho é predominantemente amorfa. A nanossílica em pó apresentou difratograma semelhante. Ou seja, na forma de halo. A natureza amorfa das nanossílicas a tornam potencialmente pozolânicas no processo de hidratação do cimento.

Figura 9. DRX da nanossílica coloidal.



Fonte: Gráfico do autor, 2013.

4.2 MÉTODOS

A metodologia empregada neste trabalho envolveu as seguintes etapas:

- Formulação das pastas;
- Caracterização reológica da pasta no estado fresco;
- Moldagem dos corpos de prova para ensaios de compressão e ataque ácido;
- Ensaios de resistência à compressão;
- Análise micro estrutural da pasta no estado endurecido;
- Análise química da pasta no estado endurecido através das análises de DRX, ataque ácido e análise termogravimétrica (TGA);
- Análise da porosidade das amostras.

4.2.1 Formulação das pastas de cimento

A relação água:cimento de todas as formulações das pastas de cimento utilizadas neste trabalho foi de 0,3. Esta relação água:cimento de 0,3, considerada baixa, foi escolhida com o objetivo de evitar que um eventual excesso de água pudesse causar uma diminuição na resistência à compressão do cimento e, com isso, possivelmente prejudicar a interpretação dos resultados finais desta propriedade neste trabalho. As nanossílicas em pó e coloidal foram incorporadas às pastas de cimento nas porcentagens de 0,25%, 0,50% e 1% em relação à massa de cimento. Devido à limitação da quantidade de nanossílica disponível, buscou-se avaliar a incorporação deste material em sucessivas proporções, limitadas em um 1,0%. Devido a esta limitação, não foi possível ampliar o percentual e a faixa de porcentagem a ser estudada neste trabalho.

Foram confeccionadas amostras com 7 (sete) tipos de formulações conforme descrito na Tabela 9.

Tabela 9. Formulações de pastas utilizadas.

Descrição	Nomenclatura
Pasta de referência	PR
Pasta com substituição de 0,25% da massa de cimento na mistura por NSP	NSP0,25
Pasta com substituição de 0,50% da massa de cimento na mistura por NSP	NSP0,50
Pasta com substituição de 1,00% da massa de cimento na mistura por NSP	NSP1,00
Pasta com substituição de 0,25% da massa de cimento na mistura por NSC	NSC0,25
Pasta com substituição de 0,50% da massa de cimento na mistura por NSC	NSC0,50
Pasta com substituição de 1,00% da massa de cimento na mistura por NSC	NSC1,00

Em todas as formulações foi utilizado o superplastificante adicionado à água de mistura. Para compensar a iminente perda de trabalhabilidade do cimento motivada pela baixa relação água:cimento e adição de nanopartículas, foi utilizado um superplastificante (SP) na formulação das pastas. Contudo, para evitar eventuais interferências do SP nos resultados de resistência à compressão, a quantidade de SP foi limitada à 1% em relação à massa total de aglomerante, uma vez que este a porcentagem máxima recomendada para cimentos de alto desempenho.

Quando utilizadas, as nanossílicas em pó ou coloidal, também foram misturadas à água de amassamento e misturadas manualmente. A água contendo o SP e as nanossílicas (quando utilizadas) foi adicionada ao cimento e, em seguida, realizada a mistura com auxílio da argamassadeira de eixo vertical. A mistura foi feita conforme descrito no método da norma NBR 13279 (2005), em dois estágios: o primeiro estágio de um minuto, e um segundo estágio de 2 minutos, ambos em velocidade alta. Entre um estágio e outro de mistura ocorreu um intervalo de 30 segundos onde, com auxílio de uma espátula, eventuais quantidades de cimento que ficaram presos na parede do misturados eram homogeneizadas com o restante da pasta de cimento.

4.2.2 Caracterização reológica das pastas no estado fresco

Algumas das possíveis alterações na pasta no seu estado fresco, com a incorporação da nanossílica em pó e coloidal, foram avaliadas através do tempo de pega e viscosidade

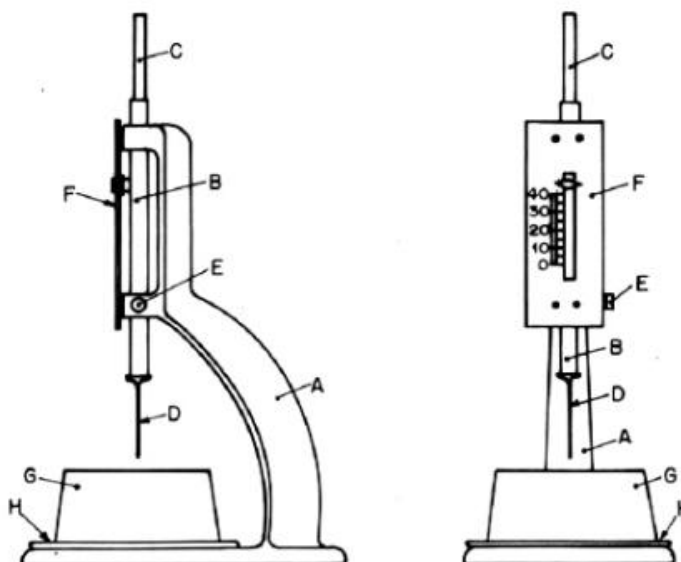
cinemática. A título de comparação, as mesmas propriedades foram avaliadas para a pasta de referência (sem as nanossílicas).

4.2.2.1 Ensaios para determinação do tempo de pega

O tempo de pega foi avaliado em aparelho de Vicat (Figura 10), conforme a norma ABNT NM 65 (2003).

Neste ensaio, a agulha inicial (conforme pode ser vista na Figura 10) ao ser liberada da sua posição inicial de ensaio, cai por ação da força da gravidade e penetra na pasta contida dentro do molde, estacionando a uma certa distância do fundo do aparelho. A amostra foi ensaiada periodicamente à penetração pela agulha de Vicat, determinando-se o tempo de início da pega, que é o tempo em que a agulha ao penetrar na pasta estaciona a uma distancia de 4,0 mm do fundo do molde. Após a determinação do tempo de pega inicial, o molde foi retirado e posicionado com a base voltado para cima. A agulha inicial foi substituída pela agulha final. Os ensaios são prosseguidos até a determinação do tempo de fim de pega, que é quando a agulha não penetra mais do que 0,5 mm na pasta.

Figura 10. Esquema do aparelho de Vicat 1. Base; 2. Placa de vidro; 3. Vicat molde; 4. Haste de ajuste; 5. Holder; 6. Parafuso de travamento; 7. Deslizamento da haste; 8. Escala graduada; 9. Ponteiro; 10. Anel fixo; 11. Fixa parafuso; 12. Ligação haste; 13. Agulha inicial; 14. Agulha Final.



Fonte: ABNT, 2003.

4.2.2.2 Ensaio para determinação da viscosidade cinemática

Para avaliação da viscosidade cinemática das pastas no estado fresco foi utilizado o método Copo de Ford (ASTM D1200, 2010). Além da pasta de referência, todas as formulações contendo nanossílica tiveram sua viscosidade aferida.

O método consiste em obstruir o orifício do copo com o dedo da mão e enche-lo completamente com a pasta. Após rasar a superfície do copo com auxílio de um vidro, desobstruiu-se o orifício e a partir daí aferiu-se o tempo para que a pasta esvaziasse o copo através do orifício. Para cada formulação de pasta foram realizadas três leituras consecutivas.

Neste trabalho, o orifício utilizado no Copo de Ford para passagem do fluxo da pasta foi selecionado através de ensaios feitos com a pasta de referência. Assim, foi selecionado o maior orifício disponível, que atendeu ao tempo de escoamento da pasta especificado pelo fabricante de um equipamento similar ao utilizado neste trabalho (GEHAKA, 2005), uma vez que o fabricante do equipamento onde foram realizados os ensaios não disponibiliza parâmetros para seleção do orifício. Os tempos de escoamento especificados pela Gehaka (2005) estão descritos na Tabela 10. Logo, após medir-se o tempo de escoamento da pasta de referência, foi selecionado o orifício de número 8 para realização de todos os ensaios.

Segundo a ASTM D1200 (2010), apenas os orifícios de número 2 a 5 possuem normatização onde é possível correlacionar o tempo de escoamento coma viscosidade cinemática. Para os demais orifícios (números 6, 7 e 8) os resultados são qualitativos, utilizados, portanto, apenas de forma comparativa. Sendo assim, os resultados obtidos serviram para determinar, de forma comparativa, o efeito da adição de nanossílica sobre a viscosidade cinemática das pastas de cimento utilizadas neste trabalho. O ensaio foi realizado em um laboratório climatizado, a uma temperatura de 23°C.

Tabela 10. Tempo de escoamento para escolha do orifício do Copo de Ford.

Número do orifício	Tempo de escoamento (segundos)	
	Mínimo	Máximo
2	26	120
3, 4, 5, 6, 7 e 8	20	120

Fonte: Gehaka, 2005.

4.2.3 Moldagem dos corpos-de-prova

A influência da nanossílica nas propriedades da pasta no estado endurecido foi avaliada através dos resultados dos ensaios de resistência à compressão.

Foram confeccionadas 3 (três) amostras por formulação para os ensaios de resistência à compressão, conforme a norma ASTM C109/ 109M (2012). Os corpos-de-prova foram moldados em moldes cúbicos de 5,0 x 5,0 x 5,0 cm e desmoldados 24 horas após a moldagem. Para evitar ou minimizar a incorporação de ar no interior da amostra, o preenchimento dos moldes foi feito vertendo-se a pasta de cimento em quatro camadas iguais. Após completar cada camada o molde recebeu 5 golpes (batidas) em cada uma das suas arestas, totalizando 20 golpes.

Com auxílio de um gabarito de altura, para limitar em 2,0 cm a altura de preenchimento dos moldes cúbicos citados acima, foram confeccionadas amostras prismáticas de 5,0 x 5,0 x 2,0 cm para realização dos ensaios de ataque ácido.

Todos os corpos-de-prova permaneceram em cura, imersos em água, durante 1, 7, 14 e 28 dias.

4.2.4 Ensaios de resistência à compressão

Após o tempo de cura de 1, 7, 14 e 28 dias as amostras foram submetidas aos ensaios de resistência à compressão, conforme o método descrito na ASTM C109/ 109M (2012).

Os ensaios foram executados no Laboratório de Ensaios de Materiais e Estruturas do Centro de Tecnologia da UFPB, em uma máquina universal da marca Pavitest, do fabricante Contenco. Este equipamento possui célula de carga de 100 ton.

4.2.5 Porosimetria

A densidade das amostras, após 28 dias de cura, foi aferida pelo método de Arquimedes. Para realização deste ensaio, pedaços com aproximadamente 10,0 g foram retiradas dos corpos-de-prova curados aos 28 dias.

As amostras foram secadas em estufa, a 60°C, durante 24 horas e em seguida foram pesadas (P_{seco}). Após pesagem foram submersas em água por mais 24 horas. Após este tempo, as amostras foram enxugadas com papel toalha e pesadas individualmente. Este peso foi chamado de peso saturado (P_{sat}). Após esta pesagem cada uma das amostras foi novamente

submersa em água e com auxílio de u sistema acoplado a uma balança tiveram seus pesos submersos (P_{sub}) aferidos.

Para o cálculo da densidade aparente foi em pregada a fórmula abaixo:

$$\eta = \frac{P_{sat} - P_{seco}}{P_{sat} - P_{sub}} \times 100\% \quad (3)$$

4.2.6 Caracterizações microestruturais das amostras no estado endurecido

4.2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após ensaios de desempenho, as superfícies de fratura de amostras dos corpos-de-prova ensaiados à resistência à compressão tiveram suas microestruturas observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no laboratório de Química Analítica, no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPE, em Recife – PE, a fim de analisar os efeitos microestruturais causados pela presença das nanossílicas nas amostras. A análise microestrutural foi complementada por análises químicas.

4.2.6.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX da amostra de referência, do cimento virgem e das amostras contendo a nanossílica em pó e coloidal, foram realizadas no laboratório de Química Analítica, no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPE, em Recife – PE. Já as amostras das nanossílica em pó e coloidal foram realizadas no laboratório de Engenharia de Materiais, no Centro de Tecnologia da UFPB, em João Pessoa - PB.

Os ensaios realizados na UFPE foram conduzidos no equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advance, enquanto que na UFPB o equipamento utilizado foi da mesma marca, porém o modelo foi o D2 Phaser. Em ambos os equipamentos os ensaios foram realizados em um intervalo de 2 teta de 5 a 55° e passo de 0,02°/ minuto.

As amostras da pasta endurecida utilizadas neste ensaio foram previamente trituradas manualmente até obter-se um pó. Não foi realizado peneiramento no pó obtido.

Para a amostra da NSP e também do cimento virgem não foi realizado nenhum preparo prévio, uma vez as amostras já possuíam a forma em pó.

A amostra da NSC foi obtida após secagem da água da solução em estufa, mantida a temperatura de 100°C por 5 horas. Após a secagem da água, a nanossílica ficou na forma de

cristais rígidos. Desta forma, foi necessário triturar os cristais, manualmente, até a obtenção de um pó. Não foi realizado peneiramento no pó obtido.

4.2.7 Análises químicas

Para avaliar os efeitos da presença e concentração das nanopartículas na consolidação da microestrutura da matriz cimentícia e avaliar os produtos de hidratação das diferentes formulações de pastas utilizadas neste trabalho, foram realizados ensaios de ataque ácido e TGA.

4.2.7.1 Perda de massa por ataque ácido

O método adotado neste trabalho foi descrito por Miranda (1995). Este método permite comparar, dentre as amostras utilizadas neste trabalho, com diferentes formulações, as que tiveram uma maior ou menor quantidade de Ca(OH)_2 , componente que prioritariamente é lixiviado com a solução ácida. Teoricamente, quanto maior a perda de massa, maior seria a quantidade de Ca(OH)_2 presente na amostra. A maior quantidade de Portlandita estaria, então, relacionada com uma menor atividade pozolânica promovida pelas nanossilicas, ou seja, menor seria a reação entre o Ca(OH)_2 e a nanossílica para formar uma parcela adicional de CSH, o que conferiria uma maior resistência mecânica à pasta de cimento endurecida.

O método consiste em pesar os corpos-de-prova e em seguida submergi-los em uma solução de HCl a 15%, a uma temperatura de 65°C, por 40 minutos. Após este tempo as amostras foram retiradas da solução, secadas com papel toalha e em seguidas pesadas novamente. A diferença entre o peso final e o peso inicial é a perda de massa da amostra, relacionado com a Portlandita lixiviada para o meio ácido.

O ensaio de ataque ácido foi realizado com as amostras com 28 dias de cura.

4.2.7.2 Análises Termogravimétricas - TGA

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, localizado no Laboratório de Solidificação Rápida, no Centro de Tecnologia da UFPB, em João Pessoa - PB.

O TGA foi realizado na amostra PR e nas amostras contendo NSP e NSC com 28 dias de cura.

A taxa de aquecimento utilizada em todos os ensaios foi de 10°C/ minuto.

De uma maneira geral, nos gráficos de TGA do cimento, é possível observar três faixas de temperatura onde ocorre a perda de massa. A primeira ocorre entre 30°C e 450°C e corresponde a decomposição do CSH, das fases aluminato e dos compostos de magnésio. A segunda faixa ocorre entre 450°C e 650°C é referente à decomposição da Portlandita e a terceira, entre 605°C e aproximadamente 1.000°C é referente à decomposição dos carbonatos.

A partir dos gráficos de TGA (em anexo), foram obtidas as perdas de massas estimadas para a Portlandita e para o carbonato de cálcio, conforme método descrito por Marsh e Day (1983). As perdas de massa da Portlandita e do carbonato de cálcio foram calculadas em função das suas respectivas massas moleculares. Como o cimento CPV ARI, utilizado neste trabalho, possui aproximadamente 5,0% de CaCO_3 , originalmente em sua formulação, em todas os resultados de perda de massa da Portlandita este percentual foi considerado nos cálculos. A perda de massa da Portlandita, resultante destes cálculos, foi chamada de CH equivalente.

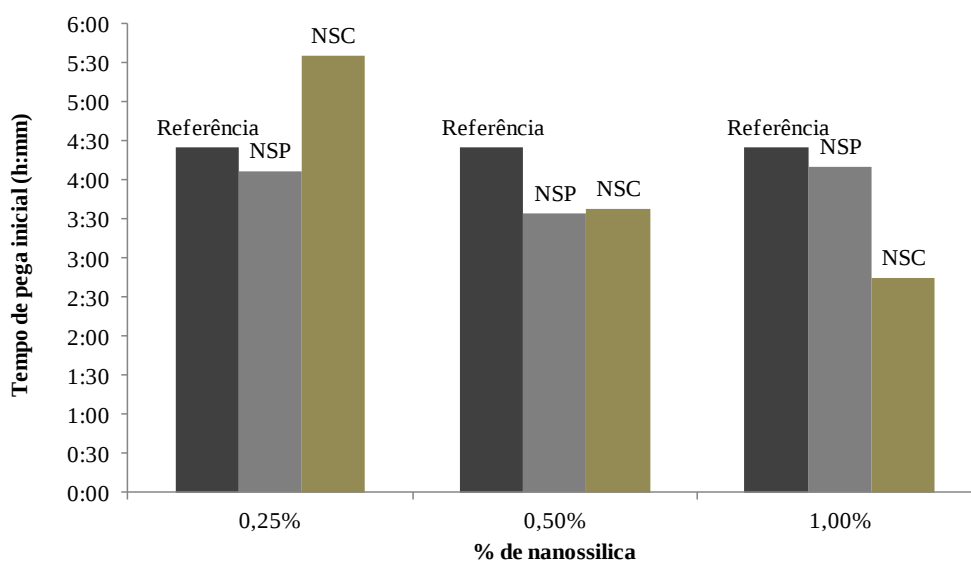
Nos cálculos da perda de massa de Portlandita, também houve o cuidado de realizar o desconto do peso das nanossílica correspondente a cada uma das formulações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PEGA

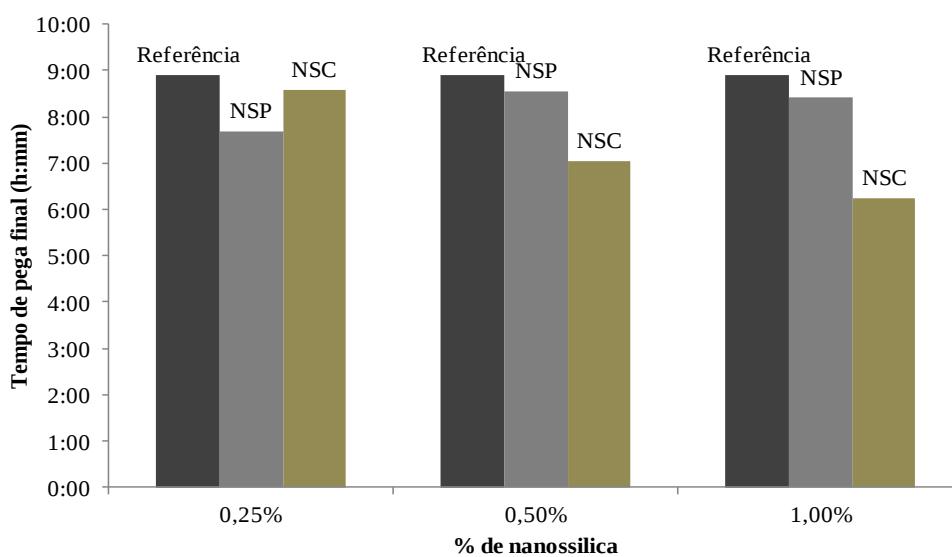
O objetivo desse ensaio foi avaliar a influência da adição das nanossílicas em pó (NSP) e coloidal (NSC) nos tempos iniciais de pega (Figura 11), e finais de pega (Figura 12).

Figura 11. Tempos de pega inicial para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência.



Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 12. Tempos de pega final para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência.



Fonte: Gráfico do autor (2013).

A análise dos tempos de pega das amostras indica efeitos importantes na cinética de hidratação do cimento Portland. Com exceção do tempo de início de pega observado para NSC0,25, a incorporação da nanossílica representou uma diminuição do tempo de pega inicial (Figura 11) e final (Figura 12) das pastas de cimento em comparação à pasta de referência. Para a NSP a redução média foi de 11% para o tempo de pega inicial e de 8% para o tempo de pega final. Já para a NSC a redução média foi de 10% para o tempo de pega inicial e de 18% para o tempo de pega final.

Os resultados estão de acordo com a literatura (KONTOLEONTOS *et al.*, 2012; LTIFI *et al.*, 2011; BJORNSTROM, 2004). Segundo Bjornstrom (2004), este fato pode ser atribuído ao fato de que a presença de nanopartículas possa promover um aumento no contato das fases anidras do clínquer (que compõem o cimento Portland) com as moléculas de água, resultando num aumento da taxa em que estes processos acontecem. Este efeito sugere que nanossílicas podem ser utilizadas como aceleradores de pega.

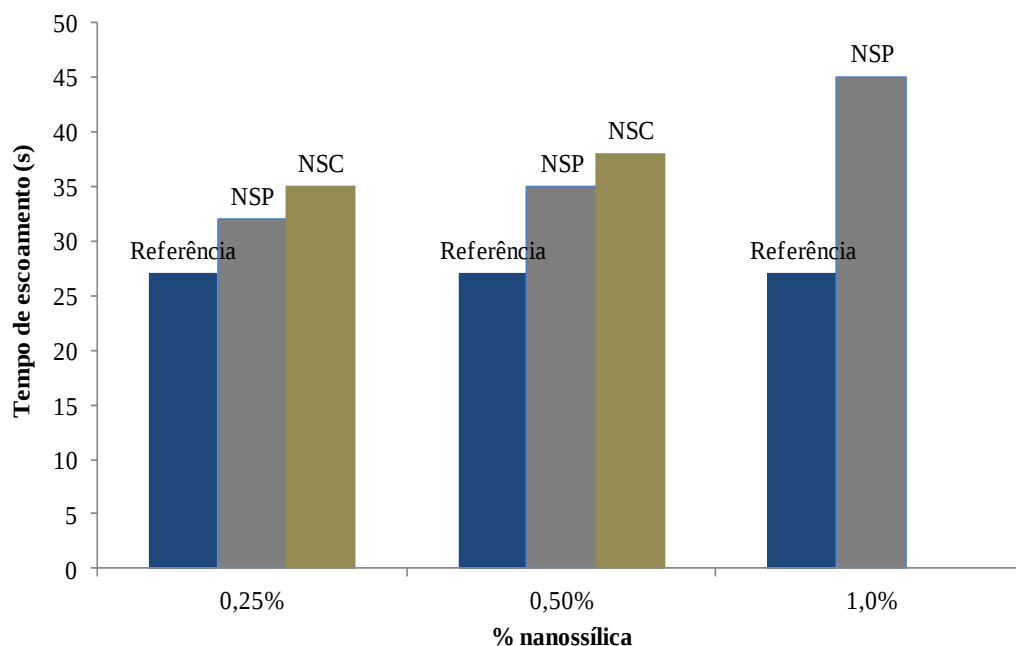
Os tempos de pega inicial e final diminuíram com o aumento da NSC. Este comportamento linear não foi observado para a NSP. Kontoleontos *et al.* (2012) observaram comportamento semelhante com o tempo de pega utilizando a nanossílica coloidal e cimento ultrafino. Observaram ainda que pequenas quantidades (abaixo de 4%) de nanossílica não afetam consideravelmente os tempos de pega.

Ltifi *et al.* (2011) também observaram uma diminuição nos tempos de pega quando houve aumento da quantidade de nanossílica coloidal utilizada. Os autores afirmaram que a diminuição do tempo de pega final foi atribuída a uma antecipação do período de dormência do cimento, devido à aceleração das reações de hidratação.

5.2 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Os resultados de viscosidade cinemática em função das porcentagens de nanossílicas NSP e NSC, comparativamente à pasta de referência são mostrados na figura 13.

Figura 13. Viscosidades cinemáticas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência (0%).



Fonte: Gráfico do autor (2013).

Em geral, a adição de NSP e NSC influenciou os resultados de viscosidade cinemática. Analisando-se o perfil do gráfico fica evidente que houve aumento da viscosidade cinemática com o aumento da adição de nanossílica. Neste ensaio, a NSC1,00 alcançou uma viscosidade suficientemente alta na qual não foi possível realizar o ensaio, uma vez que a pasta não possuía fluidez necessária para passar através do orifício do Copo de Ford.

Kontoleontos *et al.*, (2012) explicam que a consistência do cimento depende do seu tipo e da sua finura. Como a nanossílica é mais fina do que o cimento, a superfície específica aumenta à medida que aumenta o conteúdo nanossílica. E sabe-se que quando a finura aumenta, aumenta-se também a área de superfície de contato com a água e assim acelera a reação de hidratação, uma vez que esta reação ocorre na interface com a água.

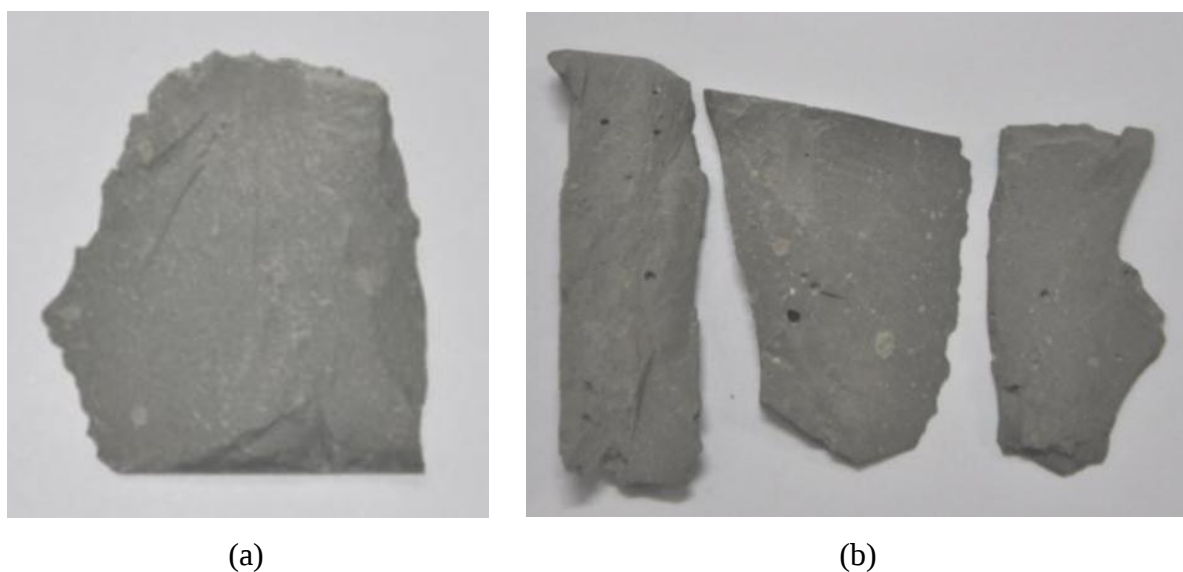
Segundo a literatura (BANFILL, 2003) o aumento gradual dos parâmetros reológicos que afetam o movimento do cimento no estado fresco, entre eles a viscosidade, pode estar associado à formação de estruturas tridimensionais, à redução da água no sistema devido à formação dos produtos hidratados e, também, à presença de partículas ultrafinas.

Ainda segundo Kontoleontos *et al.* (2012), quando no sistema existem partículas muito finas, como no caso da nanossílica, a quantidade de água necessária para envolver as partículas e, com isso, facilitar o movimento destas partículas é maior, podendo levar a um aumento da viscosidade.

Outro comportamento observado neste trabalho é que a nanossílica coloidal contribuiu mais para o aumento da viscosidade ao ser comparado com a viscosidade das amostras que continham nanossílica em pó.

Apesar da energia de adensamento empregada e o cuidado durante a moldagem dos corpos-de-prova, o aumento da viscosidade das pastas influenciou na qualidade final em termos de adensamento dos corpos-de-prova, sendo mais crítica em termos da incorporação de ar quando da moldagem nos corpos-de-prova, conforme pode ser visualizado na Figura 14.

Figura 14. Amostra de referência com 28 dias de cura sem a presença de poros aparentes (a) e amostra de NSP1,00 com 28 dias de cura com vários poros visíveis.



Fonte: Foto do autor (2013).

Acredita-se que esses poros gerados durante a moldagem interferiram no comportamento mecânico dos sistemas com nanossílicas.

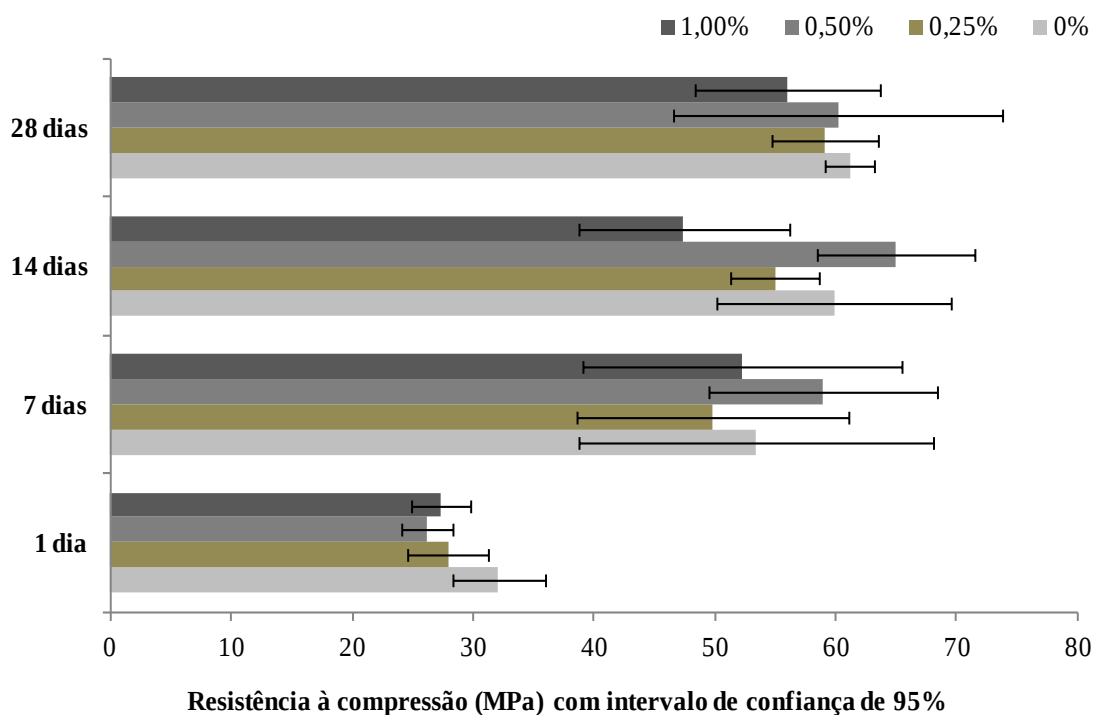
5.3 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os resultados de resistência à compressão foram analisados através da comparação das amostras com diferentes idades de cura, comparativamente à pasta de referência, e também através da comparação dos percentuais de nanossílica coloidal e da nanossílica em pó.

Os valores médios referentes à resistência à compressão, levando em consideração um intervalo de confiança de 95% para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência encontram-se expostos na Figura 15 e 16, respectivamente.

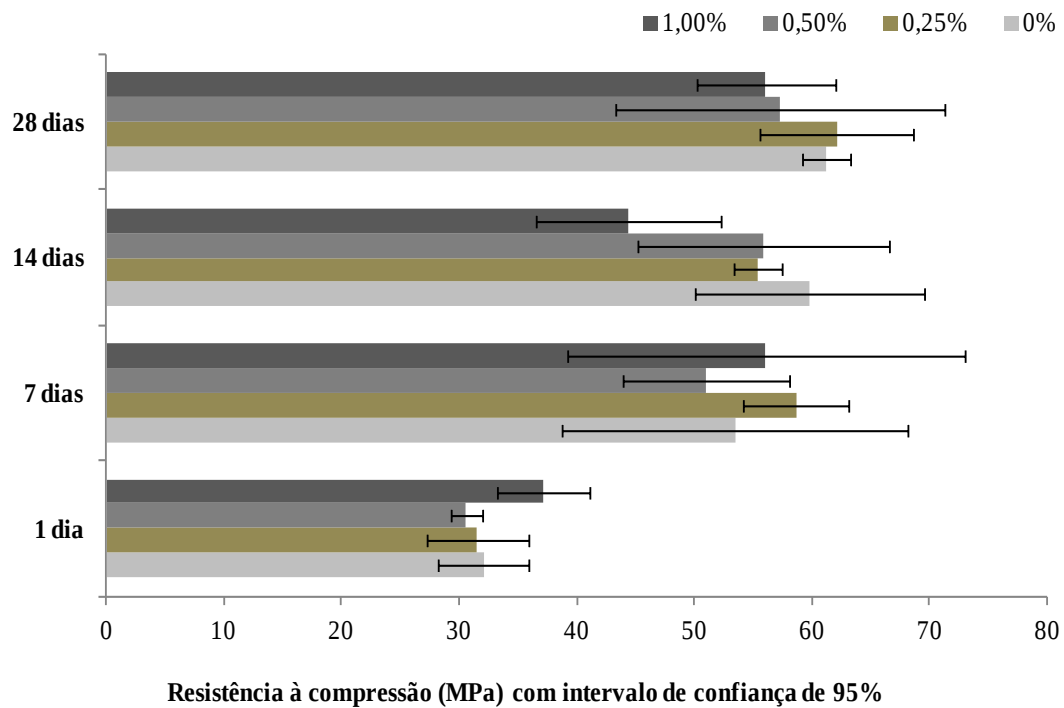
Os resultados médios referentes à resistência à compressão, levando em consideração um intervalo de confiança de 95% comparando as pastas com nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), para pastas com 0,25% (Figura 17), 0,5% (Figura 18) e 1,0% (Figura 19) indicam que, de um modo geral, não foram observadas diferenças significativas entre a resistência à compressão das amostras que contém NSP daquelas que contém NSC.

Figura 15. Resistências à compressão médias e seus intervalo de confiança de 95% para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP), comparativamente à pasta de referência.



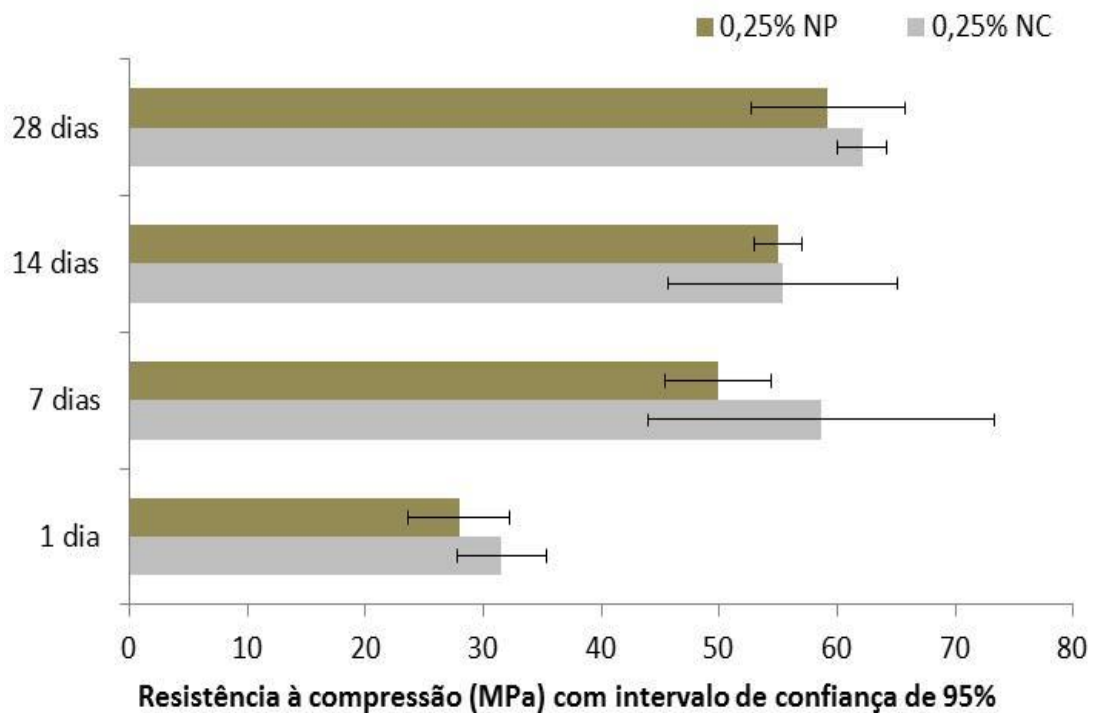
Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 16. Resistências à compressão médias e seus intervalo de confiança de 95% para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência.



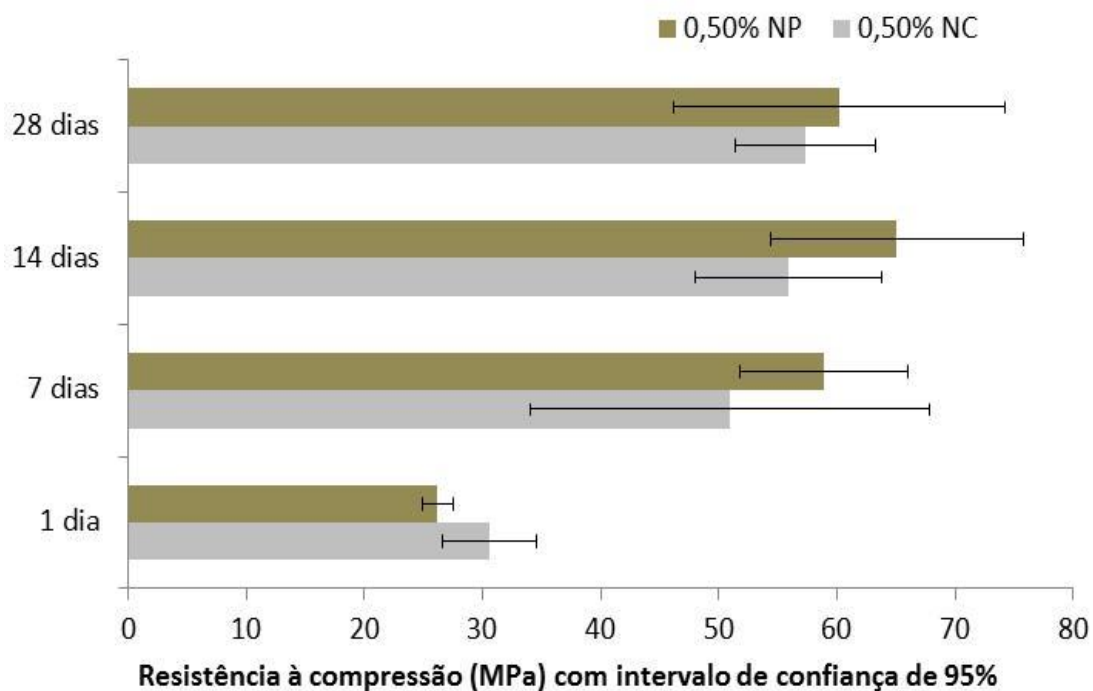
Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 17. Resistências à compressão médias e seus intervalo de confiança de 95% para pastas com 0,25% de nanossílica em pó (NSP) comparativamente às pastas com 0,25% de nanossílica coloidal (NSC).



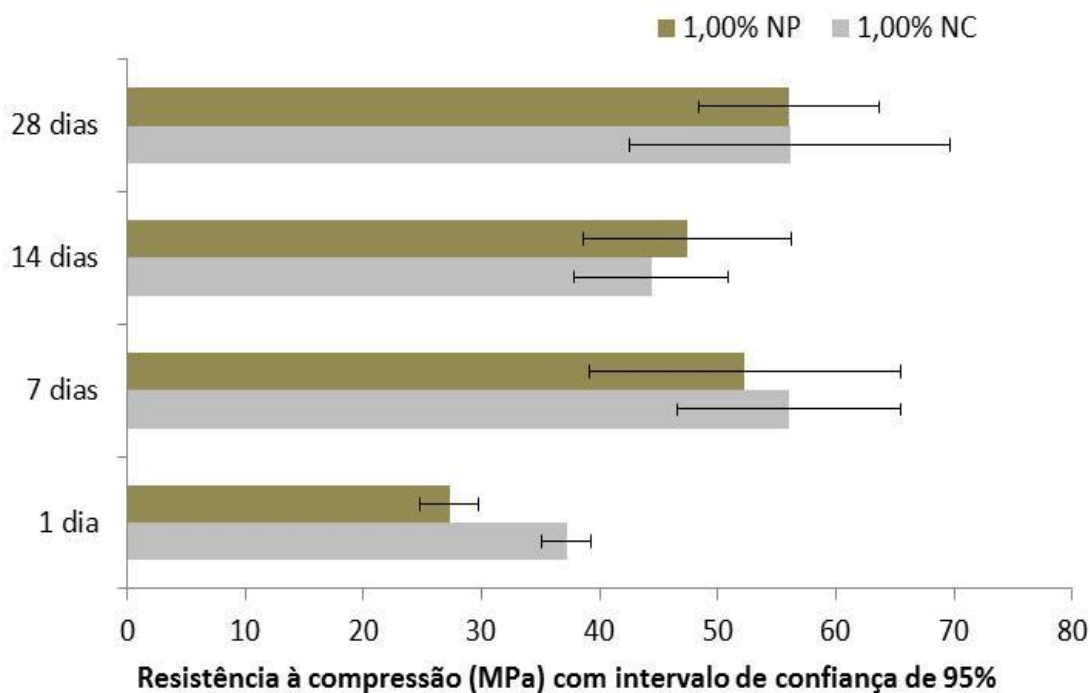
Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 18. Resistências à compressão médias e seus intervalos de confiança de 95% para pastas com 0,50% de nanossílica em pó (NSP) comparativamente às pastas com 0,50% de nanossílica coloidal (NSC).



Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 19. Resistências à compressão médias e seus intervalos de confiança de 95% para pastas com 1% de nanossílica em pó (NSP) comparativamente às pastas com 1% de nanossílica coloidal (NSC).



Fonte: Gráfico do autor (2013).

Verifica-se que os intervalos de confiança de 95% das medidas de 1, 7, 14 e 28 dias de cura falham em se sobrepor, não sendo possível, então verificar nenhuma influência em termos de melhoria nessa propriedade quando da adição das nanossílicas, sejam em pó, sejam na forma coloidal.

Isto difere do estudo de Porro (2005). Porro (2005) defende que a utilização da nanossílica aumenta a resistência à compressão das pastas de cimento, devido ao crescimento de compostos de sílica que levam a uma densificação da estrutura. Outros autores observaram também um aumento da resistência com o aumento da quantidade nanossílica (GAITERO *et al.*, 2008; JALAL *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2004; LIN *et al.*, 2008; LTIFI *et al.*, 2011; PORRO *et al.*, 2005; SENFF, L. *et al.*, 2010; STEFANIDOU & PAPAYIANNI, 2012; ZHANG, 2012). Alguns autores ainda referem que a nanossílica permite obter aumentos de resistências entre 15% a 20% (SOBOLEV *et al.*, 2008), e também de 20 a 40% (VERA AGULLO, *et al.*, 2009) pela adição de nanopartículas de SiO_2 .

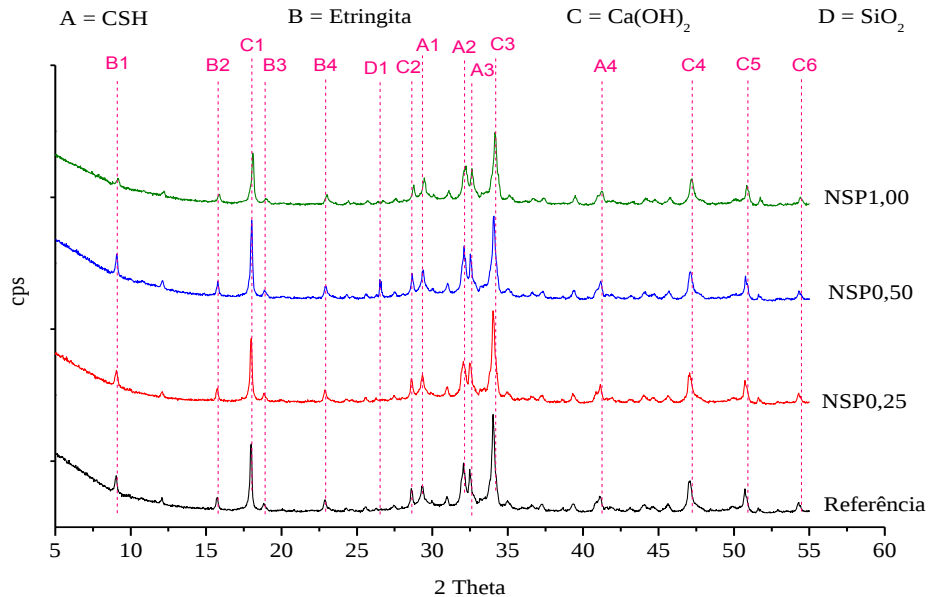
No entanto, os resultados deste estudo estão de acordo com alguns pesquisadores (NAZARI & RIAHI, 2010; 2011b, 2011c; BERRA *et al.*, 2012, ZYGANITIDIS *et al.*, 2011). Estes autores também encontraram um comportamento de resistência à compressão não linear com o aumento das porcentagens de nanossílica. Ou seja, não foi observado, necessariamente, um aumento da resistência à compressão com o aumento da porcentagem de nanossílica utilizada.

Nesse cenário, Li *et al.* (2004) observaram que para os meses iniciais, o desenvolvimento da força de pastas com nanopartículas foi mais lento do que os de pastas de cimento Portland convencionais. Berra *et al.* (2012) também não identificaram melhoria apreciável na resistência à compressão para as pastas. Além disso, as reduções de módulo de elasticidade com o aumento da concentração de nanopartículas foi relatado por Zyganitidis *et al.* (2011).

O não incremento na resistência à compressão das pastas de cimento avaliadas com a adição das nanossílicas poderia estar associada à formação de fases CSH com relações cálcio/silício (C/S) distintas (MEHTA e MONTEIRO, 2008), o que poderia gerar produtos CSH menos resistentes. Além disso, a presença da nanossílica poderia vir a formar novas fases cristalinas. No entanto, análises de DRX nas pastas de cimento referência e adicionadas com 0,25%, 0,50% e 1,00% de NSP aos 7 dias (Figura 20), aos 28 dias (Figura 21), bem como com 0,25%, 0,50% e 1,00% de NSC aos 7 dias (Figura 22) e, finalmente, 28 dias (Figura 23) indicam que não houve formação de nenhuma nova fase distinta das fases formadas na

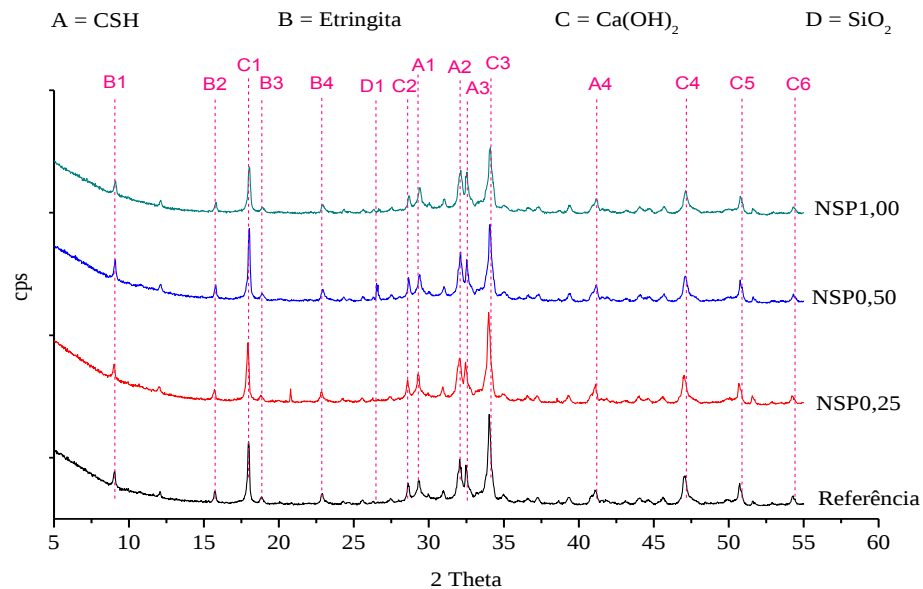
microestrutura da pasta de referência quando da adição das nanossílicas, seja em pó, seja coloidal. Esse comportamento está de acordo com LIN (2008) e ZYGANITIDIS, 2011.

Figura 20. Coletânea de difratogramas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP), comparativamente à pasta de referência, aos 7 dias de cura.



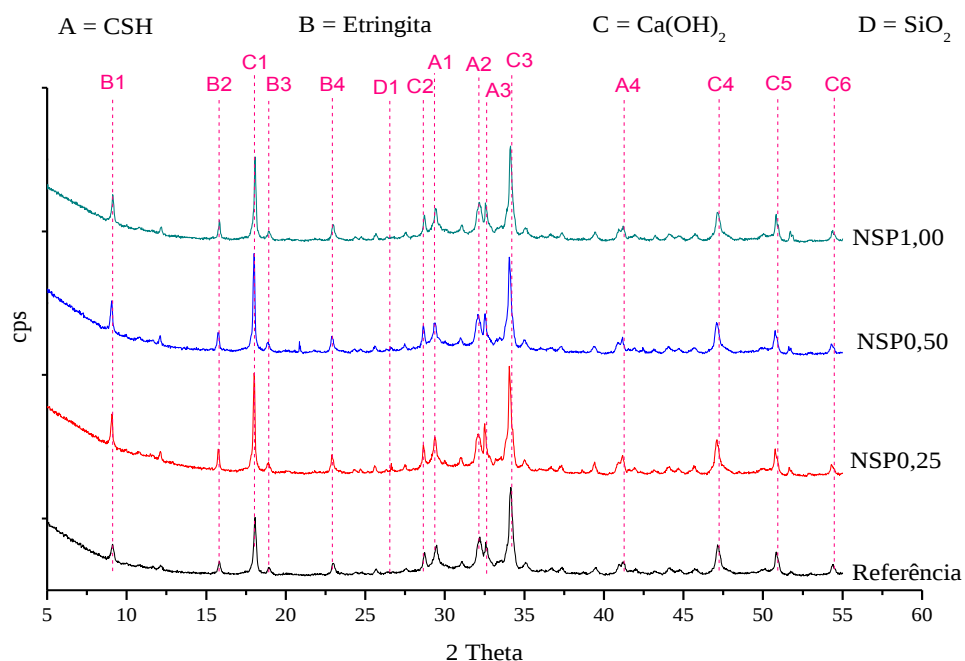
Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 21. Coletânea de difratogramas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência, aos 7 dias de cura.



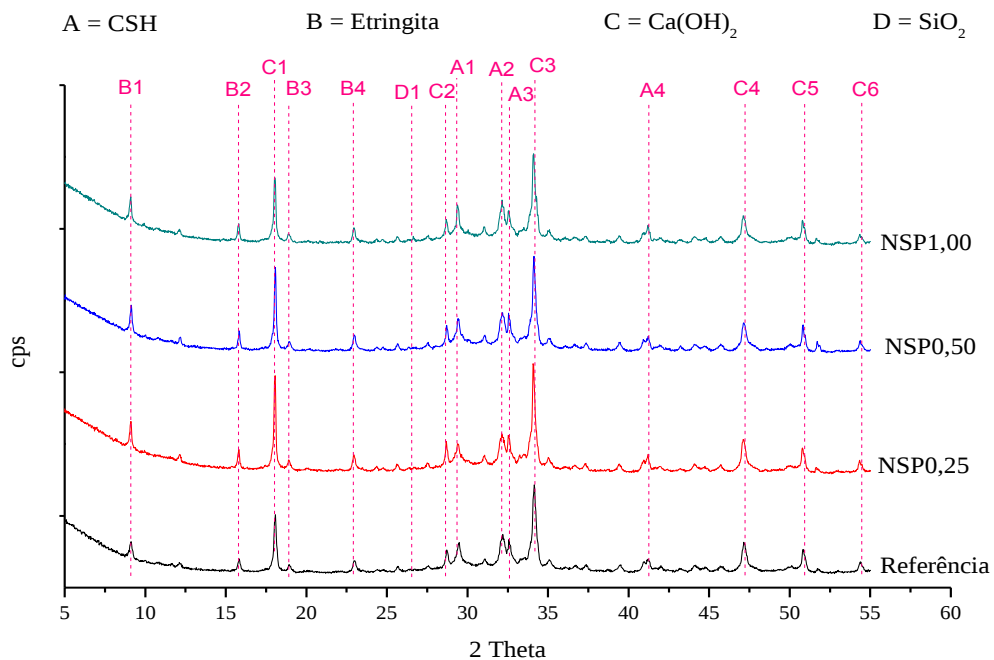
Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 22. Coletânea de difratogramas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP), comparativamente à pasta de referência, aos 28 dias de cura.



Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 23. Coletânea de difratogramas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência, aos 28 dias de cura.

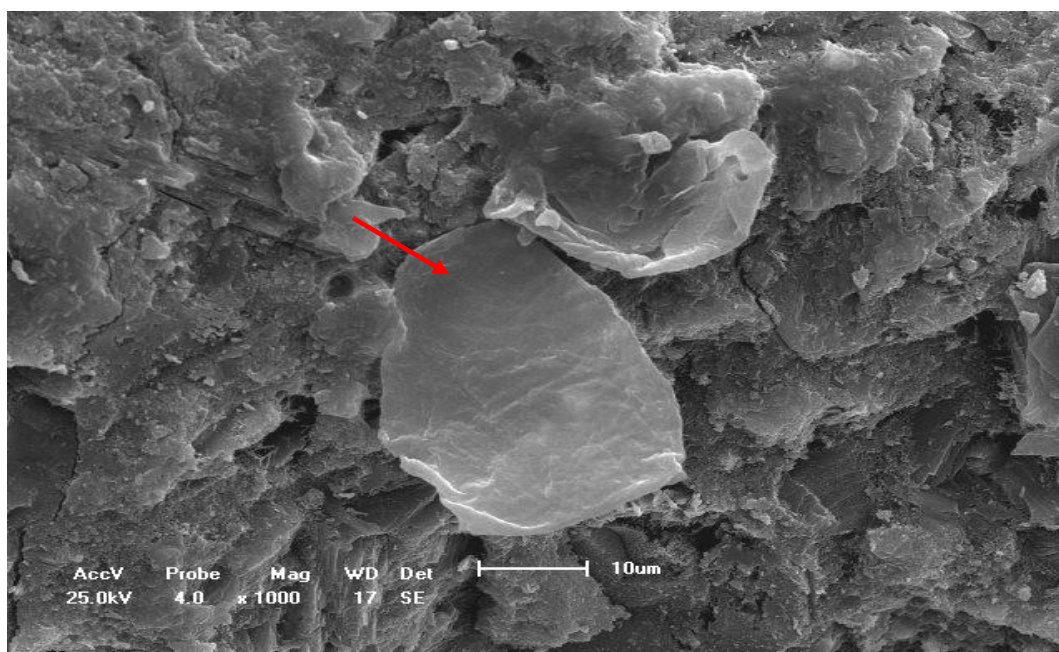


Fonte: Gráfico do autor (2013).

Por outro lado, esse não aumento na resistência à compressão com o aumento do teor de nanossílicas NSP e NSC observado neste trabalho também poderia estar associado à formação de zonas de fragilidade geradas pela má dispersão da nanosilica ou devido ao excesso de sílica que não pode ser combinada com o Ca(OH)_2 , em termos de atividade pozolânica, sem qualquer contribuição para o incremento da densificação da matriz (NAZARI; RIAHI, 2011; ZAPATA *et al.*, 2013).

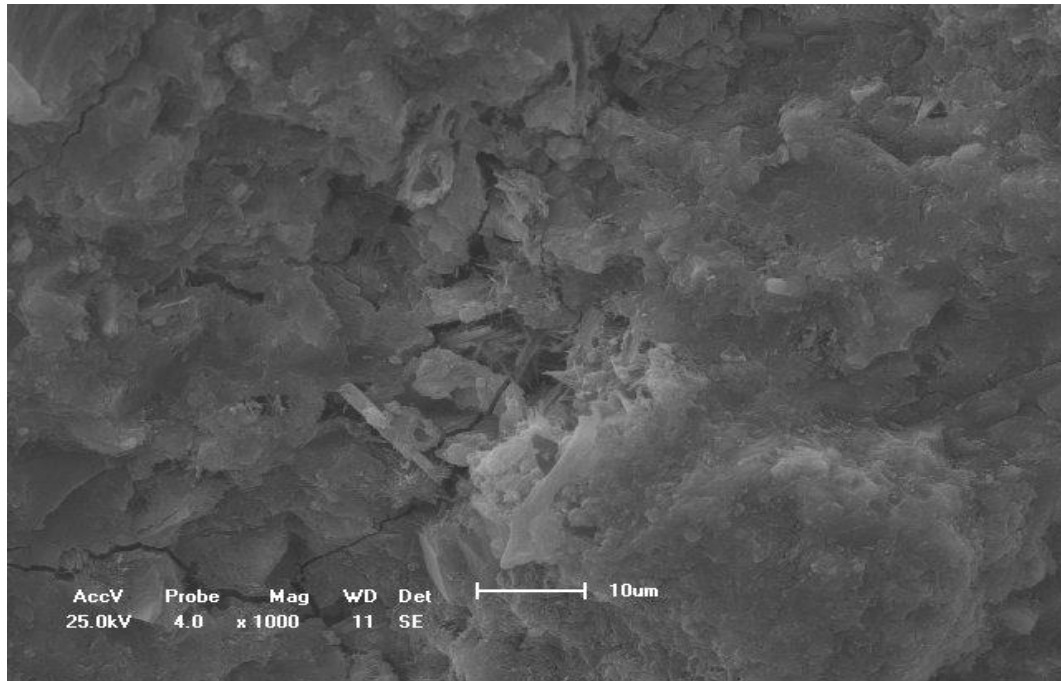
Outro fator que pode explicar este comportamento é que na presença de nanopartículas há a formação de grandes grãos de cristais de CH que se formam na estrutura (ZYGANITIDIS *et al.*, 2011). A formação de grandes cristais foi observada através do MEV realizado em amostras de NSC1,00 com 7 dias de cura (Figura 24). Bem como Mehta e Monteiro (2008) relatam que a presença de pequenas partículas durante a hidratação e formação da microestrutura também pode gerar a nucleação de novos produtos de hidratação do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Os cristais de CH representam pontos de fragilidade nos corpos-de-prova, pois não contribuem significativamente para a resistência mecânica do cimento no estado endurecido (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Comparando o MEV realizado na amostra de referência com 28 dias de cura (Figura 25) e as micrografias das amostras contendo NSP0,25 (Figura 26) e NSP0,50 (Figura 27) com 28 dias de cura, é possível observar que houve um aumento significativo da quantidade e tamanho de cristais, provavelmente, de CH na superfície do material.

Figura 24. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da NSC1,00 com 7 dias de cura.



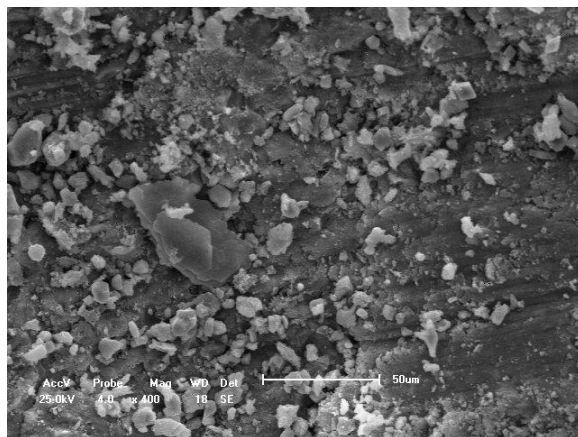
Fonte: MEV do autor (2013).

Figura 25. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de referência com 28 dias de cura.

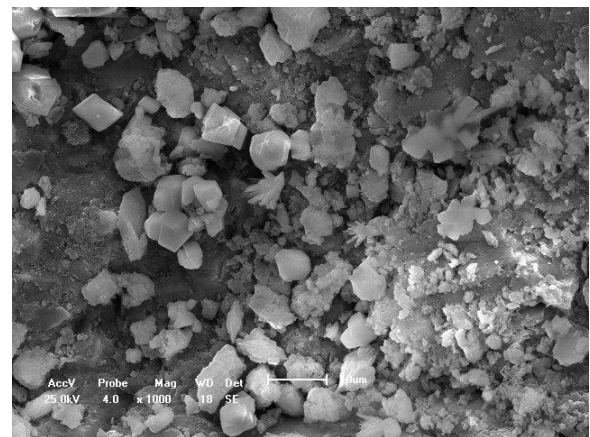


Fonte: MEV do autor (2013).

Figura 26. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da NSP0,25 com 28 dias de cura e ampliação de 400x (a) e ampliação de 1.000x (b).



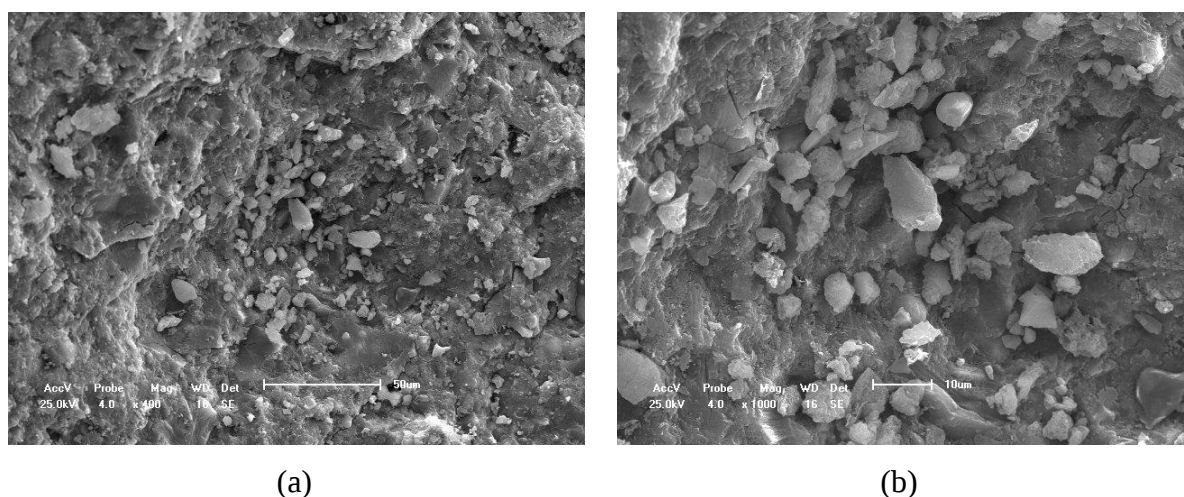
(a)



(b)

Fonte: MEV do autor (2013).

Figura 27. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da NSP0,50 com 28 dias de cura e ampliação de 400x (a) e ampliação de 1.000x (b).

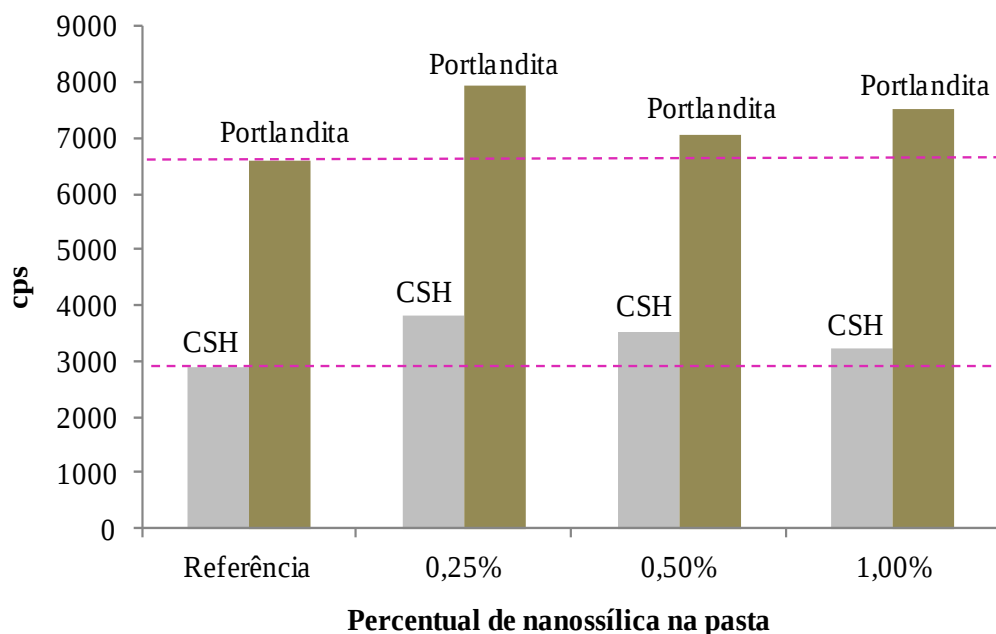


Fonte: MEV do autor (2013).

Em uma tentativa de identificar qualitativamente a formação de Portlandita no sistema, foram analisadas comparativamente à intensidade dos picos mais intensos provenientes dos difratogramas expostos nas Figuras 22 e 23 para as pastas de cimento com adição de NSP (Figura 28) e NSC (Figura 29) aos 28 dias de cura. Verifica-se que houve aumento médio de 12% nas intensidades dos picos para a Portlandita após a adição da NSP e de 16% após a adição da NSC, sendo a maior intensidade de Portlandita para a adição de 0,25%, tanto em pó quanto coloidal. Salienta-se, no entanto, que essa análise efetuada em função da intensidade dos picos é apenas qualitativa, sendo necessário para quantificar o sistema, um refinamento pelo método de Ritveld. Além disso, salienta-se que é citado na literatura vigente o cuidado que análises envolvendo difração de DRX de cimento requerem, com relação à preparação da amostra, em termos de orientação preferencial da Portlandita (LARBI e BIJEN, 1990; SAVASTANO JUNIOR, 1992).

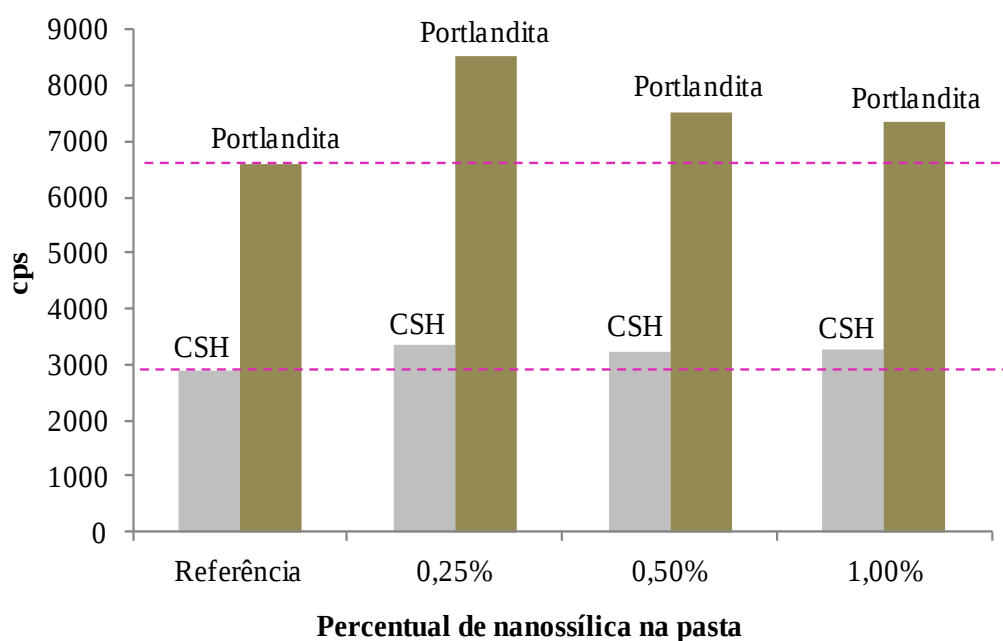
Verifica-se também uma tendência ao aumento da fase CSH em sua forma cristalina com a adição das nanossílicas. O aumento médio em relação à pasta de referência foi de 17% para a NSP e de 12% para a NSC. No entanto, devido as intensidades dos picos referentes ao CSH serem influenciadas pela alta cristalinidade da Portlandita em um mesmo difratograma, acredita-se que informações relativas a essa fase em termos e intensidade não possam ser conclusivas.

Figura 28. Comparativo de intensidade de picos para o CSH e a Portlandita para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP), comparativamente à pasta de referência, aos 28 dias de cura.



Fonte: Gráfico do autor (2013).

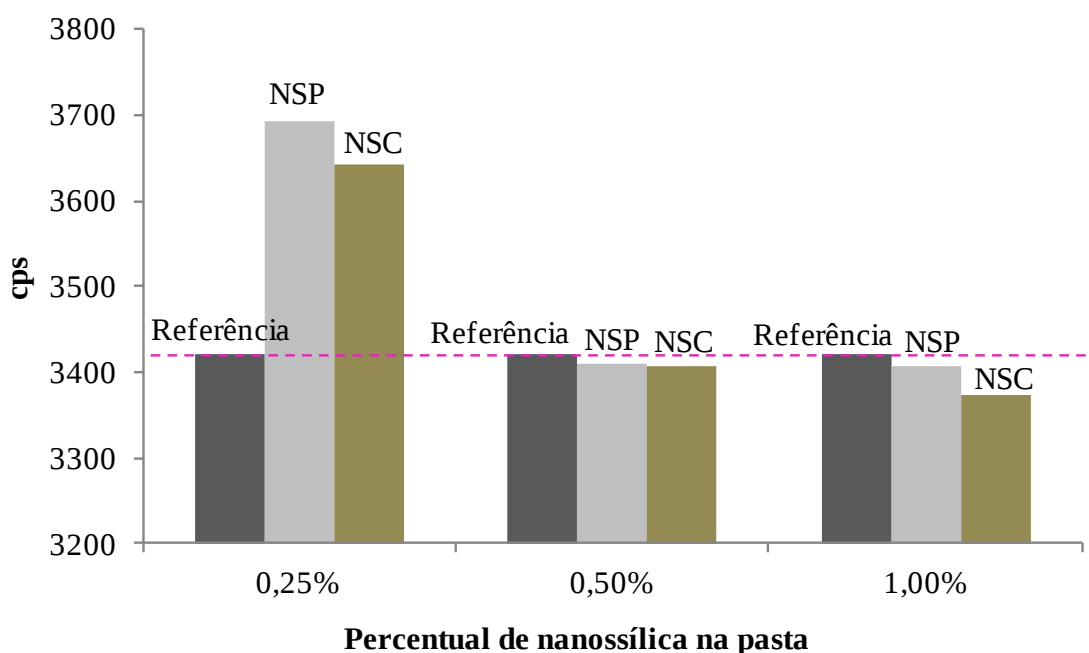
Figura 29. Comparativo de intensidade de picos para o CSH e a Portlandita para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência, aos 28 dias de cura.



Fonte: Gráfico do autor (2013).

A análise dos picos de Portlandita no DRX também foi feita através do cálculo da área sob a curva do pico mais intenso da Portlandita no difratograma das amostras com 28 dias de cura. Portanto, foi calculada a área sob a curva dos pico identificados como “C3” nas Figuras 22 e 23. Conforme pode ser visto na Figura 30, no que se refere ao comportamneto das amostras contendo 0,25% de nanossílica, o resultado obtido quanto a análise qualitativa dos picos da Portlandita foi similar ao método de análise pela intensidade dos picos, Ou seja, a maior intensidade de Portlandita foi observada nas amostras contendo 0,25% de nanossílica. No entanto, para as adições de 0,5% e 1,00 foi observada uma discreta diminuição da Portlandita em relação à amostra de referência. Apesar disso, em ambas as formas de avaliação, os valores se situaram bem próximos aos valores observados na pasta de referência.

Figura 30. Comparativo de intensidade de picos para a Portlandita para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência, aos 28 dias de cura, utilizando a área sob a curva do DRX.



Fonte: Gráfico do autor (2013).

Além disso, observou-se uma porcentagem de erro menor com 01 dia de cura, o que indica que as resistências foram mais repetitivas, demonstrando que para um dia de cura o sistema foi mais estável.

Nas idades iniciais de cura (de 01 para 07 dias) foi observado um aumento percentual maior na resistência à compressão em todas as formulações. Apesar dos tempos de pega

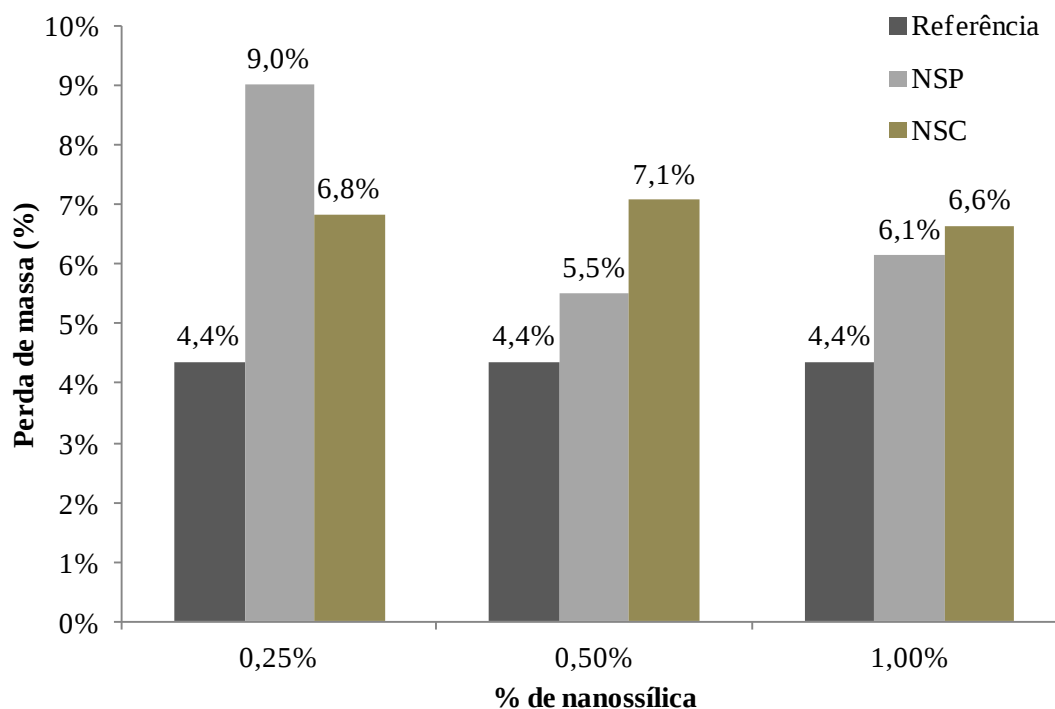
inicial e final terem sido acelerados nos sistemas estudados, associados ao fato relatado na literatura de que as nanopartículas, apresentam uma elevada área superficial e, com isso, elevada reatividade, comportarem-se como centros de nucleação, contribuindo para uma aceleração das reações de hidratação nas idades iniciais (MEHTA e MONTEIRO, 2008, KONTOLEONTOS, *et al.*, 2012), acredita-se que o aumento da resistência inicial observado neste trabalho pode ter sido fortemente influenciado pelo uso do cimento Portland de alta resistência inicial (CP V ARI), que possui um pó mais fino, favorecendo a velocidade das reações iniciais de hidratação (BAUER, 2005).

5.4 PERDA DE MASSA POR ATAQUE ÁCIDO

De uma forma geral se sabe que a Portlandita é a fase prioritariamente consumida na reação (MIRANDA, 1995), assim, naturalmente, quanto mais Portlandita disponível a amostra tiver, maior será a perda de massa. Nesse cenário, ensaios de perda de massa por ataque ácido foram realizados a fim de ratificar a tendência ao aumento da quantidade de Portlandita formada quando da adição das nanossílicas.

Os valores de perda de massa para os materiais cimentícios contendo nanossílica coloidal e em pó, comparativamente à perda de massa da pasta de cimento Portland de referência encontram-se expostos na Figura 31.

Figura 31. Perdas de massas para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência.



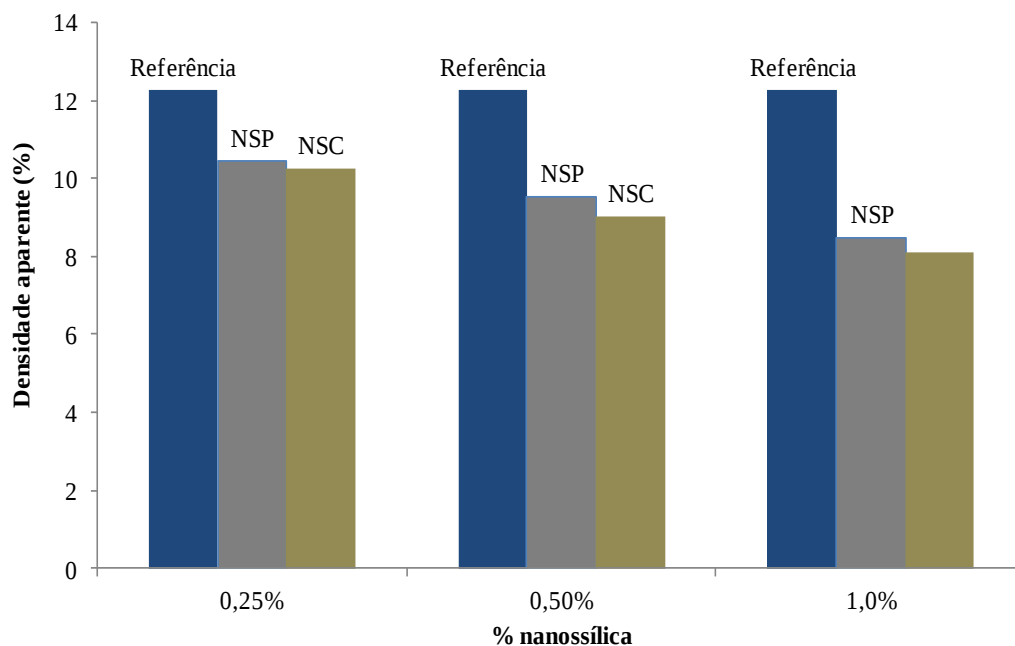
Fonte: Gráfico do autor (2013).

No que diz respeito à perda de massa das amostras estudadas, observou-se que houve mais perda de massa com as amostras que continham nanossílicas, tanto em pó (NSP) quanto coloidal (NSC), do que na amostra de referência, confirmando os resultados de aumento da formação de Portlandita observados em função da intensidade dos picos dos difratogramas.

Nesse sentido, Gaitero *et al.* (2008) ainda observaram que a natureza da lixiviação de cálcio envolve fenômenos simultâneos de dissolução e difusão e que variações de porosidade constituem um ponto importante que tem influência sobre taxa de lixiviação de Ca(OH)_2 .

Apesar da incorporação de nanopartículas poder promover a densificação da matriz, diminuindo a sua porosidade na escala nanométrica, o aumento da viscosidade observado com a introdução de nanopartículas promoveu um aumento da porosidade em escala macrométrica devido à dificuldade de adensamento da pasta no molde. O aumento da porosidade com o aumento da quantidade de nanossílica incorporada foi evidenciado pela diminuição da densidade aparente das amostras, medida pelo método de Arquimedes, conforme pode ser visto na Figura 32.

Figura 32. Densidade aparente para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência (0%).



Fonte: Gráfico do autor (2013).

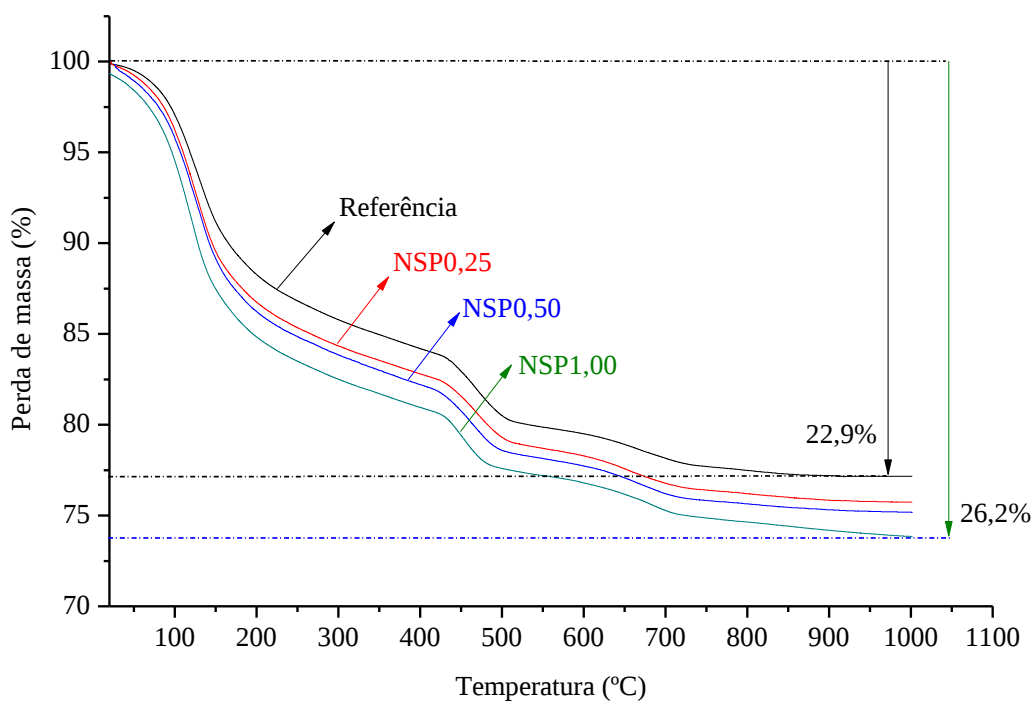
Com isso, a solução ácida pode difundir com mais facilidade para o interior da amostra, explicando, em parte, a maior perda de massa das amostras com nanossílica em comparação com a amostra de referência (PR).

Segundo Zyganitidis *et al* (2011), um ataque ácido maior também pode ser atribuído ao aumento do tamanho do cristal de hidrato de cálcio (CH), observado em sistemas com incorporação de nanopartículas. É possível que a adição de nanossílica possa ter favorecido a formação de cristais de CH maiores, como o cristal em forma de folha mostrado na Figura 24.

5.5 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS - TGA

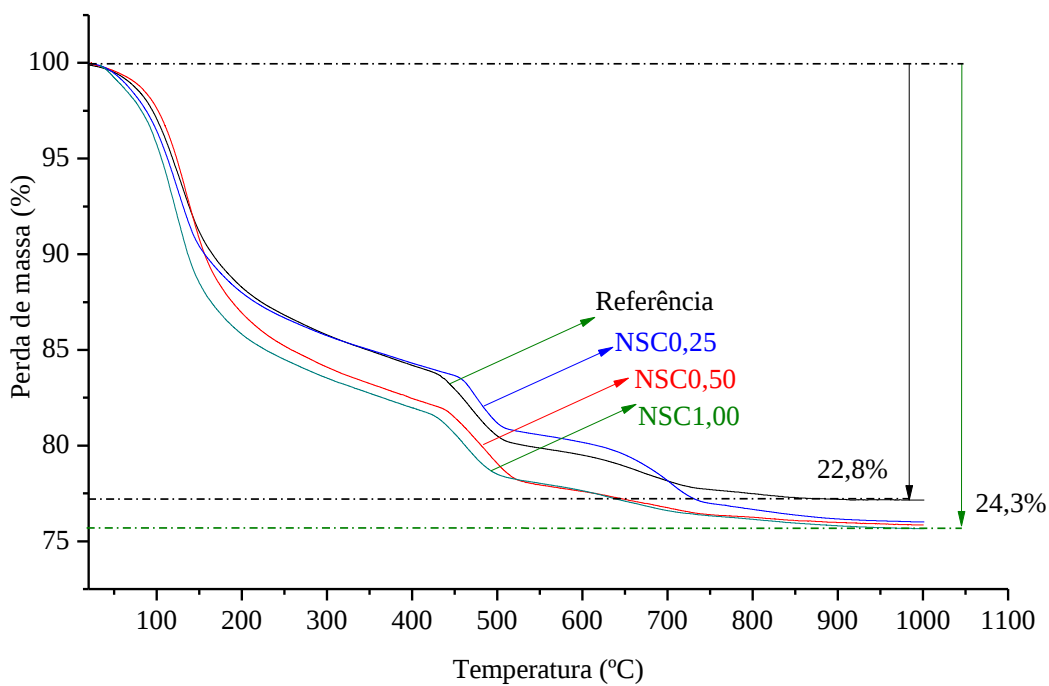
Os resultados de TGA demonstram que a adição de NSP e NSC aumentou a perda de massa total da pasta de cimento. A NSP1,00 teve uma perda de massa 12,6% maior do que a amostra de referência, enquanto que para NSC1,00 o aumento foi de 6,0% em relação à referência. Nas Figuras 33 e 34 é possível verificar as perdas de massa totais da NSP e NSC.

Figura 33. Termograma para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) comparativamente à pasta de referência (0%).



Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 34. Termograma para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica coloidal (NSC) comparativamente à pasta de referência (0%).

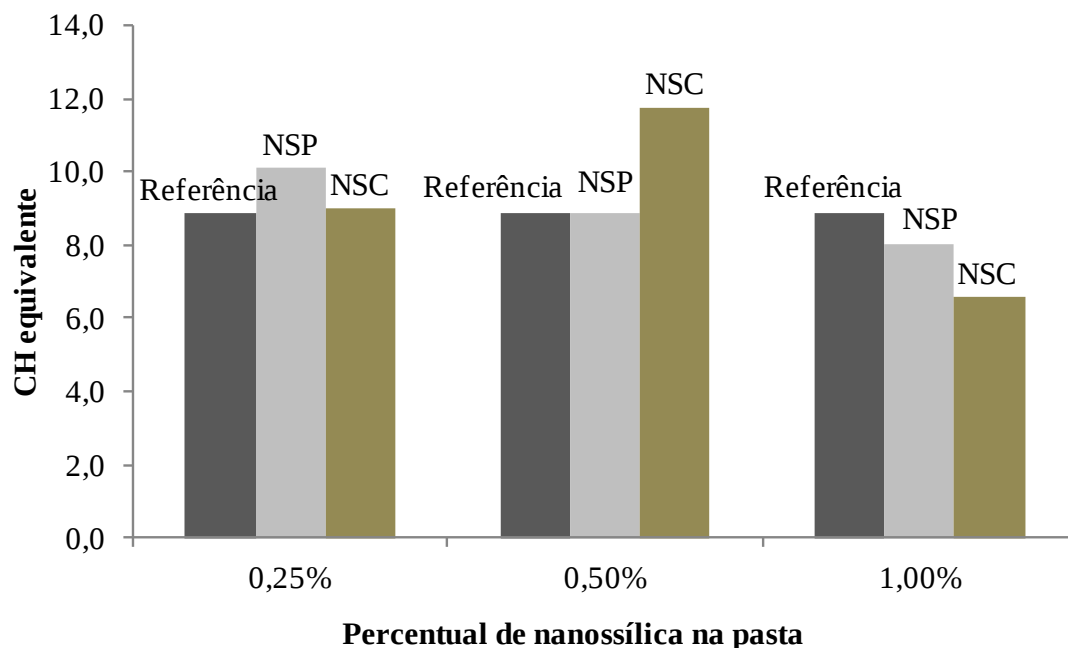


Fonte: Gráfico do autor (2013).

A maior perda de massa do material pode estar associada ao fato de a adição de nanossílica atuar como núcleo para a formação adicional dos produtos de hidratação do cimento como, por exemplo, o CSH (Taylor, 1997). Ibrahim *et al.* (2012), observaram comportamento semelhante quando compararam a termogravimetria de argamassas de cimento Portland contendo 3,5% de nanossílica. Neste estudo, Ibrahim *et al.* observaram que a argamassa contendo 3,5% de nanossílica apresentou uma maior perda de massa do que a amostra de referência, com 0% de nanossílica.

Em contrapartida, os resultados de TGA deste trabalho indicam que o consumo de Portlandita poderia ter diminuído com a adição de 1,00% de nanossílica. Isto difere do resultado observado nos DRX, onde os mesmos indicaram um aumento da quantidade de Portlandita com adição de nanossílica. No entanto, Taylor (1997) afirma que a quantificação de Portlandita através de TGA sem levar em consideração a umidade da amostra é errônea, já que a umidade presente nas amostras pode ser consumida durante o ensaio de TGA e com isso interferir no resultado. Neste trabalho, como os ensaios foram conduzidos com amostra na forma rígida, sem transformá-la em pó, a umidade no interior da amostra pode ter influenciado nos resultados da TGA. A Figura 35 mostra o resultado obtido para a perda de massa da Portlandita das amostras de NSP e NSC em comparação à amostra de referência, com 28 dias de cura. Para a NSP1,00 a redução da Portlandita em relação à referência foi de 11%, enquanto que para NSC1,00 a redução foi de 35%.

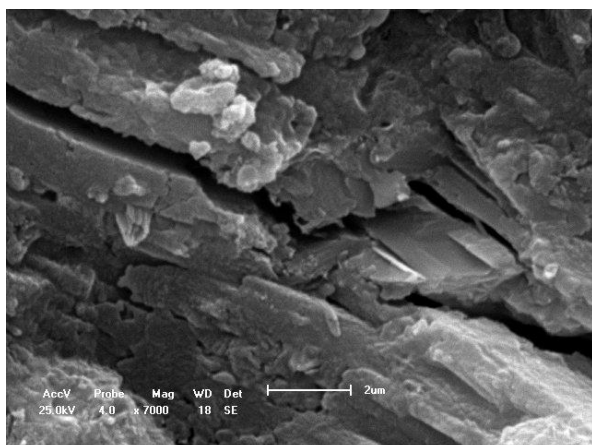
Figura 35. Perda de massa referente à Portlandita após TGA, para pastas com 0,25%, 0,5% e 1,0% de nanossílica em pó (NSP) e nanossílica coloidal (NSC), comparativamente à pasta de referência (0%), com 28 dias de cura.



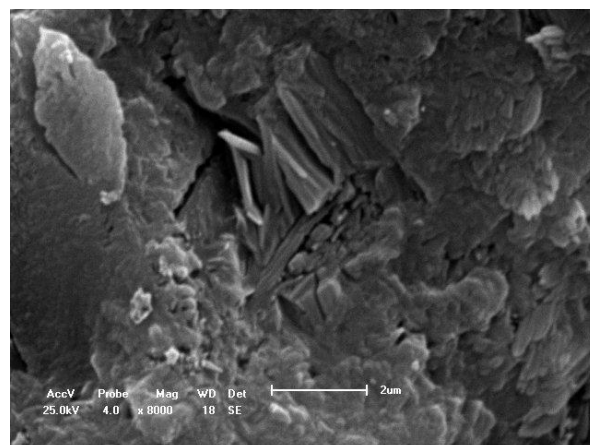
Fonte: Gráfico do autor (2013).

Quando avaliado o aumento de 0,25% para 0,50% de nanossílica, foi observado um comportamento contrário das NSP e NSC em relação à perda de massa de Portlandita, uma vez que para a NSP_{0,25} foi observado uma diminuição de um percentual para o outro e o inverso para a NSC_{0,50}. Isto pode estar associado aos efeitos que a dispersão, granulometria e área superficial podem ocasionar na formação da Portlandita, conforme foi observado nas imagens de MEV das amostras contendo estas concentrações de nanossílica. Para a NSC_{0,25} com 28 dias de cura, foram observados vários cristais dispersos na superfície da amostra, o que indica que poderia ter havido mais pontos de nucleação para formação de cristais de Portlandita conforme pode ser visto na Figura 26. Enquanto que para NSC_{0,50}, na mesma idade de cura, foi observada uma estrutura mais densa, possivelmente com cristais de Portlandita mais bem formados, na forma de folhas empilhadas, conforme pode ser visto na Figura 36.

Figura 36. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da NSC0,50 com 28 dias de cura e ampliação de 7.000x (a) e ampliação de 8.000x (b).



(a)



(b)

Fonte: MEV do autor (2013).

Nas micrografias das demais amostras contendo nanossílica não foi observada morfologia semelhante à apresentada pela NSP0,25 e da NSC0,50.

6 CONCLUSÕES

- Com exceção do tempo de início de pega observado para NSC0,25, a incorporação da nanossílica representou uma diminuição do tempo de pega inicial e final das pastas de cimento em comparação à pasta de referência. Este efeito pode ser explicado em parte pela aceleração das reações de hidratação com o aumento da porcentagem de nanossílica utilizada e também pelo uso do cimento de alta resistência inicial, o CPV ARI;
- A adição de nanossílica aumentou a viscosidade cinemática das pastas no estado fresco. O aumento da viscosidade dificultou o adensamento das amostras durante a moldagem dos corpos de prova para os ensaios de resistência à compressão, principalmente para a formulação contendo 1,0% de nanossílica coloidal. Isto contribuiu para a diminuição da densidade aparente das amostras no estado endurecido e, com isso, pode ter influenciado nos resultados de resistência à compressão;
- De um modo geral, não foram observadas diferenças significativas entre a resistência à compressão das amostras que contém NSP daquelas que contém NSC;
- Pela magnitude dos desvios padrões observados nos resultados de resistência à compressão, não foi possível verificar nenhuma influência em termos de melhoria nessa propriedade quando da adição das nanossílicas, sejam em pó, sejam na forma coloidal;
- Verificou-se que a adição de nanossílica pode ter proporcionado uma maior formação de cristais de Portlandita, tanto em quantidade quanto em tamanho, principalmente nas pastas contendo 0,25% de nanossílica em pó e nas pastas contendo 0,50% de nanossílica coloidal. Isto foi corroborado pelas imagens de MEV das amostras contendo a nanossílica quando comparadas as imagens de MEV da amostra de referência, nas mesmas idades de cura. A formação de uma quantidade maior de Portlandita pode ter colaborado pelo não incremento na resistência à compressão das amostras contendo a nanossílica. Enquanto que a formação de cristais de Portlandita maiores pode explicar a maior susceptibilidade ao ataque ácido que foi observado nas amostras contendo a nanossílica;
- A divergência bem como a convergência de alguns resultados obtidos neste trabalho com os resultados observados na literatura demonstra a necessidade da continuidade dos estudos de aplicação da nanossílica em sistemas cimentícios para elucidação das condições que podem favorecer a obtenção e controle de propriedades superiores às atualmente conhecidas.

7 REFERÊNCIAS

AİTCIN, P.C. **Concreto de Alto desempenho**. PINI, São Paulo, 2000.

AİTCIN, P.C.; NEVILLE, A. How the water – cement ratio affects concrete strength. *Concrete International*, v. 25, n. 8, p. 51-58, 2003.

ALVAREZ, J. I. et al. Microstructural consequences of nanosilica addition on aerial lime binding materials: Influence of different drying conditions. *Materials Characterization*, v. 80, n. 0, p. 36-49, 2013.

AMMAR, M.M. **The effect of nano-silica on the performance of Portland cement mortar**. 2012, 121p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Construção Civil), American University in Cairo, AUC, Cairo.

AMORIM, A. A., **Durabilidade das estruturas de concreto armado aparentes**, Monografia, Belo Horizonte, 2010.

ARAÚJO, J., MORAIS, A. O., COSTA, E. B. C., GEYER, A. Análise da Influência de Diferentes Tipos de Sílica Ativa na Produção de Concretos de Alto Desempenho. *Anais do 48º Congresso Brasileiro do Concreto*. Rio de Janeiro: IBRACON, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP. Boletim Técnico nº106: Guia básico de utilização do cimento Portland, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 5732/91: cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

_____. NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

_____. NBR 11768: Aditivos para concreto de cimento Portland. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

_____. NBR NM 65: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

ASTM International Standards: **ASTM D1200** - Standard Test Method for Determination of Viscosity by Ford Viscosity Cup, United States, 2010.

ASTM International Standards: **ASTM C109 / C109M** (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens) Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars. United States, 2012.

BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh cement and concrete – a review. In: 11 th International Cement Chemistry Congress. Durban, 2003.

BAUR, I.; KELLER, P.; MAVROCORDATOS , D.; WEHRLI, B.; JOHNSON, C.A. Dissolution-precipitation behavior of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate.

Cement and Concrete Research, v. 34, n. 2, p. 341-348, 2004.

BAUER, L. A. F., **Materiais de Construção**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 471 p.

BEIGI, M. H. *et al.* An experimental survey on combined effects of fibers and nanosilica on the mechanical, rheological, and durability properties of self-compacting concrete. **Materials & Design**, v. 50, n. 0, p. 1019-1029, 2013.

BERGNA, H. E. e ROBERTS, W. O. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**. Ed. CRC Press, 912 p, 2006

BERRA, M. *et al.* Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 35, n. 0, p. 666-675, 2012.

BIRD, R.B., GANCE, D., YARUSSO, B.J., The rheology and flow of viscoplastic materials. **Rev. Chem. Eng.**, v. 1, p. 1 – 70, 1982.

BJÖRNSTRÖM, J., MARTINELLI, A., MATIC, A., BÖRJESSON, L., PANAS, I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement, **Chemical Physics Letters**, v. 392, n. 1-3, pp. 242-248, 2004.

BYUNG-WAN J., KIM, C. H., TAE, G., PARK, J. B., **Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles**. **Construction and Building materials**, v. 21, 2007, p. 1351-1355.

CAMPILLO, I. *et al.* Effect of Nanosilica Additions on Belite Cement Pastes Held in Sulfate Solutions. 2007.

CARVALHO, A. dos G. de. **Energia de Ativação dos Concretos Experimentação e Modelagem**. Tese (Doutorado). Rio de Janeiro, 2002. 134 p. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

CASTRO, A. L., **Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2007. 302p.

CHANDRA, S. and BJORNSTROM, Influence of Cement and Super plasticizer type and dosage on the fluidity of cement mortars, **Cem Concr Res**, 32 pp.1613 – 1619, 2002.

COLLEPARDI, M., OLAGOT, O., SKARP, J.J., TROLI, R., “Influence of amorphous colloidal silica on the properties of selfcompacting concretes”, In: **Proceedings of the International Conference in Concrete Constructions**, Dundee, Scotland, UK, pp 473-483, 2002.

COLLEPARDI, M. “Admixtures-enhancing concrete performance”. In: **Proceedings of the 6th International Congress of Global Construction**, Dundee, UK, pp 55-66, 2005.

COUSSOT, P., ANCEY, C. Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular paste. **Phys. Rev. Lett.**, v.59, p. 4445 – 4457, 1999.

CODY, A.M., *et al.* The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. **Cement and Concrete Research**, 2003.

EMANUELSON, A.; HANSEN, S.; VIGGH, E. A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part I: Composition and hydration of the clinkers. **Cement and Concrete Research**, v. 10, n. 10, p. 1613-1621, 2003.

FARIA, E. F. de. **Predição da exotermia da reação de hidratação do concreto através de modelo termo-químico e modelo de dados**. Tese (Doutorado). Rio de Janeiro, 2004. 130 p. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

FERNÁNDEZ, J. M. *et al.* Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 43, n. 0, p. 12-24, 2013.

FOX, R. W.; McDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. Tradução de Alexandre Matos de Souza Melo. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1998. 662p.

FUKUSHI, K. e SATO, T. **Using a surface complexation model to predict the nature and stability of nanoparticles**. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 1250-1256, 2008.

GAITERO, J. J.; CAMPILLO, I.; GUERRERO, A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 8–9, p. 1112-1118, 2008.

GAMBHIR, M. L. **Concrete Technology**. Ed. Tata McGraw-Hill, 2004. 472 p.

GEHAKA. Viscosímetro Copo de Ford. Manual do Fabricante, 2005.

HEIDARI, A.; TAVAKOLI, D. A study of the mechanical properties of ground ceramic powder concrete incorporating nano-SiO₂ particles. **Construction and Building Materials**, v. 38, n. 0, p. 255-264, 2013.

HOU, P. *et al.* Effects of colloidal nanoSiO₂ on fly ash hydration. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 10, p. 1095-1103, 2012.

HOU, P. *et al.* Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 440-448, 2013.

IBRAHIM, R. K.; HAMID, R.; TAHA, M. R. Fire resistance of high-volume fly ash mortars with nanosilica addition. **Construction and Building Materials**, v. 36, n. 0, p. 779-786, 2012.

ILLSTON, J. M. e DOMONE, P. L. J. **Construction Materials: Their Nature and Behaviour**. Ed. Taylor & Francis, 2001. 554 p.

ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 1. Ed, Vol. 2. São Paulo: IBRACON, 2007. 1712 p

JAFELICCI J., M; VARANDA, L.C. O Mundo dos Colóides. n. 9, MAIO 1999. Disponível em: < <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc09/quimsoc.pdf> >. Acesso em: 08 de agosto de 2013.

JALAL, M.; MANSOURI E.; SHARIFIPOUR M.; POULADKHAN A. R., Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles. **Materials & Design**, v. 34, n.0, p. 389-400, 2012.

JARNY, S., ROUSSELB, N., RODTSA, S., BERTRANDA, F., LE ROYB, R., COUSSOTA, P., Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 1873 – 1881, mar. 2005.

JO, B.W. *et al.* Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 6, p. 1351-1355, 2007.

JO, B.W., KIM, C.H., TAE, G., PARK, J.B., “Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles”, **Cement and Concrete Composites**, v.21, n.6, pp. 1351-1355, 2007.

JOLICOEUR, C.; SIMARD, M. A. Chemical admixture - cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, 1998.

KHALAJ, G.; NAZARI, A. Modeling split tensile strength of high strength self compacting concrete incorporating randomly oriented steel fibers and SiO₂ nanoparticles. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 4, p. 1887-1892, 2012.

KONG, D. *et al.* Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 37, n. 0, p. 707-715, 2012.

KONG D.; SU, Y.; DU, X.; YANG, Y.; WEI, S.; SHAH, S. P. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag. **Construction and Building Materials**, 29, 573–580, 2012.

KONG, D. *et al.* Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 43, n. 0, p. 557-562, 2013.

KONTOLEONTOS, F. *et al.* Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization. **Construction and Building Materials**, v. 35, n. 0, p. 347-360, 2012.

LARBI, J.A. and BIJEN, J.M.J.M. Orientation of calcium hydroxide at the Portland cementpaste-aggregate interface in mortars in the presence of silica fume: a contribution. **Cement and Concrete Research**, v.20, n.3, p.461-470. 1990.

LI, G., Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂, **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 6, pp. 1043-1049, 2004.

LI, H., GANG, H., J., X, YUAN, J., OU, J., Microstructure of cement mortar with nano-particles, **Composites Part B: Engineering**, v. 35, n. 2, pp. 185-189, 2004.

LI, H., ZHANG, M., OU, J., Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement, **Wear**, v. 260, n. 11-12, pp. 1262-1266, 2006.

LIN, K.L., CHANG, W.C., LIN, D.F., LUO, H.L., TSAI, M.C. Effects of nano-SiO₂ and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar, **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, pp. 708-714, 2008.

LTIFI *et al.* Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars. **Procedia Engineering**, v. 10, n. 0, p. 900-905, 2011.

MACHADO, J.C.V. Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo. Editora Interciência: Petrobras. Rio de Janeiro, 2002.

MADANI, H.; BAGHERI, A.; PARHIZKAR, T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1563-1570, 2012.

MARSH, B. K., DAY, R. L. Pozzolanic and Cementitious Reactions of Fly Ash in Blended Cement Pastes. **Cement and Concrete Research**. V.8, p.301-310, 1988.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 p.

MIRANDA, C. R. Estudo da Resistência do Cimento ao Ataque de Soluções Ácidas. Dissertação de Mestrado em Ciência em Química. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1995. 84p.

NAJI GIVI, A. *et al.* The effects of lime solution on the properties of SiO₂ nanoparticles binary blended concrete. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 3, p. 562-569, 2011.

NAJI GIVI, A. *et al.* Investigating the effects of using different types of SiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of binary blended concrete. **Composites Part B: Engineering**, v. 54, n. 0, p. 52-58, 2013.

NAZARI, A.; RIAHI, S. Microstructural, thermal, physical and mechanical behavior of the self compacting concrete containing SiO₂ nanoparticles. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 29-30, p. 7663-7672, 2010.

NAZARI, A.; RIAHI, S. Abrasion resistance of concrete containing SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles in different curing media. **Energy and Buildings**, v. 43, n. 10, p. 2939-2946, 2011a.

NAZARI, A.; RIAHI, S. The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 3, p. 570-578, 2011b.

NAZARI, A.; RIAHI, S. The role of SiO₂ nanoparticles and ground granulated blast furnace slag admixtures on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 4–5, p. 2149-2157, 2011c.

NAZARI, A.; RIAHI, S. Splitting tensile strength of concrete using ground granulated blast furnace slag and SiO₂ nanoparticles as binder. **Energy and Buildings**, v. 43, n. 4, p. 864-872, 2011d.

NAZARI, A.; RIAHI, S., Abrasion resistance of concrete containing SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles in different curing media. **Energy and Buildings**, 43, 2939–2946, 2011e.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. PINI, 2a Edição, 1997.

NEUBAUER C.M., YANG M., JENNINGS H.M. : Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions : effects of admixtures. **Adv. cem. based material**, 1998, 8, pp 17 – 27.

NONAT, A. The structure and stoichiometry of C-S-H. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1521-1528, 2004.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C., **Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico**, Fazendo Arte Editorial, S. Paulo, SP (2000).

OLTULU, M.; ŞAHIN, R. Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 22–23, p. 7012-7019, 2011.

PAPO, A., PIANI, L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. In: CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, v.34, p.2097- 2101, 2004.

PARK, C.K., NOHB, M.H., PARKB, T.H., Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures, **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 5, pp. 842-849, 2005.

PAPIRER, E. **Adsorption on Silica Surfaces**. Ed. Marcel Dekker Inc.,2000. 753 p.

PERUZZI, A. de P. **Comportamento das Fibras de Vidro Convencionais em Matriz de Cimento Portland Modificada com Látex e Adição de Sílica Ativa**. Dissertação (Mestrado). São Carlos, 2002. USP, Escola de Engenharia de São Carlos.

PORRO, A. *et al.* Effects of Nanosilica Additions on Cement Pastes. In: DHIR, R. K., NEWLANDS M.D., CSETENYI L.J. (Ed.). **Applications of nanotechnology in concrete design**. London: Thomas Telford, 2005. p.87-95.

POURJAVADI, A. *et al.* Improving the performance of cement-based composites containing superabsorbent polymers by utilization of nano-SiO₂ particles. **Materials & Design**, v. 42, n. 0, p. 94-101, 2012.

POURJAVADI, A. *et al.* Interactions between superabsorbent polymers and cement-based composites incorporating colloidal silica nanoparticles. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, n. 0, p. 196-204, 2013.

QING, Y., ZENAN, Z., DEYU, K., RONGSHEN, C., Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume, **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 3, pp. 539-545, 2007.

QUARCIONI, Valdecir Angelo. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais de hidratação do cimento portland: estudo em pasta**. 2008. Tese (doutorado). 172f. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Departamento de Engenharia de Construção Civil.

QUINTANILLA, M. A. S.; VALVERDE, J. M. Use of silica nano powder to accelerate CO₂ sorption by Ca(OH)₂. **Particuology**, v. 11, n. 4, p. 448-453, 2013.

RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering . Ed. Marcel Dekker, 1995. 770 p.

RAMACHANDRAN, V. S. e BEAUDOIN, J. J. **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology**. New York, Noyes / William Andrew, 2001.

REPORT ON NANOTECHNOLOGY AND CONSTRUCTION, 2006. Disponível em http://nanotech.law.asu.edu/Documents/2009/10/Nanotech%20and%20Construction%20Nano%20forum%20report_259_9089.pdf , acessado em 07 de novembro de 2012.

RIXON, M.R.; MAILVAGANAM, N. P. **Chemical admixture for concrete**. Ed. E & FN Spon, London, UK, 1999. 437p.

RODRÍGUEZ, E. D. *et al.* Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. **Cement and Concrete Composites**, v. 35, n. 1, p. 1-11, 2013.

SADEGHI NIK, A.; LOTFI OMRAN, O. Estimation of compressive strength of self-compacted concrete with fibers consisting nano-SiO₂ using ultrasonic pulse velocity. **Construction and Building Materials**, v. 44, n. 0, p. 654-662, 2013.

SAVASTANO JUNIOR, H. Zona de transição entre fibras e pasta de cimento Portland: caracterização e inter-relação com as propriedades mecânicas do compósito. 249 p.(Tese) - Engenharia da Construção Civil e Urbana, São Paulo, 1992.

SENEFF, L. *et al.* Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 7, p. 2487-2491, 2009.

SENEFF, L. *et al.* Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 8, p. 1432-1437, 2010.

SENEFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W.L; FERREIRA, V.M.; LABRINCHA, J.A. Effect of nanosilica and microsilica on microstructure and hardened properties of cement pastes and mortars, **Advances in Applied Ceramics**, v.109, n.2, pp.104-110, 2010.

SENEFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W.L. Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 1, 2010.

SENEFF, L. *et al.* Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. **Materials Science and Engineering: A**, v. 532, n. 0, p. 354-361, 2012.

SENEFF, L. *et al.* Formulation of mortars with nano-SiO₂ and nano-TiO₂ for degradation of pollutants in buildings. **Composites Part B: Engineering**, v. 44, n. 1, p. 40-47, 2013.

SCHRAMM, G. Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos. Tradução de Cheila G. Mothée; Denise Z. Correia; Hans M. Petri; Michelle Gonçalves; Tatiana Carestiatto. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 34p.

SHA, W.; PEREIRA, G.B. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, p. 455-461, 2001.

SHAKHMENKO, G.; JUHNEVICA, I.; KORJAKINS, A. Influence of Sol-Gel Nanosilica on Hardening Processes and Physically-Mechanical Properties of Cement Paste. **Procedia Engineering**, v. 57, n. 0, p. 1013-1021, 2013.

SHIH, J.Y., CHANG, T.P., HSIAO, T.C. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite, **Materials Science and Engineering: A**, v. 424, n. 1-2, pp. 266-274, 2006.

SINGH, L. P. *et al.* Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 47, n. 0, p. 1069-1077, 2013.

STEFANIDOU, M.; PAPAYIANNI, I. Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 6, p. 2706-2710, 2012.

TAO, J. "Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂", **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 10, pp. 1943-1947, 2005.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Ed. Thomas Telford, 1997, 459 p.

TOBÓN, J. I. *et al.* Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. **Construction and Building Materials**, v. 36, n. 0, p. 736-742, 2012.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SAWAKI, D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 37-50, jan. 1997.

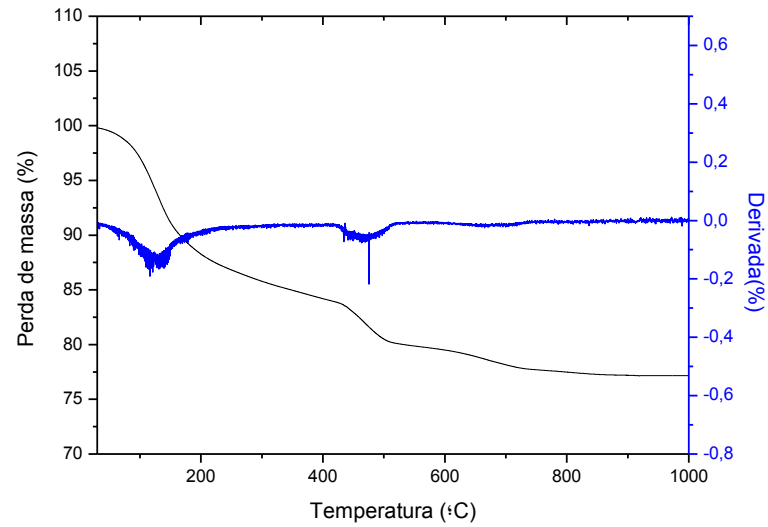
ZAPATA, L. E. *et al.* Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO₂ additions. **Construction and Building Materials**, v. 41, n. 0, p. 708-716, 2013.

ZHANG, M.-H.; ISLAM, J. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag. **Construction and Building Materials**, v. 29, n. 0, p. 573-580, 2012.

ZYGANITIDIS, I. *et al.* Nanomechanical characterization of cement-based pastes enriched with SiO₂ nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, n. 19, p. 1580-1584, 2011.

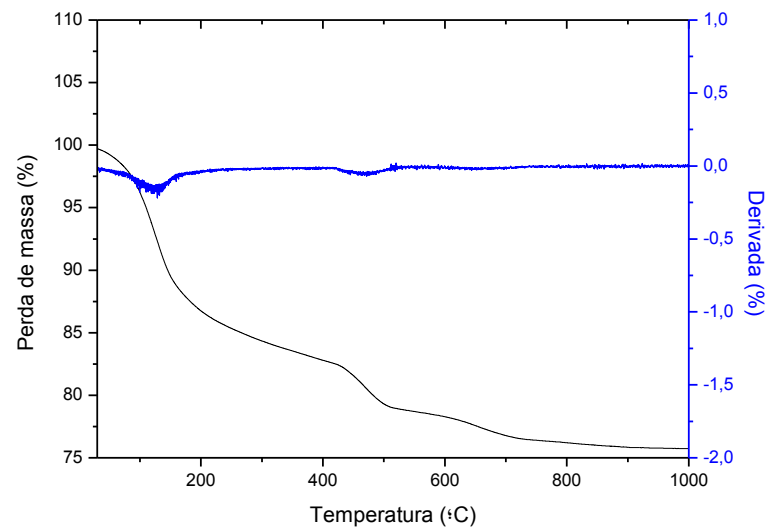
ANEXO

Figura 37. Termograma da amostra de referência aos 28 dias de cura.



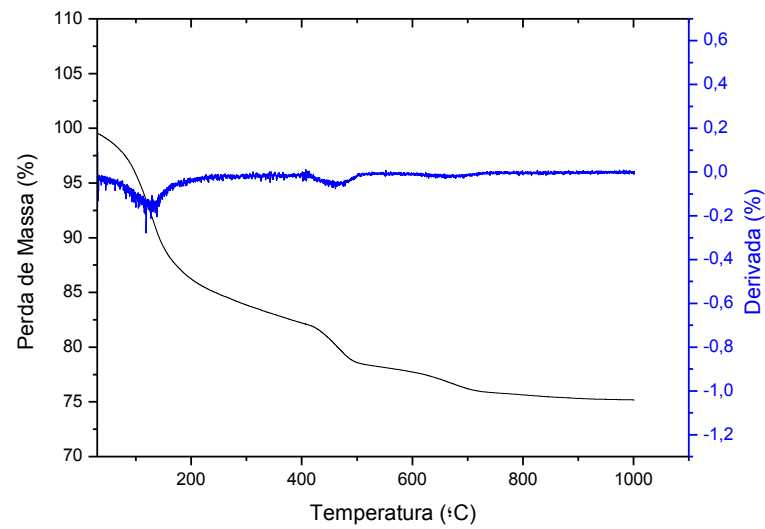
Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 38. Termograma da amostra contendo 0,25% de nanossílica em pó aos 28 dias de cura.



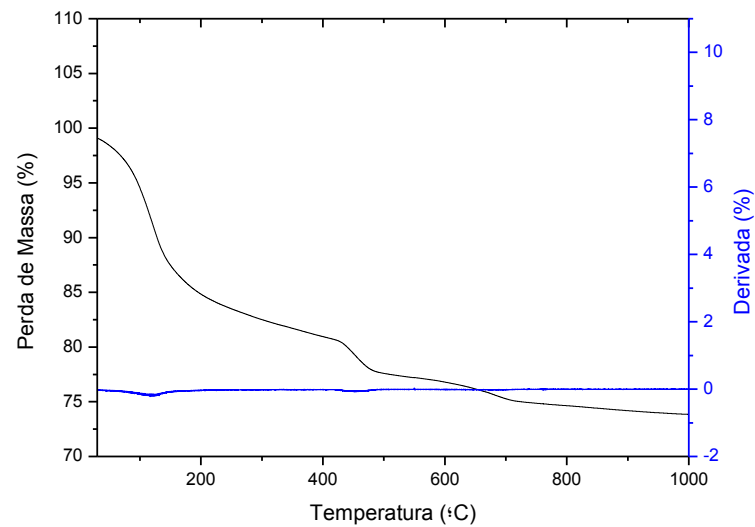
Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 39. Termograma da amostra contendo 0,50% de nanossílica em pó aos 28 dias de cura.



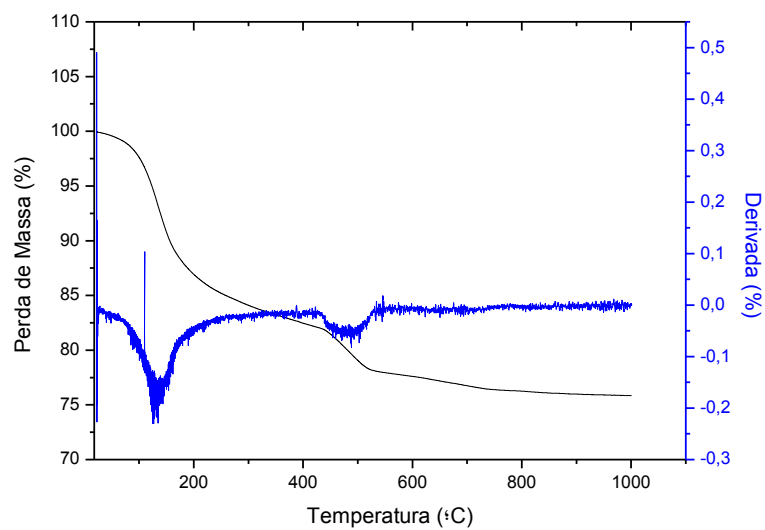
Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 40. Termograma da amostra contendo 1,00% de nanossílica em pó aos 28 dias de cura.



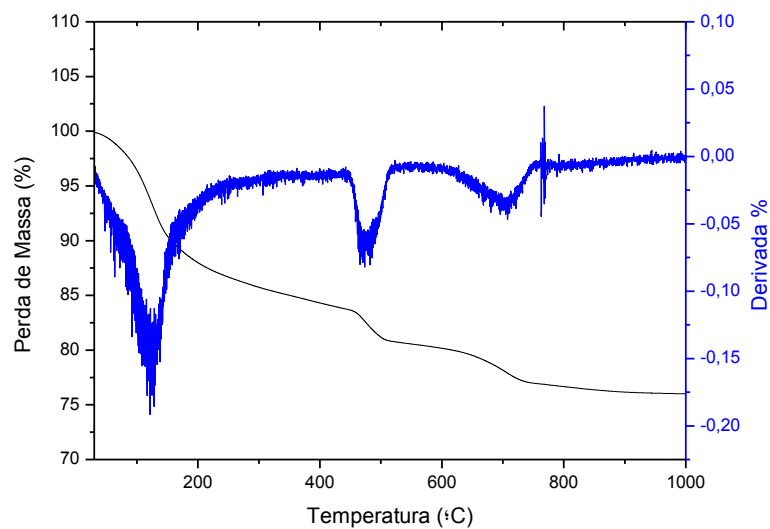
Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 41. Termograma da amostra contendo 0,25% de nanossílica coloidal aos 28 dias de cura.



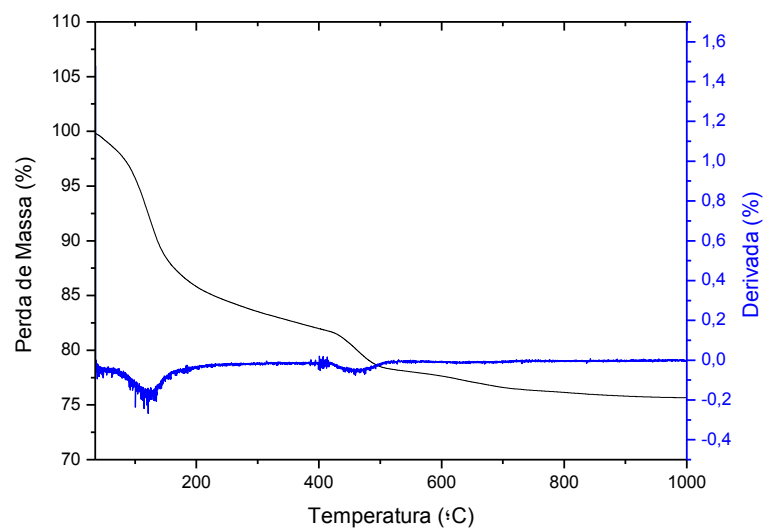
Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 42. Termograma da amostra contendo 0,50% de nanossílica coloidal aos 28 dias de cura.



Fonte: Gráfico do autor (2013).

Figura 43. Termograma da amostra contendo 1,00% de nanossílica coloidal aos 28 dias de cura.



Fonte: Gráfico do autor (2013).