

**EFEITO DA NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM BAIXOS TEORES DE
AMINOSSILINO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA MICROESTRUTURA
DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

ANDRÉIA DE PAULA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**EFEITO DA NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM BAIXOS TEORES DE
AMINOSSILINO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA MICROESTRUTURA
DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

ANDRÉIA DE PAULA

**ORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO, Dr (UnB)
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO
CIVIL**

PUBLICAÇÃO:

BRASÍLIA/DF: AGOSTO – 2023

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**EFEITO DA NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM BAIXOS TEORES DE
AMINOSSILINO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA MICROESTRUTURA
DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

ANDRÉIA DE PAULA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.

APROVADA POR:

**Prof. João Henrique da Silva Rêgo, Dr. (ENC-UnB)
(Orientador)**

**Prof. Alysson Martins Almeida Silva, Dr. (Departamento de Engenharia Mecânica-UnB)
(Examinador Interno)**

**Prof. Oscar Aurelio Mendoza Reales, Dr. (PEC/COPPE/UFRJ)
(Examinador Externo)**

**Prof. Cláudio Henrique de Almeida Feitosa Pereira, Dr. (ENC-UnB)
(Examinador Suplente)**

BRASÍLIA/DF, 18 DE AGOSTO DE 2023.

FICHA CATHALOGRÁFICA

Paula, Andréia de
Efeito da Nanossílica Funcionalizada com Baixos Teores de Aminossilano nas propriedades mecânicas e na microestrutura dos materiais cimentícios / Andréia de Paula; orientador João Henrique da Silva Rêgo. -- Brasília, 2023.
167p.
ENC/FT/UnB, Mestre, Estruturas e Construção Civil, 2023.
Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.
1. Nanossílica 2. Funcionalização 3. Grupos amina 4. Cimento Portland 5. Microestrutura 6. APTES
I. Rêgo, João Henrique, orient. II. Título (Mestre)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Paula, Andréia de. (2023). Efeito da Nanossílica Funcionalizada com Baixos Teores de Aminossilano nas propriedades mecânicas e na microestrutura dos materiais cimentícios. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.DM-XXA/23, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 167p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Andréia de Paula

TÍTULO: Efeito da redução do teor de APTES na funcionalização da nanossílica nas propriedades mecânicas e na microestrutura dos materiais cimentícios

GRAU: Mestre ANO: 2023

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Andréia de Paula

Av. Pau Brasil, Residencial Pau Brasil, apt 1907, bloco B – Águas Claras

CEP: 71926-000 Brasília/DF - Brasil

e-mail: paula_adp@yahoo.com.br

**Dedico este trabalho a minha família, meu porto seguro em todas as horas, razão de tudo que
faço, meus grandes amores para a vida toda e além.**

AGRADECIMENTOS

A DEUS por ter me capacitado, me sustentado e guiado meus passos durante essa longa e árdua jornada, por não ter deixado me faltar saúde, força, fé, foco e determinação, mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao meu esposo e aos meus filhos, que são a razão da minha existência, por estarem sempre ao meu lado me apoiando e por entenderem minha ausência, por mais dura que ela tenha sido. Por vezes tive que abrir mão de ficar com vocês para me dedicar ao mestrado, mas agora, no fim dessa jornada vejo que todo esforço valeu a pena. Vocês são os amores da minha vida. Amo vocês infinito e além.

Ao Exército Brasileiro, na pessoa do meu Comandante de OM, Cel Vasques, que me liberou por vezes das minhas atribuições para que eu pudesse assistir as aulas e cumprir as etapas de laboratório e de elaboração de trabalho final. O senhor me incentivou e nunca me deixou desistir. Gratidão eterna pela confiança, apoio e suporte. Que o Senhor dos Exércitos cubra o senhor e sua família com as mais preciosas bençãos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Henrique, que acreditou no meu potencial e confiou que seria possível até quando eu achei que não seria. Suas palavras de incentivo, sua presença e apoio constantes tornaram a caminhada mais tranquila. Obrigada por me guiar na direção correta sempre.

À Professora Dra. Maria José pela amizade, pelos ensinamentos, pelo companheirismo, pelas conversas, risadas, pelas horas sem fim de laboratório e por estar sempre comigo em todos os momentos. Você foi um presente que a vida me deu. Que nossa amizade vá além dos experimentos para todo sempre.

Ao Yuri, que me ajudou imensamente durante todo o mestrado, tirando minhas dúvidas, me auxiliando nos ensaios, na dissertação, nos artigos, enfim, em todo esse longo processo para chegar até aqui. Obrigada Yuri por sua paciência sem fim, sem você não sei como teria sido, você foi peça fundamental nesse processo. Agradeço a Deus pela sua vida.

Aos professores Alyssoon Martins Almeida Silva, Oscar Aurelio Mendoza Reales, e Cláudio Henrique de Almeida Feitosa Pereira, por aceitarem o convite para avaliar e contribuir para a melhoria dessa dissertação de mestrado.

Ao professor Elton Bauer pelo apoio durante a realização dos ensaios no Laboratório de Materiais da UnB. Obrigada pelo suporte e orientações precisas.

Aos responsáveis e técnicos dos laboratórios do instituto de química, do laboratório de geotecnia, do laboratório de Águas, do laboratório de Física e do laboratório de Materiais da UnB por todo auxílio prestado nas etapas de realização dos ensaios.

Ao Prof. Geraldo Frigo e ao Prof. Fernando Pelisser pelo suporte nos ensaios de porosimetria e calorimetria.

A Universidade Federal de Goiás (UFG), pelo apoio na realização do ensaio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

A todos os demais professores e funcionários do PECC e à Universidade de Brasília pela oportunidade de realizar este sonho de anos.

RESUMO

EFEITO DA NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM BAIXOS TEORES DE AMINOSSILINO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA MICROESTRUTURA DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Autor: Andréia de Paula

Orientador: Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo

Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, Agosto de 2023

A nanossílica (NS) é considerada uma adição pozolânica altamente reativa que, em substituição ao cimento tem resultado uma melhoria na resistência dos materiais cimentícios e o aumento da resistência à penetração de água, o que influencia fortemente na durabilidade. Apesar dessa melhoria, a NS contribui para potencializar efeitos não desejáveis nos compósitos cimentícios, quanto ao comportamento reológico, trabalhabilidade e propriedades endurecidas finais de compósitos de cimentos. Recentemente, alguns pesquisadores têm investigado formas para mitigar esses efeitos, como a incorporação de grupos funcionais na superfície da NS, procedimento denominado funcionalização. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo verificar o efeito da funcionalização da NS com baixos teores de 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) nas propriedades mecânicas e microestruturais dos materiais cimentícios. Foram investigadas as propriedades de cinco diferentes pastas de cimento. Foram avaliados nas misturas cimentícias o calor de hidratação, a resistência à compressão aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação, a quantidade de CH e C-S-H através das técnicas de difração de TGA e FTIR e a porosidade através do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Tais ensaios tiveram por finalidade verificar o efeito da funcionalização da NS com baixos teores de APTES nas propriedades no estado fresco e endurecido e na microestrutura dos materiais cimentícios. Os resultados encontrados para as pastas com NSF no ensaio de calorimetria demonstram que a funcionalização da NS aumenta o tempo necessário para se atingir o valor de calor máximo, levando a um retardo nas reações de hidratação. A resistência a compressão das NSF's é superior ao da REF e da NS, a amostra NSFA4 alcançou aos 28 dias uma resistência 28% maior que a REF e 17% maior que a NS na mesma idade. Através dos resultados do ensaio de TGA verificou-se que as pastas com NS ou NSF tiveram níveis mais baixos de CH do que a pasta REF em todas as idades analisadas. Os ensaios de FTIR demonstram que o processo de

funcionalização da NS com APTES aumentou ligeiramente a quantidade de CH das pastas com NSF em comparação com a P-NS. Todas as pastas contendo NS ou NSF, resultaram em uma menor quantidade de CH e de C-S-H em comparação com a P-REF. Já os resultados de PIM mostram que, no geral, as adições de NS e de NSF levam a uma diminuição da porosidade total, em relação à argamassa de referência.

Palavras-chave: Nanossílica, Funcionalização, Grupos amina, cimento Portland, Microestrutura, APTES.

ABSTRACT

EFFECT OF FUNCTIONALIZED NANOSILIC WITH LOW CONTENTS OF AMINOSILIN ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF CEMENTICIOUS MATERIALS

Author: Andréia de Paula

Supervisor: Prof. doctor Joao Henrique da Silva Rego

Postgraduate Program in Structural and Civil Construction

Brasilia, August 2023

Nanosilica (NS) is considered a highly reactive pozzolanic addition that, replacing cement, has resulted in an improvement in the resistance of cementitious materials and an increase in resistance to water penetration, which strongly influences durability. Despite this improvement, NS contributes to potentiate undesirable effects in cementitious composites, regarding the rheological behavior, workability and final hardened properties of cementitious composites. Recently, some researchers have investigated ways to mitigate these effects, such as the incorporation of functional groups on the surface of the NS, a procedure called functionalization. Thus, this work aims to verify the effect of NS functionalization with low levels of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) on the mechanical and microstructural properties of cementitious materials. The properties of five different cement pastes were investigated. The heat of hydration, the compressive strength at 1, 3, 7 and 28 days of hydration, the amount of CH and C-S-H through TGA diffraction techniques were evaluated in cement mixtures. and FTIR and porosity through the mercury intrusion porosimetry test (PIM). Such tests aimed to verify the effect of the functionalization of NS with low levels of APTES in the properties in the fresh and hardened state and in the microstructure of the cementitious materials. The results found for pastes with NSF in the calorimetry test demonstrate that the functionalization of NS increases the time required to reach the maximum heat value, leading to a delay in the hydration reactions. The resistance to compression of the NSF's is superior to that of the REF and the NS, the NSFA4 sample reached at 28 days a resistance 28% greater than the REF and 17% greater than the NS at the same age. Through the results of the TGA test, it was verified that the pastes with NS or NSF had lower levels of CH than the REF paste at all ages analyzed. FTIR assays demonstrate that the process of functionalization of NS with

APTES slightly increased the amount of CH of pastes with NSF compared to P-NS. All pastes containing NS or NSF resulted in a lower amount of CH and C-S-H compared to P-REF. The PIM results show that, in general, the additions of NS and NSF lead to a decrease in the total porosity, in relation to the reference mortar.

Keywords: Nanosilica, Functionalization, Amine groups, Portland cement, Microstructure, APTES.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Importância do tema	20
1.2 Motivação da Pesquisa.....	22
1.3 Objetivos da Pesquisa	24
1.3.1 Objetivo Geral.....	24
1.3.2 Objetivos Específicos	24
1.4 Estrutura da Dissertação	25
2 REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1 Importância da NS na Indústria do Cimento.....	27
2.2 Efeito da NS nos Materiais Cimentícios.....	30
2.3 Importância da NSF e seus efeitos nos materiais cimentícios	39
2.4 NS Funcionalizada com Aminosilano (NSF)	41
2.5 Efeito do Teor de Funcionalização nas Propriedades Mecânicas e Microestruturais dos Materiais Cimentícios	47
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	52
3.1 Fluxograma	52
3.2 Materiais	54
3.2.1 Cimento Portland CP-V ARI	54
3.2.2 Nanossílica coloidal	60
3.2.3 Aditivo superplastificante Tipo 2	61
3.2.4 Reagente 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES).....	63
3.2.5 Diclorometano	64
3.2.6 Água deionizada e água encanada	65
3.3 Funcionalização da nanossílica (NS).....	66
3.4 Procedimento de secagem das amostras de NSF	72
3.5 Caracterização da NS coloidal e das NSF's.....	72
3.5.1 Difração de Raio X (DRX)	73
3.5.2 Fluorescência de Raio X (FRX).....	74
3.5.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	74
3.5.4 Potencial Zeta	76
3.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	79
3.5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	80

3.5.7 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	80
3.5.8 Teor de Sólidos	82
3.5.9 Potencial de hidrogeniônico (pH)	82
3.6 Produção das pastas de cimento.....	83
3.7 Produção das argamassas de cimento	86
3.8 Preparação das amostras para os ensaios nas pastas e argamassas	88
3.8.1 Moldagem dos corpos de prova para o ensaio de resistência a compressão.....	89
3.8.2 Preparo das amostras para os ensaios microestruturais	90
3.9 Ensaios para caracterização das pastas e argamassas	92
3.9.1 Índice de Consistência	93
3.9.2 Calorimetria de Condução Isotérmica	94
3.9.3 Resistência a Compressão.....	96
3.9.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	96
3.9.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	97
3.9.6 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)	98
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	100
4.1 Caracterização da NS e das NSF's.....	100
4.1.1 Difração de Raio X (DRX)	100
4.1.2 Fluorescência de Raio X (FRX).....	102
4.1.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	103
4.1.4 Potencial Zeta	104
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	105
4.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	106
4.1.7 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	108
4.1.8 Teor de Sólidos	111
4.1.9 Potencial de hidrogeniônico (pH)	111
4.2 Pastas e Argamassas	112
4.2.1 Índice de Consistência	112
4.2.2 Calorimetria de Condução Isotérmica	116
4.2.3 Resistência a compressão das pastas	121
4.2.4 Resistência a compressão das argamassas	125
4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	129
4.2.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	135
4.2.7 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)	137

5. CONCLUSÕES	141
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	143
REFERÊNCIAS.....	145
ANEXO A – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO REAGENTE 3-AMINOPROPILTRIEOXISILANO FORNECIDO PELA SIGMA-ALDRICH.	162
ANEXO B – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO DICLOROMETANO FORNECIDO PELA ÊXODO CIENTÍFICA.	163
ANEXO C – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE CONCERA SA8225 FORNECIDO PELA SUPERMIX CONCRETO S/A.....	164
ANEXO D – FICHA TÉCNICA DO ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE CONCERA SA8225 FORNECIDO PELA SUPERMIX CONCRETO S/A.	165
ANEXO E – FICHA TÉCNICA DA NANOSSÍLICA COLOIDAL FORNECIDA PELA LEVASIL CB30.	167

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Representação esquemática de uma partícula de nanossílica; (b) mecanismo de atuação da NS na hidratação do cimento (AKZONOBEL, 2013).	30
Figura 2 - O efeito da NS na taxa de hidratação do cimento (RUPASINGHE <i>et al.</i> , 2017).....	32
Figura 3 - Reação pozolânica resultando na formação de C-S-H adicional (SINGH <i>et al.</i> , 2013; SOUSA, 2017)	33
Figura 4 - Reações de hidratação do cimento na presença de NS (SINGH <i>et al.</i> , 2013).	34
Figura 5 - Representação esquemática dos efeitos da adição de NS em concretos e argamassas (adaptado de BIANCHI, 2014).	34
Figura 6 - Retração autógena das misturas cimentícias contendo adição de NS em comparação com o traço de referência (SANTOS, 2016).....	38
Figura 7 - Esquema de funcionalização da NS com siloxano. (a) uma NS e duas moléculas idênticas de siloxanos após contato com água; (b) interação dos reagentes através das hidroxilas; (c) ligação dos siloxanos na NS por condensação – uma molécula de água é liberada em cada ligação; (d) NS funcionalizada (COLLODETTI <i>et al.</i> , 2014)	44
Figura 8 - Fluxo de calor liberado pelas pastas com substituição do cimento por NSF (VASCONCELLOS, 2021).....	47
Figura 9 - Resistências à compressão e flexão de HPC em diferentes idades de cura. (a) Resistência à compressão; (b) Resistência à flexão (RONG <i>et al.</i> , 2020).....	48
Figura 10 - Evolução de calor nos materiais de concreto de alto desempenho (HPC) com a adição de NS e MNS (Rong <i>et al.</i> , 2020)	49
Figura 11 - Fluxo de calor liberado das pastas de cimento com NSF (Martins, 2022)	50
Figura 12 - Resistência à compressão das pastas aos 2, 7 e 28 dias (Martins, 2022).....	51
Figura 13 - Fluxograma do programa experimental.....	52
Figura 14 - Cimento CP V – ARI da fábrica de cimentos Ciplan	55
Figura 15 - Distribuição Granulométrica do Cimento CP V – ARI	57
Figura 16 - Difratoograma do Cimento Portland CPV -ARI	58
Figura 17 - NS Levasil CB30.....	60
Figura 18 - Aditivo superplastificante (SP) Tipo 2 – CONCERA SA8225	62
Figura 19 - APTES utilizado para produção das NSF's.....	64
Figura 20 - Diclorometano utilizado para desenvolver as NSF	65
Figura 21 - Água Deionizada	66
Figura 22 - Esquematização da saturação da superfície da NS: a) pouco saturada; b) parcialmente saturada; c) saturada com excesso de APTES (MARTINS, 2022)	67
Figura 23 - Teores de funcionalização da NS das pesquisas de Martins (2022) e nesta pesquisa	68
Figura 24 - Agitação magnética do sistema reacional por 24 horas.....	69
Figura 25 - Separação das fases utilizando o funil de separação.	69
Figura 26 - Processo de ultrassonificação da NSF's.....	70
Figura 27 - Parâmetros do Processo de Sonicação.....	71
Figura 28 – Procedimento para secagem das amostras de NSF	72
Figura 29 - Célula tipo PC51115.....	75
Figura 30 - Esquema representativo do comportamento dos grupos superficiais da NS e NSF em pH 10, 7 e 4 (SOUSA, 2017)	77
Figura 31 - Equipamento Zetasizer Nano Series acoplado a um computador.....	78
Figura 32 - Célula tipo DTS1060C	79
Figura 33 - Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)	80

Figura 34 – Prensa Hidráulica Manual utilizada para obtenção da pastilha.....	81
Figura 35 – Amostras de NS, NSF e aditivo superplastificante (SP) secas em estufa.....	82
Figura 36 – pHmetro utilizado para verificação do pH das amostras de NS e NSF.....	83
Figura 37 – Reação entre a NS e o aditivo SP.....	85
Figura 38 – Representação das frações de areia normal.....	87
Figura 39 – Preparação das argamassas no misturador planetário.....	88
Figura 40 – Corpos de prova na câmara úmida com a superfície coberta com plástico filme.....	89
Figura 41 – Corpos de prova na câmara úmida em cura submersa em solução de água e cal.....	90
Figura 42 – Prensa Denison utilizada para rompimento dos corpos de prova.....	90
Figura 43 - Paralisação da hidratação das amostras.....	91
Figura 44 – Preparação das amostras para os ensaios microestruturais.....	92
Figura 45 – Verificação do espalhamento das pastas.....	93
Figura 46 - Ensaio da mesa de consistência para verificação do espalhamento das argamassas.....	93
Figura 47 - Calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB da TAM Air.....	94
Figura 48 - Representação gráfica da curva de evolução de calor durante as reações de hidratação de pasta de cimento em função do tempo: (a) curva do fluxo de calor dividida em estágios; (b) definição de cada estágio (QUARCIONI, 2008; ANDRADE, 2017 – adaptado).	95
Figura 49 - Difratoograma da NS.....	100
Figura 50 - Difratoograma da NSFA1.....	101
Figura 51 - Difratoograma da NSFA1.....	101
Figura 52 - Difratoograma da NSFA4.....	102
Figura 53 - DLS da NS e das NSF's.....	103
Figura 54 - Imagens típicas de MET da NS coloidal e das NSF.....	106
Figura 55 – Perda de massa em função da temperatura das amostras e NS e NSF.....	106
Figura 56 - Espectros no infravermelho da NS e das NSF's.....	108
Figura 57 - Espectros no infravermelho do APTES.....	111
Figura 58 - Teor de Aditivo SP para as pastas.....	112
Figura 59 – Aspecto das superfícies dos corpos de prova das amostras de argamassa e de pasta.....	115
Figura 60 - Fluxo de calor liberado das pastas.....	116
Figura 61 - Calor acumulado em função do tempo para as pastas.....	120
Figura 62 – Resistência a compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.....	122
Figura 63 - Resistência à compressão das argamassas aos 1, 3, 7 e 28 dias.....	125
Figura 64 - Análise termogravimétrica das amostras com 1 dia de hidratação.....	129
Figura 65 - Análise termogravimétrica das amostras com 3 dias de hidratação.....	129
Figura 66 - Análise termogravimétrica das amostras com 7 dias de hidratação.....	130
Figura 67 - Análise termogravimétrica das amostras com 28 dias de hidratação.....	130
Figura 68 - Espectros FTIR das pastas aos 28 dias de hidratação.....	135
Figura 69 - Volume de mercúrio intrudido nas pastas aos 28 dias.....	137
Figura 70 - Volume de mercúrio acumulado nas pastas aos 28 dias.....	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Notação típica da química do Cimento Portland e da composição química dos compostos	27
Tabela 2 - Resumo das pesquisas em ordem cronológica envolvendo funcionalização da NS para meios cimentícios (Adaptado de Martins, 2022)	42
Tabela 3 - Organoalcoxissilanos mais comumente utilizados para a modificação da superfície de sílica (SOUSA, 2017)	43
Tabela 4 - Ensaio para caracterização do Cimento CP V - ARI	55
Tabela 5 - Caracterização física, química e mecânica do cimento CP V	56
Tabela 6 - Distribuição de frequência acumulada da granulometria do cimento CP V - ARI	57
Tabela 7 - Composição Química do Cimento CP V – ARI	59
Tabela 8 - Características da NS coloidal de acordo com o fabricante	61
Tabela 9 - Caracterização do Aditivo SP fornecida Supermix Concreto S/A	63
Tabela 10 - Características do APTES (fabricante SIGMA ALDRICH)	64
Tabela 11 - Características do Diclorometano (fabricante ÊXODO CIENTÍFICA)	65
Tabela 12 - Proporcionamento das reações de funcionalização	71
Tabela 13 - Ensaio para caracterização da NS e NSF's	73
Tabela 14 - Configuração do Zetasizer Nano Series para o ensaio de DLS e Potencial Zeta	76
Tabela 15 – Nomenclatura e composição das pastas	83
Tabela 16 – Nomenclatura e composição das argamassas	87
Tabela 17 – Ensaio realizados nas Pastas e Argamassas	92
Tabela 18 – Traços para o ensaio de calorimetria por condução isotérmica	95
Tabela 19 - Composição Química da NS Coloidal e das NSF's	103
Tabela 20 - Valores dos raios hidrodinâmicos das amostras	103
Tabela 21 - Resultados de Potencial Zeta das amostras	104
Tabela 22 – Perdas de massa totais e localizadas das amostras de NS e NSF	107
Tabela 23 – Teor de Sólidos da NS e NSF's	111
Tabela 24 – Valor do pH das amostras	112
Tabela 25 – Espalhamento das Pastas (mini slump)	113
Tabela 26 – Espalhamento das argamassas (mesa de consistência)	114
Tabela 27 - Resultado ANOVA das pastas aos 28 dias	124
Tabela 28 – Resultado da análise estatística (teste de Duncan) da resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação	124
Tabela 29 – Resultado ANOVA das argamassas aos 28 dias	127
Tabela 30 – Resultado da análise estatística (teste de Duncan) da resistência à compressão das argamassas aos 28 dias de hidratação	128
Tabela 31 - Teor de CH, índice de CH e perda de massa das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação	132
Tabela 32 - Índice de C-S-H e perda de massa das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação	135
Tabela 33 – Porosidade total e volume de mercúrio intrudido	139

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

a/agl	Relação em massa entre água e aglomerante
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APTES	3-Aminopropiltriétoxissilano
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AFm	Monossulfato hidratado
AFt	Etringita primária
CAD	Concreto de Alto Desempenho
CH	Hidróxido de cálcio
cm	Centímetro (10^{-2} m)
cm ³	Centímetro cúbico
CaO	Óxido de cálcio (cal livre)
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
CP	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
DLS	Dynamic light scattering (Espalhamento dinâmico de luz)
DRX	Difração de raios X
FRX	Espectroscopia por Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MPa	Mega Pascal, unidade de medida de resistência
min	Minutos
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
NS	Nanossílica
NSF	Nanossílica Funcionalizada
PCE	Aditivo Superplastificante Policarboxilato
OPC	Cimento Portland comum

pH	Potencial Hidrogeniônico
PIM	Porosimetria por intrusão de mercúrio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SCM	Material cimentício suplementare
SP	Superplastificante
TGA	Análise Termogravimétrica
UnB	Universidade de Brasília
UFG	Universidade Federal de Goiás

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será abordada a importância do tema, a motivação da pesquisa e os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

1.1 Importância do tema

Para Du *et al* (2014), o concreto é o material sintético mais usado, apesar de ser vulnerável à entrada de fluidos/íons agressivos em um ambiente severo devido à sua microestrutura porosa. Com a ampla utilização do concreto na construção civil, é importante melhorar as propriedades físico-químicas do cimento, pois a qualidade do concreto depende da pasta de cimento e dos agregados (KOSMATKA *et al.*, 2002). Dessa forma, o uso de nanopartículas em materiais à base de cimento atraiu intenso interesse porque podem fornecer algumas propriedades únicas em nanoescala.

Segundo Xu *et al.* (2016), nos últimos anos, os efeitos das nanopartículas nas propriedades de materiais à base de cimento têm sido amplamente investigados e podem desempenhar um papel importante para um uso eficiente do cimento. Segundo Zhao *et al.* (2020), a nanociência e a nanotecnologia são campos emergentes da ciência e da tecnologia com o objetivo de entender e controlar a matéria em nível nanométrico. Os nanomateriais incluem nanotubos de carbono (CNTs), nanofibras de carbono (CNFs), grafeno, óxido de grafeno (GO), nanossílica (NS), nano-carbonato de cálcio (nano-CaCO₃) e hidrato de silicato de nano-cálcio (nano-C-S-H).

Os nanomateriais possuem excelentes propriedades e funções que podem proporcionar aos compósitos cimentícios alto desempenho com altas propriedades mecânicas e de durabilidade (MA *et al.*, 2010; CUI *et al.*, 2016; KIM *et al.*, 2014; HAN *et al.*, 2015; GARCÍA-MACÍAS *et al.*, 2017). Com o avanço da nanotecnologia, vários estudos foram realizados para investigar as propriedades dos nanomateriais interagindo com os produtos de hidratação do cimento (BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004; MAKAR *et al.*, 2009; LAND e STEPHAN, 2012; HAN *et al.*, 2013; PAN *et al.*, 2015; AGGARWAL *et al.*, 2015; MOHAMMED *et al.*, 2015).

Devido aos seus tamanhos de partículas finas, área superficial notável e alta reatividade, a NS se apresenta como uma das nanopartículas mais comumente usadas em materiais à base de cimento. A NS possui uma reatividade pozolânica mais rápida e um efeito acelerador na

hidratação do cimento (SENF *et al.*, 2009; MADANI *et al.*, 2012). Pesquisas demonstraram um ganho na resistência à compressão de misturas formuladas com nanopartículas de sílica (FENG *et al.*, 2020; FERNÁNDEZ *et al.*, 2013). Além disso, segundo Mendes e Repette (2019) e Fernández *et al.* (2013), o efeito de empacotamento que melhora a distribuição granulométrica, reduzindo a porosidade e a pozolanicidade entre NS e hidróxido de cálcio (CH) produzindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), são os principais efeitos da NS na microestrutura da matriz do cimento Portland.

Concretos incorporados com NS resultam em microestrutura mais densa e compacta com menor quantidade de cristais de hidróxido de cálcio (SAID *et al.* 2012; GIVI *et al.* 2010; GIVI *et al.* 2011; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2013). De acordo com Shih *et al.* (2006) tanto o efeito de preenchimento quanto a reação pozolânica tornam os materiais siliciosos um dos principais ingredientes dos compósitos à base de cimento Portland de alto desempenho.

No entanto, a adição de nanopartículas as matrizes de cimento não trazem apenas benefícios. A quantidade excessiva de NS pode causar aglomeração, devido à dispersão inadequada, o que resulta em efeitos negativos sobre o comportamento reológico, trabalhabilidade e propriedades endurecidas finais de compósitos de cimentos (DURGUN e ATAHAN (2017); REN *et al.*, 2020). Devido à sua alta energia de superfície (YANG *et al.*, 2021; FRAGA *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2013; HOU *et al.*, 2013, 2013; BAHMANI *et al.*, 2016; DURGUN e ATAHAN, 2017; ANDRADE *et al.*, 2018; GANESH RATHOD *et al.*, 2018; SONEBI *et al.*, 2015) as nanopartículas de sílica se aglomeram facilmente, dificultando sua dispersão uniforme no concreto (FANG *at al.*; 2021). A aglomeração de nanopartículas de sílica pode afetar adversamente as propriedades reológicas e as propriedades mecânicas de longo prazo do concreto (YAJUN *et al.*, 2003).

A limitação da trabalhabilidade das pastas e argamassas pode ocasionar possíveis problemas na durabilidade e resistência a longo prazo (SAID *et al.*, 2012; BALAPOUR *et al.*, 2018; LIM *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2020). Já o rápido ganho de resistência nas idades iniciais introduzido pela utilização de NS, traz como consequência negativa a retração autógena. Para evitar estes efeitos indesejados, alguns aditivos têm sido utilizados, como superplastificantes e aditivos redutores de retração. (KONG, DEYU *et al.*, 2013; MANZANO (2016); GU, WEI *et al.*, 2017; XU, YANG *et al.*, 2020).

A modificação da superfície da NS através de processos de funcionalização tem se apresentado como uma solução para vencer os desafios na utilização de NS nas misturas a base de cimento. (COLLODETTI *et al.*, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015; GU, WEI; *et al.*, 2017; GU *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2020; DILEEP *et al.*, 2021). A funcionalização, é o processo de anexar grupos funcionais à superfície de nanopartículas a fim de contribuir para a estabilização e dispersão desses materiais.

Em se tratando da NS, a reação química que ocorre durante a funcionalização, substitui os grupos silanóis (OH) da superfície da NS por um outro grupo de maior interesse, geralmente os grupos amina, normalmente utilizando o reagente 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES). De acordo com Collodetti *et al.* (2014), Vasconcellos *et al.* (2020) e Fraga *et al.* (2021) a cinética de hidratação de pastas de cimento é alterada com a incorporação da NSF quando comparada com uma pasta de referência contendo apenas cimento ou com uma pasta contendo NS. Os efeitos variam de acordo com o grupo químico utilizado, porém, em geral, há um atraso na hidratação do cimento. Estudos com NSF com aminosilano mostram uma melhora na dispersão do material, evitando a aglomeração o que pode levar a uma aceleração na hidratação do cimento e o preenchimento dos vazios internos da matriz cimentícia, tornando a microestrutura dos compósitos mais compacta e melhorando a resistência à compressão (RONG *et al.*, 2020; GU *et al.*, 2017).

De acordo com Collodetti *et al.* (2014) a sílica amorfa apresenta uma concentração máxima de grupos OH na superfície que são aptos para serem substituídos por outros grupos orgânicos, sendo assim, há um percentual máximo que a NS permite para enxertos de grupos funcionais em sua superfície, atingindo o grau de saturação. Os resultados das pesquisas de Vasconcellos (2021), Martins (2022) e Vasconcellos *et al.* (2023) demonstram que quanto maior a teor de APTES nas NSF, maior é o retardo das reações de hidratação das pastas. Dessa forma, o teor de APTES sobre a NS pode influenciar no efeito da NSF nos materiais cimentícios, o que torna importante o estudo mais aprofundado sobre o efeito da redução do teor de APTES da NSF com aminosilano nas propriedades mecânicas e microestruturais dos materiais cimentícios.

1.2 Motivação da Pesquisa

O grupo de pesquisa “Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios” da Universidade de Brasília - UnB e a equipe do projeto de pesquisa intitulado “Microestrutura de pastas de cimento

Portland com incorporação de NS funcionalizada com grupos amina”, vem desenvolvendo algumas pesquisas importantes com nanomateriais, para avaliar as propriedades das NS’s e das NSF’s nas pastas e argamassas de cimento Portland.

Esta pesquisa se insere na área de Construção Civil do Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC – UnB), especificamente na linha de pesquisa: “Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção”, tendo como tema o efeito da redução do teor de APTES da nanossílica funcionalizada com aminosilano nas propriedades mecânicas e microestruturais dos materiais cimentícios, dando continuidade e uma contribuição singular aos estudos já realizados por este grupo de pesquisa.

Vasconcellos (2021) estudou a microestrutura de pastas de cimento Portland com a incorporação de NSF com grupos amina. Neste estudo foram avaliadas a nanossílica coloidal comercial (NS) e a NSF, produzida com a utilização de NS e o reagente 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) com razão molar APTES:NS de 1:28,62. Foram utilizados três teores de substituição de nanossílica (NS e NSF) 0,3%, 0,9% e 2,7% sobre a massa de cimento. Também foi confeccionada uma pasta de referência, utilizando água, cimento e aditivo superplastificante com relação a/agl de 0,4, assim como as demais. Neste estudo, verificou-se que a funcionalização da NS resultou no retardo das reações de hidratação do cimento Portland e contribuiu para a densificação da microestrutura das pastas de cimento.

Martins (2022) estudou a microestrutura de pastas de cimento Portland contendo NSF com diferentes proporções de aminosilano. Foram avaliadas uma pasta de referência, uma pasta com substituição de 1% da massa de cimento por NS coloidal e três pastas com substituição de 1% da massa de cimento por 1% de NSF funcionalizadas respectivamente com 4, 6 e 8 ml de APTES. Neste estudo, Martins (2022) observou que a funcionalização da NS com diferentes proporções de APTES/NS provocam alterações quanto a cinética de hidratação, na formação do C-S-H, na distribuição de tamanho dos poros e na resistência à compressão das pastas de cimento Portland e constatou também um retardo no tempo de indução conforme também observado por Vasconcellos (2021) e Vasconcellos *et al.* (2023).

As pesquisas de Martins (2022) indicam que a relação APTES/NS coloidal que proporciona saturação da superfície da NS é em torno de 6ml/60ml e 8ml/60ml. A saturação dos grupos OH com APTES reduz a quantidade de grupos OH livre para a reação pozolânica, provocando uma

possível redução do efeito da NSF nos compósitos cimentícios. Constatou também que, a funcionalização da NS com menor proporção de aminosilano (NSFA4) provocou menor retardo das reações de hidratação do cimento Portland, e ao mesmo tempo pode ter contribuído para a densificar a microestrutura das pastas de cimento, melhorar a qualidade do C-S-H, a durabilidade e a resistência à compressão.

Por esta razão, dando continuidade aos estudos de Martins (2022), o presente estudo visa a aplicação da NSF em pastas e argamassas a base de cimento Portland com teores de substituição de 1% da massa do cimento por NSF funcionalizada com 1, 2 e 4 ml de APTES, respectivamente, a fim de verificar o efeito da redução do teor de APTES da NSF com aminosilano nas propriedades mecânicas e microestruturais dos materiais cimentícios, sendo a NSF funcionalizada com 4ml de APTES a amostra de referência, uma vez que foi a NSF que aparentou melhores resultados quando utilizada nos materiais cimentícios de acordo com as pesquisas de Martins (2022).

Esta pesquisa traz um aprofundamento do conhecimento sobre a microestrutura de pastas de cimento Portland com NSF e o efeito da utilização de baixos teores do reagente de funcionalização da NS, visto que não há na literatura publicações neste sentido. Assim, este trabalho contribui para preencher uma lacuna na literatura sobre o tema.

1.3 Objetivos da Pesquisa

1.3.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo geral verificar o efeito da funcionalização da NS com baixos teores de APTES nas propriedades no estado fresco e endurecido e na microestrutura dos materiais cimentícios.

1.3.2 Objetivos Específicos

Este trabalho tem como os objetivos específicos:

- produzir as NSF através da funcionalização da NS em meio aquoso com APTES (aminosilano) e solvente (diclorometano) e caracterizar a NSF com diferentes teores de APTES (1 ml, 2 ml e 4 ml);

- investigar a influência da NSF com baixos teores de APTES no calor de hidratação de pastas de cimento Portland;
- analisar a influência da NSF com baixos teores de APTES na resistência à compressão de pastas e argamassas, bem como nos teores de CH e C-S-H e na porosidade de pastas de cimento Portland.

1.4 Estrutura da Dissertação

Este trabalho de mestrado foi dividido em 5 capítulos. O primeiro capítulo trata da introdução com importância, motivação, objetivos e estrutura da tese.

No segundo capítulo foi apresentado o estado da arte sobre a importância da NS na indústria do cimento, enfatizando os efeitos da NS nos materiais cimentícios, a importância da NS funcionalizada com aminosilano (NSF) e seus efeitos nos materiais cimentícios, e, por fim, o efeito do teor de funcionalização nas propriedades mecânicas e microestruturais das pastas e argamassas a base de cimento.

O terceiro capítulo aborda o programa experimental que foi desenvolvido para alcance dos objetivos. O programa experimental foi dividido em 2 etapas: Etapa 1: Produção e caracterização das NSF's. Etapa 2: Investigação da influência da incorporação das NSF's produzidas com diferentes proporções de APTES/NS na nano/microestrutura das pastas e argamassas.

O quarto capítulo traz os resultados experimentais obtidos com análise e discussões dos dados. A apresentação dos resultados e discussões segue a ordem das etapas desenvolvidas no programa experimental.

O quinto capítulo traz as conclusões obtidas com base nos resultados experimentais e sugestões de trabalhos futuros.

E por fim, são listadas as referências utilizadas para embasamento desta dissertação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nos dias atuais a utilização de recursos naturais de forma econômica e eficaz torna-se cada vez mais urgente. Dentro deste contexto, buscando alternativas ambientalmente sustentáveis se encontra a necessidade de reduzir a quantidade de cimento utilizada para fabricação de concretos e argamassas, uma vez que este produto é responsável por grande parte da emissão de CO₂ durante seu processo de fabricação, motivo pelo qual tem se tornado alvo de críticas nas últimas décadas. Segundo Abdalla *et al.* (2022), a fabricação de cimento é responsável por 8-9% das emissões antropogênicas globais de CO₂. De acordo com os autores, aproximadamente 5 a 6 bilhões de toneladas de cimento são produzidas globalmente a cada ano, o que se traduz no consumo per capita de 1 tonelada de cimento por ano. Uma das formas de diminuir o consumo de cimento é produzir concretos de melhor desempenho.

Pesquisadores têm utilizado diferentes tipos de materiais cimentícios suplementares (SCM's) no cimento Portland, buscando modificar a porosidade, morfologia, composição e nanoestrutura dos géis C-S-H, a fim de melhorar as propriedades mecânicas e duráveis da pasta de cimento (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2017), e reduzir a quantidade de cimento a ser utilizada nas misturas cimentícias.

De acordo com Kumar *et al.* (2022), os SCM's tem sido frequentemente utilizadas como materiais de substituição ao cimento em concreto de alto desempenho (CAD), e muitos estudos exploraram a influência destes materiais no comportamento reológico deste tipo de concreto.

De acordo com Chithra *et al.* (2016), o CAD tem sido amplamente utilizado em todo o mundo nas últimas três décadas. A resistência à compressão do CAD pode variar de 20 MPa a 200 MPa. Além dos requisitos de resistência, os critérios de trabalhabilidade e durabilidade desempenham um papel vital na produção desse tipo de concreto. Portanto, torna-se necessário o uso de materiais em alta quantidade e qualidade para atender tais requisitos.

Nos estudos recentes sobre o aumento da resistência e durabilidade do cimento, os nanomateriais têm recebido grande atenção devido à sua capacidade de controlar a estrutura do cimento em nanoescala (SENFEE *et al.*, 2011; RASHAD, 2013). De acordo com Abdalla *et al.* (2022), nanomateriais são os materiais com diâmetro de partícula entre 1 e 100 nm, que

recentemente, tem sido incorporado em compósitos de concreto e cimento como substituto parcial do ligante ou como material de adição, pois modifica a reologia e a microestrutura em nano escala, melhorando significativamente as características mecânicas e de durabilidade dos compósitos cimentícios.

Entre todos os nanomateriais, a NS tem sido utilizada nos concretos devido ao impacto de preenchimento de poros, sendo que apenas uma quantidade limitada de NS, normalmente com 0 a 5 por cento de substituição, é suficiente para melhorar o CAD. Sendo assim, conforme Kumar *et al.* (2022), a melhoria que a NS traz para as propriedades do CAD resulta numa diminuição da quantidade de cimento destinada a produção do concreto, trazendo consigo à conservação do meio ambiente, utilizando os recursos naturais de forma eficaz e econômica.

Antes de aprofundar no tema desse estudo, é necessário fazer algumas considerações a respeito da química do cimento a fim de facilitar a compreensão deste artigo. Alguns óxidos têm sua nomenclatura química abreviada, como por exemplo: CaO (C), SiO₂ (S), Al₂O₃ (A), Fe₂O₃ (F). Assim como para os óxidos, a fórmula química da água também é abreviada, H₂O (H). A partir desses óxidos, alguns compostos são formados e fazem parte da composição química do cimento Portland, como demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Notação típica da química do Cimento Portland e da composição química dos compostos

Compostos	Fórmula Química	Nomenclatura
3CaO. SiO ₂	C ₃ S	Silicato tricálcico
2CaO. SiO ₂	C ₂ S	Silicato bicálcico
3CaO. Al ₂ O ₃	C ₃ A	Aluminato tricálcico
4CaO. Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	Ferro-aluminato tetracálcico
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O	AFt	Etringita primária
Ca ₄ Al ₂ O ₆ (SO ₄) .14H ₂ O	AFm	Monossulfato hidratado
3CaO. SiO ₂ . 3H ₂ O	C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
Ca(OH) ₂	CH	Hidróxido de cálcio

2.1 Importância da NS na Indústria do Cimento

De acordo com Collodetti *et al.* (2014) as melhorias no desempenho do concreto e prolongamento de sua vida útil estão entre as alternativas para reduzir o consumo de energia associado à produção de cimento Portland. Outra alternativa é a substituição de parte do

cimento por materiais cimentícios suplementares (SCM's). Dessa forma, a incorporação de SCM ao cimento Portland comum (OPC) tem sido cada vez mais estudada, como forma de reduzir a pegada de carbono e o consumo de energia uma vez que reduz a quantidade necessária de clínquer para a produção de concretos e argamassas a base de OPC.

HOU *et al.* (2013), consideram que um passo muito importante no desenvolvimento do concreto durante as últimas décadas é a utilização de SCM's. Para Andrade (2017) a incorporação de adições minerais em concretos contribui de várias maneiras para melhorias na resistência, na impermeabilidade e na durabilidade do material.

De acordo com Khan *et al.* (2022), muitas nanopartículas têm sido investigadas, incluindo nano ZnO, nano Fe₂O₃, nano Al₂O₃, nano TiO₂ e NS. Porém entre elas, a utilização de NS em materiais cimentícios tem aumentado a resistência a compressão, encurtado os tempos de pega inicial e final e aumentado a resistência ao envelhecimento precoce de materiais a base de cimento, sendo a NS considerada um SCM de alta reatividade para produção de CAD's. Tais benefícios são oriundos da nanoestrutura da NS que fornece uma alta área superficial específica funcionando como um aglutinante para o cimento.

A NS tem se tornado a principal nano partícula de óxido estudada para materiais à base de cimento, e dois fatores podem explicar esse esforço maior para pesquisas com este material: sua densidade real de cerca de 2,25 a 2,54 g/cm³ que leva a uma relação custo x volume mais barata para as nanopartículas de óxido e sua reação pozolânica que está diretamente ligada à sua alta área superficial, entre 50 e 750 m²/g (MENDES *et al.*, 2015).

De acordo com Aïtcin (1998), a adição de NS atua de duas formas distintas: uma química e uma física. A ação física corresponde à atuação do material como filler, ou seja, as partículas situam-se nos espaços entre os grãos maiores, provocando uma distribuição uniforme dos produtos de hidratação e contribuindo para uma estrutura mais densa, menos permeável e mais resistente. A ação química ocorre devido à sua alta reatividade, promovendo reações pozolânicas. A NS reage rapidamente com o CH formado durante a hidratação do cimento, resultando em mais C-S-H, composto resistente que tende a preencher os vazios capilares.

Segundo Sobolev e Sanchez (2010), a ação benéfica das nano partículas na microestrutura e no desempenho de materiais à cimentícios pode ser explicada pelos seguintes fatores:

- (1) Quando bem dispersas, aumentam a viscosidade da fase líquida, ajudando na suspensão dos grãos de cimento e dos agregados, e melhorando assim a resistência à segregação;
- (2) Preenchem os espaços vazios que existem entre os grãos, tornando a mistura mais densa (efeito filler);
- (3) Agem como centros de cristalização durante a hidratação do cimento, acelerando a hidratação;
- (4) Favorecem a formação de pequenos grupos uniformes de silicato de cálcio hidratado;
- (5) Melhoram a zona de transição, fortalecendo a ligação entre agregado e pasta.

A NS pode ser considerada um SCM de alta reatividade e que pode ser utilizada para produção de concretos com propriedades diferenciadas, inclusive para concreto de alto desempenho.

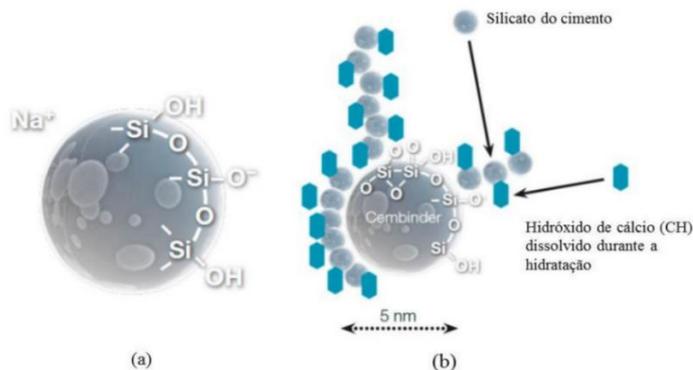
Segundo Feng *et al.* (2020), embora os nanomateriais possam melhorar o desempenho geral do concreto e expandir suas aplicações, conferindo-lhe novas funções, o alto custo dos nanomateriais costuma ser o motivo que dificulta seu uso generalizado. O custo torna-se ainda maior quando os nanomateriais não são utilizados de forma eficiente devido ao seu grande potencial de aglomeração. As nanopartículas têm um custo unitário de 100 até 1000 vezes maior que o cimento Portland ou outras matérias-primas convencionais empregadas para a produção de materiais à base de cimento, sendo um aspecto econômico importante para o design dos materiais (MENDES e REPETTE, 2015; FANG *et al.*, 2021). Estudos referentes aos nanomateriais tem tido cada vez mais importância, pois os efeitos das nanopartículas nas propriedades de materiais à base de cimento podem desempenhar um papel importante para um uso eficiente do cimento (XU *et al.*, 2016).

Segundo Ghafari *et al.* (2014), o concreto de ultra-alto desempenho é um dos tipos de concreto mais promissores, desenvolvido na última década, sendo caracterizado por uma microestrutura densa, que apresenta ultra-alta resistência à compressão e ultra-alta durabilidade. A composição principal do concreto de ultra-alto desempenho contém uma grande quantidade de cimento, geralmente entre 800 e 1100 kg/m³, que é cerca de três a quatro vezes mais que a quantidade de cimento no concreto convencional (RICHARD e CHEYREZY, 1995). Portanto, de acordo com Ghafari *et al.* (2014), a mistura de cimento com materiais finos de alta pozolanicidade, como a NS, pode ser uma opção adequada para reduzir o alto volume de cimento na dosagem deste tipo de concreto.

Ganesh *et al.* (2016) investigaram o efeito de partículas de NS amorfa nas propriedades mecânicas e durabilidade de duas misturas de concreto de alta resistência. A NS em pó foi usada como substituição parcial do cimento nas dosagens de 1% e 2% em peso da massa de cimento. Os resultados mostram que houve melhorias significativas no desempenho das amostras com substituição de 2% em peso do cimento por NS. Realizaram também avaliações de durabilidade e observaram uma resistência significativa à penetração de cloreto, sorvibilidade e absorção de água nas amostras com NS. Essas melhorias podem ser atribuídas principalmente à maior área de superfície específica da NS.

De acordo com Santos (2016), a atuação da NS na hidratação se dá por meio das seguintes etapas: silicatos de cálcio são criados durante a hidratação do cimento, quando a NS e o CH são dissolvidos, tornando-se disponíveis para reagir; as partículas de NS atraem as partículas de CH dissolvidas, originando mais C-S-H; os novos géis de C-S-H aumentam a densidade da pasta de cimento, reforçando a estrutura entre os grãos de cimento. Uma imagem ilustrativa da partícula de NS e seu mecanismo de ação são mostrados na Figura 1.

Figura 1 - (a) Representação esquemática de uma partícula de nanossílica; (b) mecanismo de atuação da NS na hidratação do cimento (AKZONOBEL, 2013).



2.2 Efeito da NS nos Materiais Cimentícios

Segundo Qing *et al.* (2008), as propriedades mecânicas são as mais avaliadas dentre os trabalhos que abordam adição de NS em materiais cimentícios, sendo a resistência à compressão a principal delas.

Espera-se que a incorporação de aditivos ultrafinos em sistemas cimentícios melhore as propriedades de pastas frescas e endurecidas por meio de um efeito de carga preenchendo os vazios entre os grãos de cimento (GU *et al.*, 2017).

De acordo com Sousa (2017), a adição de NS ao cimento Portland produz uma reação pozolânica que resulta num aumento do comprimento médio da cadeia de C-S-H, conferindo uma estrutura de ligação mais compacta e estável devido à formação de microestruturas mais densas. (HOU *et al.*, 2013; KAWASHIMA *et al.*, 2013; MONASTEIRO *et al.*, 2015).

De acordo com Fernández *et al.* (2012) a adição de NS em materiais cimentícios tem despertado crescente interesse devido ao efeito de preenchimento, que melhora a distribuição granulométrica, reduzindo a porosidade, e a reação pozolânica entre NS e o CH produzindo C-S-H.

Em comparação com outras nanopartículas, a NS apresenta uma vantagem única em fornecer maior produção de CH de hidratação do cimento, possuindo uma reatividade pozolânica mais rápida e um efeito acelerador na hidratação do cimento (SENFEE *et al.*, 2009; MADANI *et al.*, 2012), além de combinar com CH para formar um gel C-S-H, que afeta as quantidades e morfologias dos produtos de hidratação (VARGHESE *et al.*, 2019; FU *et al.*, 2022).

A NS pode adsorver fortemente Ca^{2+} , o que pode reduzir a concentração de Ca^{2+} na pasta de cimento, acelerar as taxas de dissolução de C_2S e C_3S e encurtar o período de indução da hidratação do cimento (BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004; SINGH *et al.*, 2015).

Segundo Fraga *et al* (2020), quando totalmente dispersa, a NS apresenta um diâmetro equivalente médio de partículas menor que $0,01\ \mu\text{m}$ enquanto o cimento Portland varia entre $1\ \mu\text{m}$ e $100\ \mu\text{m}$. Por ser muito mais fina do que o cimento, tende a ser eficaz no preenchimento dos vazios entre os grãos de cimento, aumentando a densidade de empacotamento dos materiais cimentícios, o que melhora a resistência e durabilidade do material. (LI *et al.*, 2017; SENFF *et al.*, 2009).

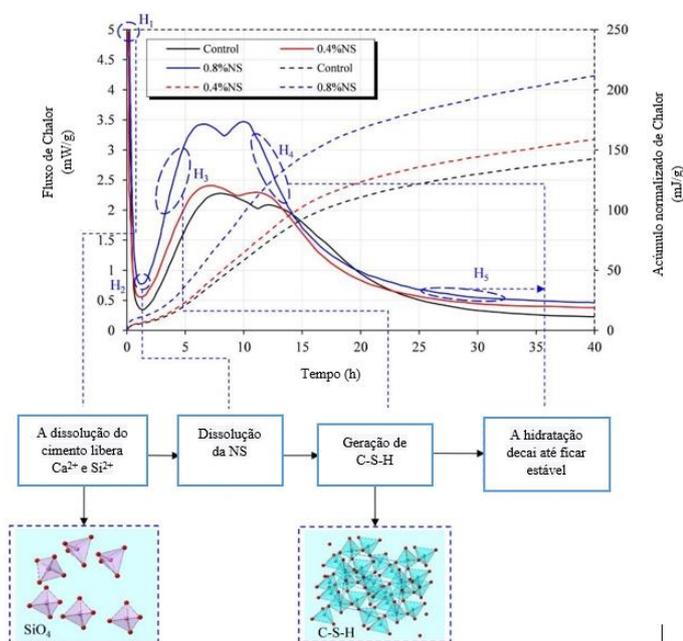
Yang *et al* (2021) adicionaram partículas de NS a uma pasta de cimento e descobriram que a NS acelerou significativamente a hidratação inicial do cimento. Isso é atribuído à grande área superficial específica da NS, que aumenta as taxas de adsorção e dissolução do Ca^{2+} , reduz a

migração de água e íons e promove a hidratação do cimento. Esses efeitos encurtam o período de indução da hidratação e aumentam a altura do pico exotérmico de hidratação, o que acelera significativamente a hidratação do cimento.

Ma *et al.* (2020) estudaram a influência da NS no processo de hidratação do cimento e descobriram que a liberação inicial de calor aumentou significativamente durante a adição de NS. Isso adiantou o período de aceleração da hidratação da pasta de cimento e encurtou a indução da hidratação até certo ponto. A NS acelera a hidratação do cimento através da nucleação e reação química na fase inicial e melhora a taxa de hidratação do cimento.

Rupasinghe *et al.* (2017) testaram o calor de hidratação em uma pasta de cimento e descobriram que a NS encurtou o período de indução de hidratação. Consequentemente, o pico exotérmico do período de aceleração da hidratação do cimento se deslocou para a direita, o que é altamente consistente com as conclusões da pesquisa de Givi *et al.* (2010) e Zhang *et al.* (2012). Esses efeitos podem ser vistos na Figura 2.

Figura 2 - O efeito da NS na taxa de hidratação do cimento (RUPASINGHE *et al.*, 2017)

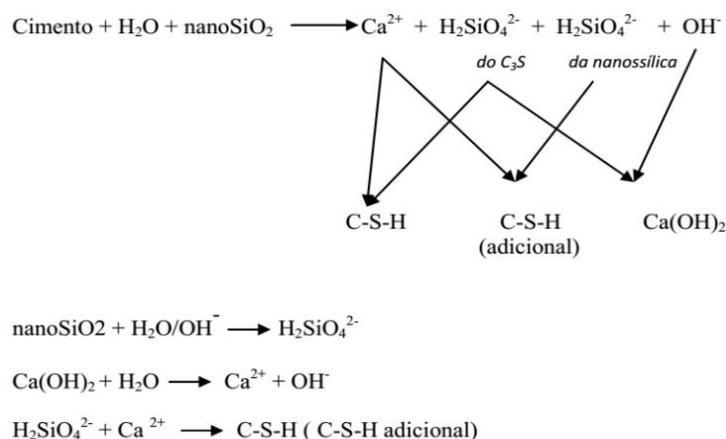


Para Yang *et al.* (2021), os tempos de pega inicial e final da pasta de cimento diminuem com o aumento da quantidade de NS. A principal razão é que o NS em nanoescala pode atuar como

núcleos de cristal para acelerar a hidratação do cimento e, assim, reduzir o período dormente de hidratação e encurtar significativamente o tempo inicial de pega. Além disso, a reação pozolânica entre NS e o CH pode promover ainda mais o processo de hidratação, reduzindo o tempo de pega final.

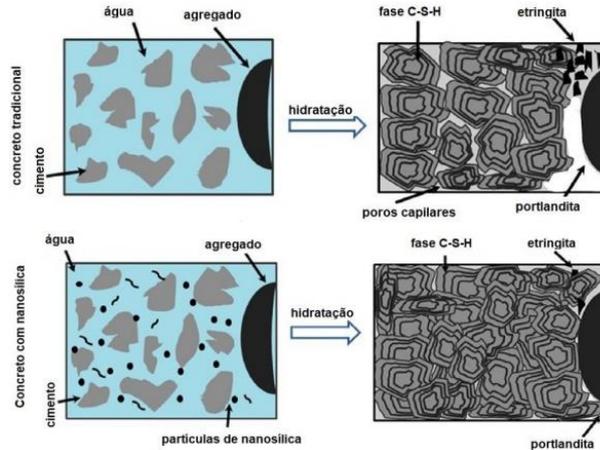
De acordo com Singh *et al.* (2013) e Schmalz (2018) na presença de NS há dois possíveis mecanismos de reação durante a hidratação do cimento: as reações pozolânicas e as reações de nucleação. Nas reações pozolânicas, quando a NS é adicionada aos grãos de cimento, há a formação do $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, que reage com o Ca^{2+} disponível na reação, formando um novo produto: silicato de cálcio hidratado adicional (C-S-H), principal responsável pela resistência mecânica da pasta de cimento. Esse C-S-H, inicialmente formado, se espalha na mistura cimentícia e promove a formação de uma fase C-S-H mais compacta. Assim, a formação da fase C-S-H já não fica limitada à superfície das partículas C_3S , mas também ocupa espaço nos poros do material. A formação de um grande número de C-S-H provoca assim uma aceleração da hidratação do cimento, além disso, o CH que não contribui para o desenvolvimento da resistência, é consumido (SINGH *et al.*, 2013; AGGARWAL *et al.*, 2015, SOUSA, 2017). A Figura 3, mostra um esquema simplificado da reação de hidratação do cimento e da reação pozolânica com adição de NS.

Figura 3 - Reação pozolânica resultando na formação de C-S-H adicional (SINGH *et al.*, 2013; SOUSA, 2017)



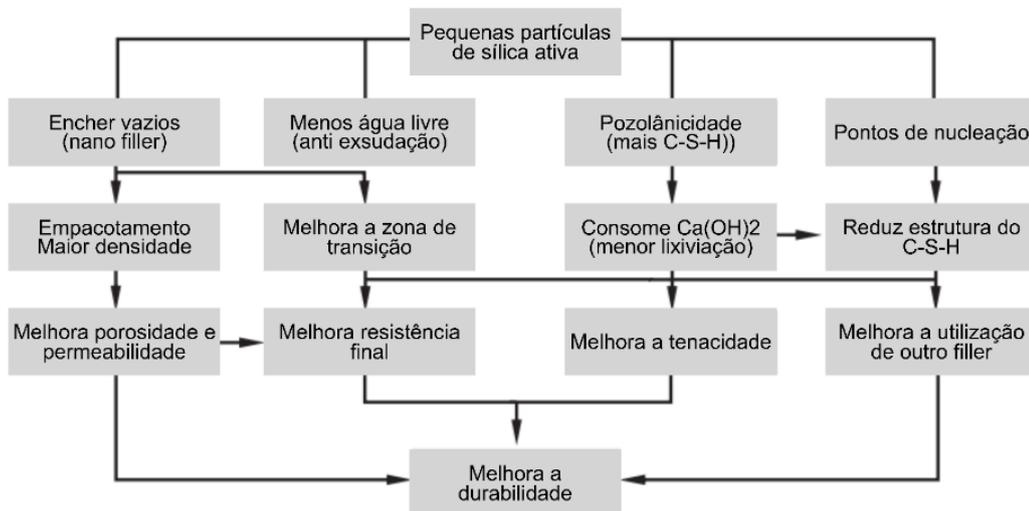
A Figura 4 ilustra a diferença da fase C-S-H em um concreto tradicional e em um concreto que recebeu adição de NS.

Figura 4 - Reações de hidratação do cimento na presença de NS (SINGH *et al.*, 2013).



Para Gu *et al.* (2017) e Fang *et al.* (2021), essa formação de C-H-S pozolânico melhora a microestrutura da pasta através de um preenchimento do espaço interpartículas, levando a um empacotamento mais denso e reduzindo a necessidade de água, melhorando as propriedades mecânicas e a durabilidades de concretos e argamassas. A Figura 5 mostra uma representação esquemática dos efeitos da adição de NS em concretos e argamassas.

Figura 5 - Representação esquemática dos efeitos da adição de NS em concretos e argamassas (adaptado de BIANCHI, 2014).



Para Ghafari *et al.* (2014), as principais vantagens na utilização de NS em concretos são: o aumento da viscosidade da fase líquida, que contribui para melhorar a resistência à segregação e a trabalhabilidade do concreto; a aceleração das reações de hidratação do cimento, gerada pela

formação de pontos de nucleação na mistura e o preenchimento dos vazios da matriz, que diminui a porosidade do concreto, gerando uma matriz mais densa, mais resistente à permeabilidade de agentes externos, com mais C-S-H, influenciando significativamente na sua durabilidade (ANDRADE, 2015).

De acordo com Yang *et al.* (2021), pesquisas mostraram que, em comparação com a pasta de cimento comum, a adição de NS evitou a segregação (MOON *et al.*, 2016), diminuiu a trabalhabilidade e o abatimento, melhorou a tensão de escoamento e a tensão de cisalhamento (SAFI *et al.*, 2018), acelerou o processo de pega e hidratação (CHEN *et al.*, 2019), aumentou drasticamente a resistência à compressão inicial e a resistência de ligação da interface entre o agregado e a pasta (BEDE *et al.*, 2015), melhorando assim a impermeabilidade e durabilidade (QING *et al.*, 2007).

Wu *et al.* (2016) compararam os efeitos de diferentes dosagens de NS na estrutura de poros de um concreto de alta resistência. Quando a dosagem de NS aumentou de 0% para 1,0% da quantidade de cimento, a porosidade diminuiu de 18% para 13,5%, enquanto que quando a dosagem aumentou ainda mais de 1,0% para 2,0%, a porosidade aumentou de 13,5% para 15%. Isso mostra que o NS preenche efetivamente os poros internos do concreto de alta resistência e seu alto teor leva à aglomeração, o que limita o efeito de preenchimento do NS, reduz a fluidez da pasta de cimento e aumenta a porosidade do concreto de alta resistência.

Para Fu *et al.* (2022), o efeito de preenchimento de NS pode melhorar a estrutura dos poros dos materiais à base de cimento e refinar sua distribuição de tamanho. Além disso, a nucleação e a reação química de NS formam um gel C-S-H de alta densidade, reduzem a saturação de cristais de CH nos poros, e melhoram ainda mais a estrutura dos poros, reduzindo os poros capilares e aumentando o número de poros do gel.

De acordo com Santos (2016) e Senff *et al.* (2009), quando a NS é incorporada na mistura, ela exerce influência direta na demanda de água. Se o teor de água é mantido, a NS melhora o empacotamento das partículas de cimento, diminuindo o volume entre elas, o que torna a pasta mais fluida (KONG *et al.*, 2013). No entanto, os aglomerados de NS possuem alta adsorção de água devido à elevada área superficial e porosidade. Teoricamente, a adição de NS melhorará

a fluidez da pasta apenas se todos os aglomerados puderem atuar como filler e ocupar os espaços vazios entre as partículas de cimento, liberando um pouco de água livre (MORAIS, 2012).

De acordo com Gu *et al.* (2017) e Zhao *et al.* (2020), a eficácia do emprego de NS para melhorar as propriedades de materiais à base de cimento depende em grande parte da dispersão adequada das nanopartículas de sílica, pois essas partículas pequenas com grande área superficial geralmente possuem forças atrativas de superfície consideráveis que aumentam seu potencial de aglomeração, diminuindo sua eficácia quando utilizada com o cimento Portland.

Segundo Dong *et al.* (2022) há uma forte tendência de aglomeração da NS devido a sua dimensão nanométrica, o que diminui a ocorrência das reações pozolânicas em razão a redução da área superficial de contato (GU *et al.*, 2017), dificultando assim o aproveitamento total desse precioso material (KORAYEM *et al.*, 2017). De acordo com Zhao *et al.* (2020), essa aglomeração leva à formação de muitos locais defeituosos no nano compósito, limita a eficiência dos nanomateriais na matriz e aumenta o custo dos nano compósitos. A formação e presença desses aglomerados dificulta a dispersão adequada das nanopartículas nas misturas de cimento, levando à criação de zonas fracas no produto final, afetando o comportamento reológico da pasta e as propriedades finais endurecidas.

De acordo com Gu *et al.* (2017), quanto maior a área superficial das partículas maior será o consumo de água nas reações de hidratação, podendo diminuir a fluidez do sistema caso a quantidade de água não seja ajustada após a incorporação. A dificuldade de alcançar uma dispersão eficaz dessas nanopartículas é um problema a ser superado na utilização de NS em materiais cimentícios.

A NS pode ser utilizada em misturas binárias ou ternárias de cimento Portland, sendo comercializada em pó ou em suspensão aquosa (nanossílica coloidal). Korayem *et al* (2017), observaram que as nanopartículas de SiO₂ na forma de suspensões coloidais são mais eficazes em seu efeito de semeadura e preenchimento.

De acordo com Fraga *et al* (2020), o sistema coloidal deve ser capaz de evitar a sedimentação e a aglomeração das partículas de NS devido às forças de Van der Waals. Dessa forma, a estabilidade do sistema coloidal é obtida pela força de repulsão entre as partículas. Porém, análise feitas por Rêgo *et al* (2019) e Bolhassani e Samani (2015) com a utilização do

microscópio eletrônico de transmissão (MET) em partículas de NS coloidal revelaram que haviam partículas de NS aglomeradas, o que mostra que o sistema coloidal não garante a dispersão total das partículas de NS.

A dispersão ideal, onde as nanopartículas estão completamente separadas umas das outras e não existem agrupamentos ou aglomerados é dificilmente alcançada, mas pode-se chegar a um grau de dispersão adequado, que não interfira nas propriedades das misturas a base de cimento.

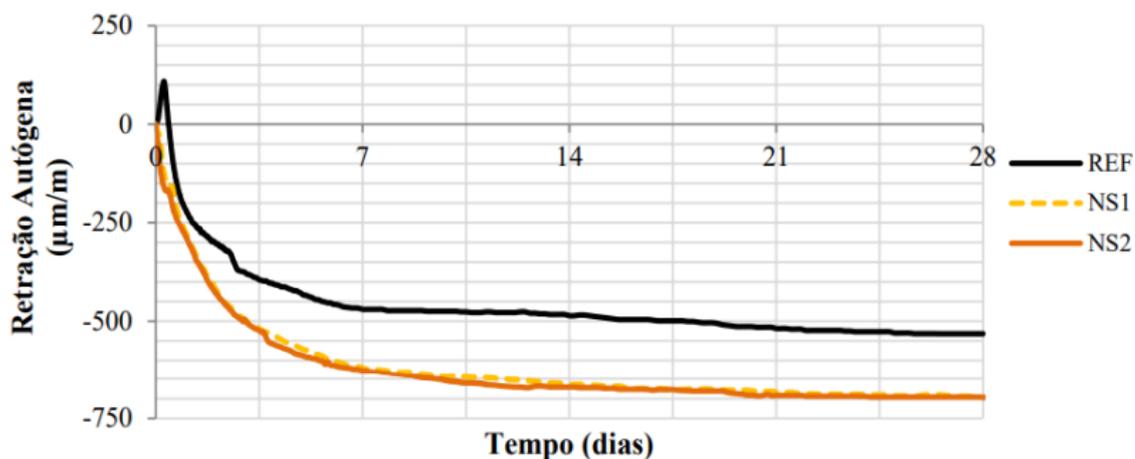
Buscando alternativas para melhorar a dispersão de nanomateriais, Fraga (2019) avaliou o efeito da ultrasonicação da sílica ativa e da NS coloidal na microestrutura das pastas ternárias de cimento. Verificou que a ultrasonicação resultou na diminuição do tamanho das partículas de sílica ativa. Dessa forma, a ultrasonicação mostrou-se eficiente para dispersar esse material. Por outro lado, ao ultrasonicar a NS coloidal não houve diferença significativa no tamanho das suas partículas, contrariando os achados de Romano *et al* (2008) e Reches *et al* (2018).

De acordo com Korayem *et al.* (2017), as modificações físicas e químicas da superfície contribuem principalmente para estabilizar as nanopartículas dispersas e prevenir a reaglomeração desses materiais dispersos. Estes tratamentos físicos de superfície funcionam diminuindo a energia superficial das nanopartículas usando mecanismos estéricos e/ou eletrostáticos, reduzindo a intensidade das forças atrativas de Van der Waals em suas superfícies.

Apesar de contribuir para o aumento da resistência à compressão e durabilidade dos materiais cimentícios de alto desempenho, a NS pode contribuir para a ocorrência de retração autógena, induzida pela aceleração da hidratação do cimento em idades precoces (CHEN *et al.*, 2019; GU *et al.*, 2016; GU *et al.*, 2017). Segundo Gu *et al.* (2017), a NS acelera a contração química, aumentando a autodessecação e a porosidade na pasta de cimento.

De acordo com Santos (2016), como pode-se observar na Figura 6, os valores absolutos para a retração autógena nos traços com NS foram maiores que para os traços de referência na ordem de 8 a 10%.

Figura 6 - Retração autógena das misturas cimentícias contendo adição de NS em comparação com o traço de referência (SANTOS, 2016)



De acordo com Santos (2016) o aumento da retração em misturas com nanossílica pode ter relação com o aumento da temperatura durante o processo de hidratação, já que a NS apresenta elevado impacto na velocidade das reações de hidratação. Além disso, misturas contendo NS são em geral menos porosas e, portanto, tem menos espaços para acomodar alterações volumétricas (BELKOWITZ *et al.*, 2015).

Por este motivo, aditivos redutores de retração (ARR) são comumente utilizados para controlar a tensão superficial nas estruturas dos poros e, assim, mitigar a retração autógena e trincas precoces em materiais cimentícios com baixa relação a/c. Os aditivos superplastificantes podem ser utilizados para melhorar a dispersão das partículas nas matrizes à base de cimento, além de aumentar a fluidez (KHHALOO *et al.*, 2016; FU *et al.*, 2022).

Um outro problema da utilização da NS é a extrema reatividade da NS nas idades iniciais que pode formar uma camada de C-S-H na superfície dos grãos de clínquer e dificultar a hidratação completa desse clínquer. Esse efeito justifica a diminuição da diferença na resistência à compressão dos materiais cimentícios com NS em relação aos materiais cimentícios referência (só com cimento) à medida que aumenta a idade de hidratação.

Os resultados de resistência a compressão obtidos por Martins (2022) mostram que apesar da NS proporcionar ganho no desempenho mecânico nas idades iniciais, aos 28 dias esse ganho inicial não tem o mesmo efeito devido à retração autógena e à formação da camada de C-S-H na superfície do clínquer, conforme constatado também por outros autores. (THOMAS *et al.*,

2011; GU *et al.*, 2017; ANDRADE *et al.*, 2019; MENG *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2021; SOUSA e RÊGO, 2021 e VASCONCELLOS, 2021; ALTHOEY *et al.*, 2023). De acordo com essas pesquisas, quando a NS é adicionada as misturas cimentícias, ocorre a formação de uma camada de C-S-H que impede a hidratação completa do clínquer prejudicando os resultados de resistência a compressão. Quando se utiliza a NSF, nota-se que ocorre um retardo na hidratação do cimento e conseqüentemente a camada de C-S-H extra não se forma tão bem nas idades iniciais o que melhora a resistência a compressão das misturas cimentícias aos 28 dias de hidratação.

Ghafari *et al.* (2014) verificou que há uma diminuição considerável nos valores de slump flow quando NS (% em peso) é incorporado à mistura cimentícia. A adição de NS às argamassas teve um efeito significativo na quantidade de água necessária na mistura. Os resultados obtidos nos estudos de Ghafari *et al.* (2014) e Quércia *et al.* (2012) confirmaram o fato de que, para um volume constante de pó, a substituição do cimento por uma partícula de pó fino com alta área superficial específica aumentará a demanda de água para manter a trabalhabilidade da mistura.

Em sua pesquisa, Singh *et al.* (2011) observou a partir de estudos de MEV, DRX e TGA que a adição de NS ao cimento reduz a lixiviação de CH por reagir no estágio inicial de hidratação e formar gel de C-S-H adicional. Verificou também que o teor de CH na pasta de cimento com NS incorporada reduziu aproximadamente 89% em 1 dia e até aproximadamente 60% em 28 dias, concluindo que adição de pequena quantidade de NS melhora significativamente a morfologia e mineralogia dos materiais cimentícios.

A incorporação de NS em materiais cimentícios tem sido cada vez mais estudada. Compreender seus efeitos positivos a fim de potencializá-los e compreender seus efeitos negativos a fim de minimizá-los ou anulá-los requer nos dias atuais grandes esforços dos pesquisadores.

2.3 Importância da NSF e seus efeitos nos materiais cimentícios

A fim de vencer os desafios para a utilização de NS em materiais cimentícios, alguns pesquisadores começaram a promover mudanças na superfície da NS, processo chamado de funcionalização (COLLODETTI *et al.*, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015; PÉREZ *et al.*, 2015; GU *et al.*, 2016; GU, RAN, *et al.*, 2017; HUANG & WANG, 2017; GU *et al.*, 2018; AZEVEDO

& GLEIZE, 2018). A presença de grupo silanóis na superfície da sílica permite que ocorra a sua modificação química, produzindo novos materiais com as mais variadas aplicações tecnológicas.

Segundo Fraga *et al.* (2021) e Martins (2022) a funcionalização é um processo químico que consiste em incluir novas funções químicas a nano partícula. Em se tratando da NS, tal reação química substitui os grupos silanóis (OH) da sua superfície por outra função de maior interesse a fim de criar adaptações conforme a necessidade, por meio de ligações covalentes (COLLODETTI *et al.*, 2014; GU *et al.*, 2016, 2018a; HUANG e WANG, 2017; VASCONCELLOS *et al.*, 2023).

Este processo também é chamado de silanização. Através de ligações covalentes entre as partes, obtém-se, um novo híbrido com interface orgânico/inorgânico, que pode apresentar características diferentes das apresentadas pelos materiais que o compõe, isoladamente (Martins, 2022).

De acordo com Gu *et al.* (2018) o interesse comercial na melhoria da durabilidade das NS's está direcionando esforços para desenvolver uma nova geração de agentes de tratamento de superfície deste material. Para Fraga *et al.* (2021) a incorporação de diferentes funcionalizantes resulta em diferentes propriedades dos materiais cimentícios, sendo o estudo do efeito de diferentes funcionalizantes de grande importância para a indústria de materiais cimentícios.

Segundo Fraga *et al.* (2021) e Martins (2022), o efeito do NSF na matriz cimentícia depende de vários fatores como o agente funcionalizante, o teor do material funcionalizante enxertado na NS, e a relação água/cimento (a/c) ou água/ligante (a/b) além do teor de adição do nanomaterial cimentício suplementar (SNCM) no compósito cimentício.

De acordo com Collodetti, Gleize e Monteiro (2014), Vasconcellos *et al.* (2020) e Fraga *et al.* (2021) a cinética de hidratação de pastas de cimento é alterada com a incorporação da NSF quando comparada com uma pasta de referência contendo apenas cimento ou com uma pasta contendo NS. Os efeitos variam de acordo com o grupo químico utilizado, porém, em geral, há um atraso na hidratação do cimento.

Conforme relatado por Fraga *et al.* (2021), várias pesquisas tratam de diferentes grupos funcionais para funcionalizar a NS, porém o que mais tem se destacado são os aminossilanos. De acordo com Vasconcellos *et al.* (2023), o aumento de publicações envolvendo a funcionalização de nanopartículas é atribuído em parte aos aminossilanos, que estão em estágios iniciais de pesquisa como agente funcionalizante (COLLODETTI *et al.*, 2014; GU *et al.*, 2017; CASAGRANDE *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2021; RONG *et al.*, 2020a ; CARNEIRO *et al.*, 2021).

2.4 NS Funcionalizada com Aminossilano (NSF)

Os aminossilanos são conhecidos por terem uma polaridade que permite que eles sejam dispersos em meio iônico (como Portland pastas de cimento) mais facilmente do que outros grupos orgânicos, como os grupos silanol presentes na NS. (KHALIL *et al.*, 2007; BERRIOZABAL e DE MIGUEL, 2010; MONASTERIO *et al.*, 2015; GU *et al.*, 2017a ,2020a; RONG *et al.*, 2020b; MARTINS *et al.*, 2020; SILVESTRO *et al.*, 2021 , 2022; FRAGA *et al.*, 2021; VASCONCELLOS *et al.*, 2023).

Estudos indicam que a funcionalização da NS com aminossilanos aumenta sua afinidade para se conectar a outros aditivos químicos, como aditivo redutor de retração (SRA) e policarboxilato superplastificantes de éter (PCE) (GU *et al.*, 2016, 2018; GU, RAN, *et al.*, 2017; GU, WEI, *et al.*, 2017). Em geral, a incorporação de silano melhora a trabalhabilidade, resistência mecânica e impermeabilidade dos materiais cimentícios (KONG *et al.*, 2015).

De acordo com Martins (2022), as pesquisas sobre NSF utilizam ensaios de caracterização para quantificar e confirmar o grau de funcionalização das nanopartículas. Entre os ensaios mais utilizados destacam-se: O Espalhamento dinâmico de luz (DLS), a espectroscopia no infravermelho (FTIR) e as análises térmicas (TG, TGA e DTG).

A Tabela 2 adaptada da pesquisa de Martins (2022) traz um resumo das pesquisas envolvendo a funcionalização da NS para meios cimentícios tendo como agente funcionalizador o 3-aminopropiltrietoxis-silano (APTES). Nota-se que ainda há poucos estudos na área e que muito ainda há de se aprofundar no tema. Aos estudos da Tabela 2 podemos acrescentar as pesquisas realizadas por Martins (2022) que funcionalizou a NS com APTES com três teores diferentes do agente funcionalizador, pesquisa essa que serve de referência para o presente estudo.

Tabela 2 - Resumo das pesquisas em ordem cronológica envolvendo funcionalização da NS para meios cimentícios (Adaptado de Martins, 2022)

Autor	Agente funcionalizador (siloxano)	Procedimento de Mistura	Aplicação/Objetivo
(COLLODETTI et al., 2014)	N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano (AAS) e (3-glicidoxipropil)-trimetoxissilano (GS)	Dispersão da NS em água e mistura por 10 minutos. Em seguida foi adicionado o siloxano numa proporção de 2,5 vezes a massa de NS e agitação por no mínimo de 4 horas e no máximo 3 dias.	Estudo da hidratação de cimento Portland com NS funcionalizada com diferentes grupos amina (variação do tipo de agente funcionalizador)
(PEREZ et al., 2015)	3-aminopropiltriethoxissilano (APTES)	Método de Stöber com agitação por 3 dias. A separação do conteúdo final realizado por centrifugação e decantação.	Produção de cimentos auto reparáveis com utilização de NSF como agente encapsulador da NS
(MONASTERIO et al., 2015)	APTES	Método de Stöber com agitação por 3 dias. A separação do conteúdo final foi realizada por centrifugação e decantação.	Estudo dos comprimentos das cadeias de C-S-H de pastas com NS e NSF.
(GU et al., 2017)	APTES com incorporação de agente redutor de retração (SRA)	Método de Stöber e com etanol como solvente.	Mitigação da retração autógena por meio das partículas funcionalizadas de NS@SRA
(Sousa, 2017)	APTES	As reações de funcionalização foram realizadas em um sistema reacional bifásico constituído de diclorometano e água, empregando-se diferentes razões molares APTES/NS.	Obtenção de NSF visando seu uso como aditivo em misturas cimentícias
(Rong et al., 2020)	Silano (KH550)	A NS foi preparada em suspensão com etanol como solvente e ultrassonicada por 15 min. Em seguida, uma certa quantidade de agente de acoplamento de silano (KH550) foi adicionada à solução e agitada em um aquecedor magnético de banho-maria de temperatura constante. O material sólido foi seco em câmara de secagem a temperatura constante a vácuo a 50 °C por 3 dias. Assim, A NS modificada (MNS) em pó foi obtida.	Verificar os efeitos das partículas de NS modificadas nas propriedades mecânicas dos compósitos à base de cimento.
(Vasconcellos et al., 2020)	APTES	Amostras de massas de cimento foram preparadas contendo NSF ou NS com teores variáveis de 0,3, 0,9 e 2,7% em peso, uma amostra REF de massa de cimento também foi preparada sem qualquer adição.	Estudo do efeito da NSF com amina na hidratação do cimento e nas propriedades físico-mecânicas de pastas de cimento Portland
(Vasconcellos, 2021)	APTES	A NSF foi funcionalizada pelo método de Stöber por meio de agitação mecânica e meio básico.	Uso da nanossilica em meio cimentício e influência do teor de substituição em pastas de cimento.
(Martins, 2022)	APTES	A NS foi funcionalizada pelo método de sinalização da superfície das nanopartículas por hidrólise/condensação. Agitação mecânica e meio bifásico.	Estudo da microestrutura de pastas de cimento Portland contendo NSF com diferentes proporções de aminosilano.
(Vasconcellos et al., 2023)	APTES	A dispersão de NSF foi preparada em um sistema bifásico, dispersão aquosa com diclorometano, usando APTES na razão molar NS 1:28,62.	Verificar a hidratação, desempenho mecânico e porosidade de pastas de cimento Portland com NSF com APTES

Os grupos amina são polímeros que apresentam boa ligação com a superfície da NS e são utilizados em vários processos de funcionalização isoladamente e em processos de funcionalização com outros componentes (VASCONCELLOS, 2021; GU et al., 2017).

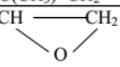
Na reação de funcionalização, as hidroxilas (OH) da superfície da NS atuam como sítios ativos ou pontos de ancoragem (COLLODETTI *et al.*, 2014; GU *et al.*, 2016; GU *et al.*, 2017; GU *et al.*, 2018; FENG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2018). De acordo com Mansur (2011) e Collochetti (2013), os siloxanos, como os aminossilanos, têm sido empregados como agentes modificadores da superfície da sílica para fazer ligações covalentes com a sílica.

De acordo com Huang e Wang (2017) e Sousa (2017) a modificação química da superfície da sílica usando agentes de acoplamento a base de amina pode ser realizada por meio de um sistema aquoso ou não aquoso. De acordo com Sousa (2017), a principal razão para a utilização do sistema não aquoso é prevenir a hidrólise e obter um melhor controle da velocidade da reação. Por outro lado, o sistema aquoso é mais indicado para a produção em larga escala.

Segundo Sousa (2017) e Martins (2022), no sistema aquoso, os organoalcoxissilanos sofrem hidrólise e condensação antes da deposição sobre a superfície das partículas. As moléculas são hidrolisadas em contato com a água e, depois, sofrem reações de policondensação. Posteriormente, os oligômeros se depositam na superfície da sílica por reações de condensação entre os grupos silanóis superficiais e os silanóis ainda presentes nos oligômeros, formando ligações siloxano e liberando moléculas de água (RAHMAN; PADAVETTAN, 2012; HUANG; WANG, 2017).

De acordo com Sousa (2017), a funcionalização da NS pode ser realizada por meio de reações de condensação dos grupos silanóis superficiais das nanopartículas com organotrietóxisilanos (RO)₃Si-R' (em que R = Me ou Et, R' = grupo organofuncional) que tem a capacidade de ligar-se à superfície de vários materiais inorgânicos (RAHMAM *et al.*, 2012; CALDAROLAA *et al.*, 2014). A Tabela 3 traz alguns dos organoalcoxissilanos mais comumente utilizados para a modificação da superfície de sílica.

Tabela 3 - Organoalcoxissilanos mais comumente utilizados para a modificação da superfície de sílica (SOUSA, 2017).

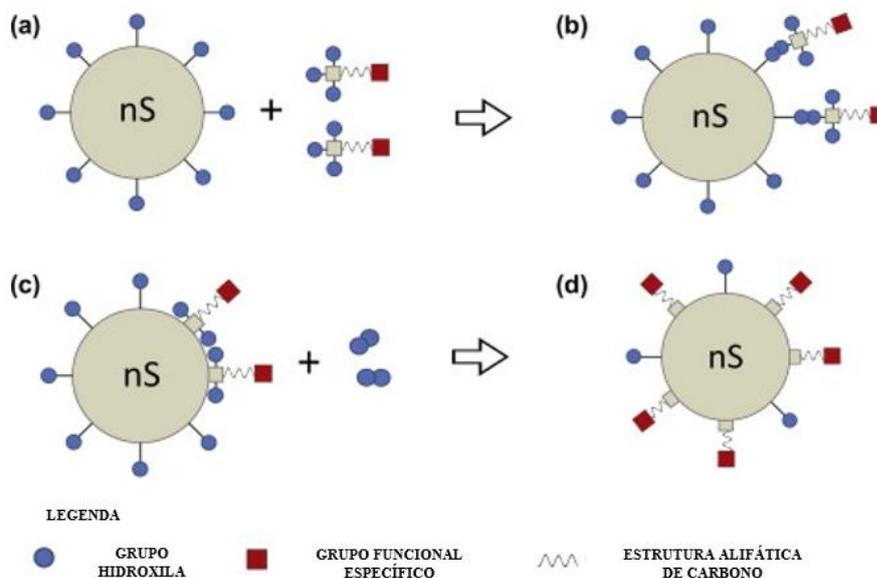
Nome	Fórmula
Viniltrietoxissilano (VTS)	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si-CH=CH ₂
3-Metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS)	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CO-C(CH ₃)=CH ₂
(Glicidiloxipropil)trimetoxissilano (GPTS)	(CH ₃ O) ₃ Si-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH 
3- Aminopropiltriethoxissilano (APTS)	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si - CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
3-Mercaptopropiltriethoxissilano (McPTS)	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si - CH ₂ CH ₂ CH ₂ SH
cloropropiltriethoxissilano (CPTS)	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si - CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl

De acordo com Martins (2022), a principal razão para o uso de sistemas não aquosos é evitar a hidrólise. Silanos como APTES, que carrega grupos amina (base), podem sofrer reações de hidrólise e policondensação incontroláveis no sistema aquoso. Portanto, o uso de solvente orgânico fornece um melhor controle dos parâmetros de reação e é preferido para a reação de acoplamento usando APTES.

De acordo com Collodetti *et al.* (2014) enxertos de siloxanos em partículas de NS podem retardar a reação pozolânica da NS, fazendo com que mais partículas de NS fiquem disponíveis para preencher os poros capilares do concreto.

Em sua pesquisa, Collodetti *et al.* (2014) relata que em condições normais de temperatura e pressão, a superfície da NS é coberta com grupos hidroxila. Já sob condições específicas, a NS e o siloxano podem se ligar através de seus grupos silanol (Si-OH). Um -OH de cada componente é removido, permitindo que o siloxano adicione seu grupo funcional estrutural à superfície da NS, alterando assim sua superfície. Um esquema simplificado de funcionalização da superfície da NS com siloxano é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Esquema de funcionalização da NS com siloxano. (a) uma NS e duas moléculas idênticas de siloxanos após contato com água; (b) interação dos reagentes através das hidroxilas; (c) ligação dos siloxanos na NS por condensação – uma molécula de água é liberada em cada ligação; (d) NS funcionalizada (COLLODETTI *et al.*, 2014)



Collodetti *et al.* (2014) verificou que duas mudanças importantes ocorrem na superfície da NS como resultado do processo de funcionalização: parte da superfície $-OH$ é removida ou bloqueada e um novo grupo funcional é adicionado à superfície NS. As hidroxilas pela afinidade com o meio iônico e também pela reação com o CH, mas também causam a aglomeração das nanopartículas, dificultando a dispersão, o que pode resultar em regiões que não reagem e reduzir os benefícios da NS.

Ainda de acordo com Collodetti *et al.* (2014) a estrutura do siloxano utilizado determina o tipo de cobertura funcional na superfície NS e seu efeito potencial específico no comportamento da pasta de cimento, por isso a importância de utilizar na funcionalização da NS um siloxano apropriado.

Em sua pesquisa, Rong *et al.* (2020) utilizou o agente de acoplamento silano (KH550) para modificar as partículas NS e verificou que a modificação evitou a reação de condensação dos grupos silano-álcool entre as partículas de NS e evitou efetivamente a aglomeração. A NS modificada (MNS) teve melhor dispersibilidade em solução saturada de hidróxido de cálcio, o que pode ser devido ao maior impedimento estérico do agente de acoplamento enxertado na superfície das partículas de NS, o que impede a aglomeração das partículas. Verificou também que a melhor dispersibilidade da MNS pode acelerar a hidratação do cimento e preencher os vazios internos do cimento, tornando a microestrutura dos compósitos mais compacta e melhorando a resistência à compressão. Em comparação com a amostra de referência sem NS, a resistência à compressão do compósito pode ser melhorada pela adição de NS e MNS na mesma idade de cura. A resistência à compressão da amostra com MNS é melhor do que a de NS.

Rong *et al.* (2020) verificaram também que os efeitos pozolânicos de preenchimento e nucleação da NSF tornaram a microestrutura do compósito mais compacta, proporcionando incrementos das propriedades mecânicas estáticas dos compósitos à base de cimento.

Collodetti *et al.* (2014) verificaram que a adição de NSF às pastas de cimento provocou um aumento do período de indução, sendo o maior efeito observado em pastas com 0,5% de NSF com AAS. Através de análises dos picos nas curvas calorimétricas, observou que os híbridos interagiram com os hidratos de cimento e interferiram na produção de C-S-H e na quantidade de formação da etringita.

Perez *et al.* (2015), analisaram duas adições para o desenvolvimento de concreto autorregenerativo: microcápsulas de sílica contendo epóxi (CAP) e nanossílica funcionalizada com amina (NS). Os resultados encontrados para a amostra NS demonstram que a NS induz um refinamento da microporosidade da pasta, mas acompanhado do aparecimento de macroporos, provavelmente devido a uma perda de trabalhabilidade.

Monastério *et al.* (2015) estudaram o efeito da adição de nanopartículas de sílica funcionalizadas com sílica e amina na microestrutura do gel de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e constatou que, a adição de nanopartículas durante a síntese do gel C-S-H aumenta o comprimento das cadeias de silicato. Em se tratando das nanopartículas funcionalizadas, a cadeia de aminopropil permanece na microestrutura do gel C-S-H no final da cadeia de silicato. Observou também que a microestrutura do gel C-S-H muda com a adição de nanopartículas.

Gu *et al.* (2017) caracterizaram pastas de cimento contendo NS modificada por aditivo redutor de retração (SRA) e avaliaram o desenvolvimento de resistência e a retração dessas pastas. Primeiramente a NS amino-funcionalizada foi sintetizada com 3-aminopropil trietoxissilano (APTES). Depois foi feita a automontagem entre NS e SRA por força eletrostática em solução aquosa resultando na NS@SRA. Verificaram que a NS@SRA apresentou melhor dispersão na solução dos poros da pasta de cimento e acelerou a hidratação de forma mais eficiente do que NS. Outra constatação foi que a pasta NS@SRA apresenta resistência cada vez maior ao longo do tempo, especialmente em idades posteriores. A pasta NS, apresentou aumento significativo da retração autógena, ao contrário da pasta NS@SRA.

Vasconcellos (2021) produziu e caracterizou NSF com grupos amina, e avaliou o comportamento das pastas de cimento com diferentes teores de substituição do cimento Portland pela NSF. Verificou que as pastas contendo NSF apresentaram retardo da hidratação. A extensão do período de indução para todas as pastas contendo NSF gerou uma defasagem na hidratação proporcional ao teor de substituição de NSF que foi utilizado. Houve uma redução na demanda por aditivo ao se utilizar a NSF em relação a NS. As pastas contendo NSF com grupos amina retomaram o ganho de resistência após o atraso de 3 dias de hidratação, dando-se destaque a pasta 0,9% NSF, que teve maior resistência aos 28 dias. A NSF contribuiu para formação do C-S-H adicional, densificando a microestrutura das pastas de cimento. Verificou-

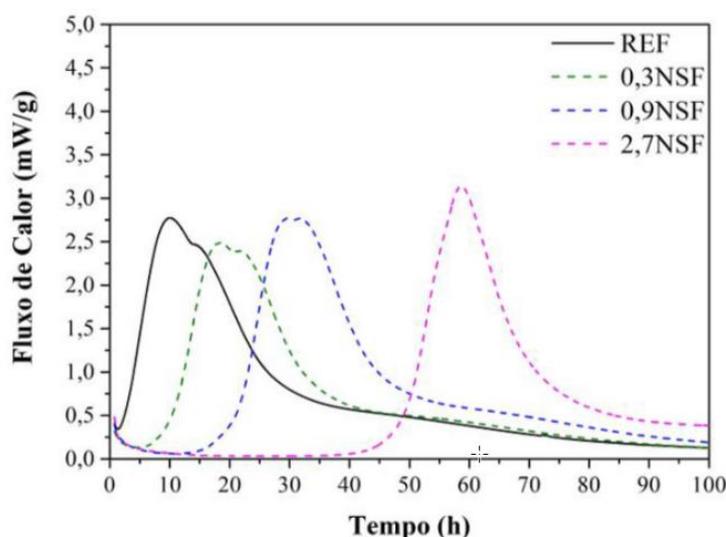
se uma melhora na matriz cimentícia com a utilização de NSF, somando-se a isso uma melhora na trabalhabilidade, uma redução do volume de poros total e uma contribuição no desempenho mecânico em idades avançadas das matrizes cimentícias.

2.5 Efeito do Teor de Funcionalização nas Propriedades Mecânicas e Microestruturais dos Materiais Cimentícios

O teor de agente funcionalizante é um fator a ser estudado, pois segundo Collodetti (2013) e Bergna (2006) há um número máximo de OH disponível na superfície da NS para enxerto de grupos funcionais. Ou seja, há um valor de concentração do agente funcionalizante que promove a saturação da superfície da NS. De acordo com Martins (2022), quando a concentração de OH na superfície da NS começa a diminuir há uma tendência de formação de multicamadas de funcionalização, ou seja, a ligação do radical funcionalizado se ligando a outro radical, criando longas cadeias poliméricas.

Vasconcellos (2021) observou que houve um atraso no período de indução em amostras de pastas de cimento com variação de substituição de 0,3%; 0,9% e 2,7 % em relação a massa do cimento por NSF com grupos amina (razão molar APTES:NS de 1:28,62). Constatou que a amostra com maior teor de substituição apresentou o maior atraso no período de indução, com cerca de 40 horas para início das reações. Tais resultados podem ser vistos na Figura 8 abaixo.

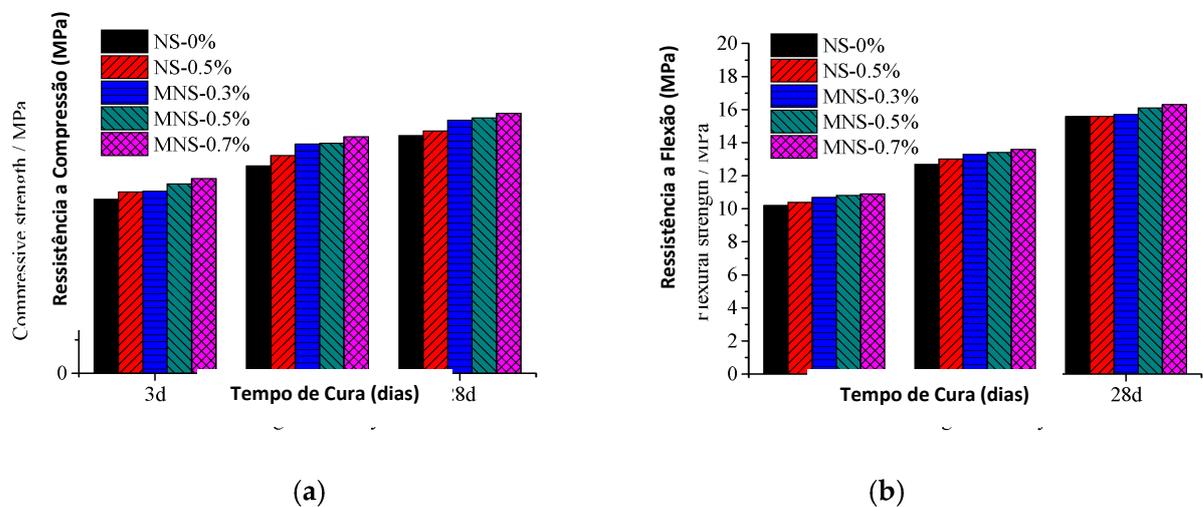
Figura 8 - Fluxo de calor liberado pelas pastas com substituição do cimento por NSF (VASCONCELLOS, 2021).



Tal comportamento pode estar ligado a variações do grau de funcionalização da superfície NS com aminosilano. Rong *et al.* (2020) também obtiveram resultados variados no período de indução das amostras a base cimento. A avaliação de 5 amostras apresentou curvas de calor de hidratação com relativa proximidade uma das outras, sendo que nas amostras com NS e NSF houve um aumento na taxa de liberação de calor, sendo o calor acumulado liberado pela amostra de NSF maior do que o da amostra de NS.

Rong *et al.* (2020) estudaram a influência do NS funcionalizada (MNS) com agente de acoplamento silano KH550 (APTES) com teores de agente de acoplamento de 10, 20 e 30% nas propriedades mecânicas dos materiais à base de cimento. O teor de MNS foi selecionado como 0,3%, 0,5% e 0,7%, respectivamente, e comparado com os resultados utilizando-se NS não modificadas. A Figura 9 mostra os resultados de resistência a compressão e a flexão para cada uma das amostras.

Figura 9 - Resistências à compressão e flexão de HPC em diferentes idades de cura. (a) Resistência à compressão; (b) Resistência à flexão (RONG *et al.*, 2020)

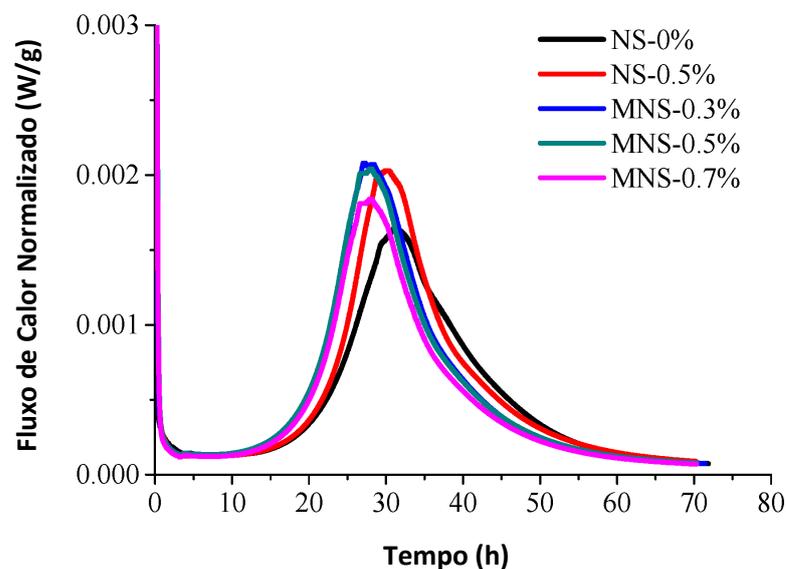


Pode-se observar que a resistência à compressão e resistência à flexão apresentam a mesma tendência, ou seja, aumentam com a idade de cura. Conforme mostrado na Figura 9 (a), sob a mesma idade de cura, em comparação com o corpo de prova de referência sem NS, a resistência à compressão do material pode ser melhorada adicionando NS e MNS, e a resistência à compressão do MNS é maior que a do NS. Pode-se observar também que com o aumento do teor de MNS, a resistência à compressão do material tem uma tendência de aumento, mas a

tendência de crescimento desacelera. A Figura 9 (b) mostra que o desenvolvimento da resistência à flexão é semelhante ao da resistência à compressão, mas o aumento da resistência à flexão pela adição de NS ou MNS é limitado.

A Figura 10 dos estudos de Rong *et al.* (2020), mostra os efeitos de diferentes dosagens de NS e MNS na taxa de evolução de calor nos materiais de concreto de alto desempenho (CAD). O período de aceleração da hidratação das amostras sem NS é cerca de 15-20 h, e o valor máximo de pico é alcançado em cerca de 32 h. A adição de NS e MNS pode aumentar a taxa de hidratação de compósitos cimentícios e o tempo para atingir o valor de pico é avançado em 2 h e 6 h, respectivamente. Os resultados obtidos corroboram as pesquisas de Collodetti *et al.* (2014) mostrando que as nanopartículas modificadas dificultaram a hidratação precoce do cimento.

Figura 10 - Evolução de calor nos materiais de concreto de alto desempenho (HPC) com a adição de NS e MNS (Rong *et al.*, 2020)

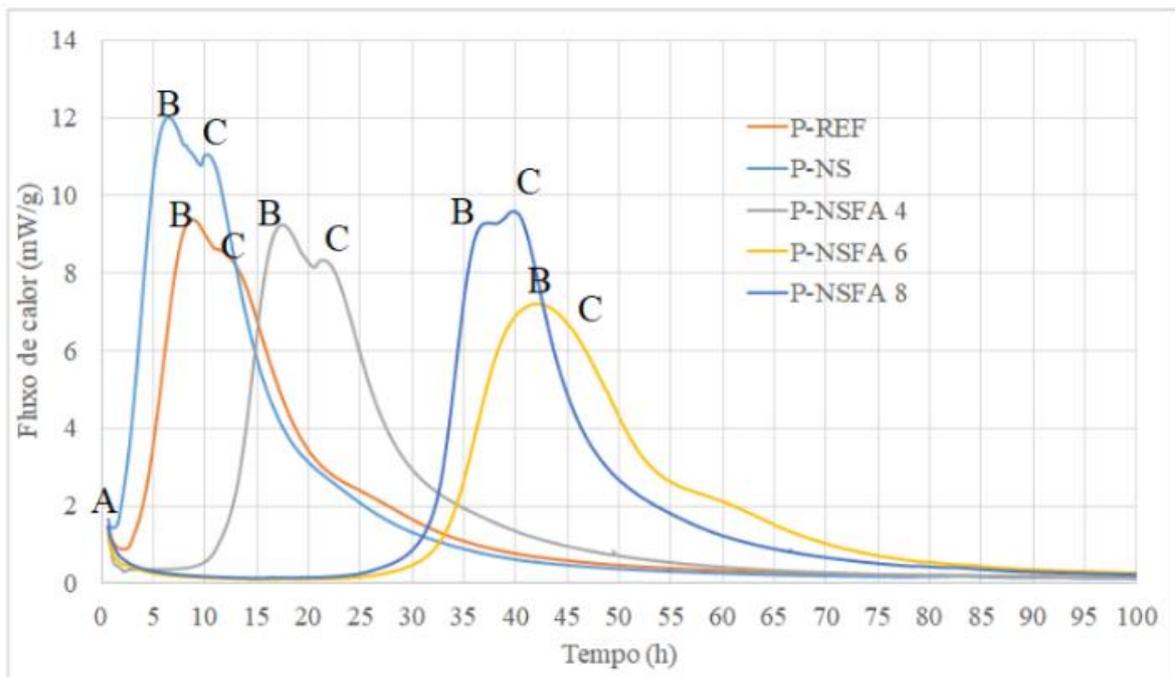


Rong *et al.* (2020), verificaram que os parâmetros ótimos de modificação foram os seguintes: o teor de agente de acoplamento de 10%, temperatura de reação de 65 °C e tempo de reação de 8 h, com o agente de acoplamento silano (KH550) utilizado para modificar as partículas de NS.

Martins (2022), avaliou a microestrutura de pastas de cimento Portland contendo NSF com diferentes proporções de aminosilano, sendo a razão de volume APTES/NS de 4ml/60ml,

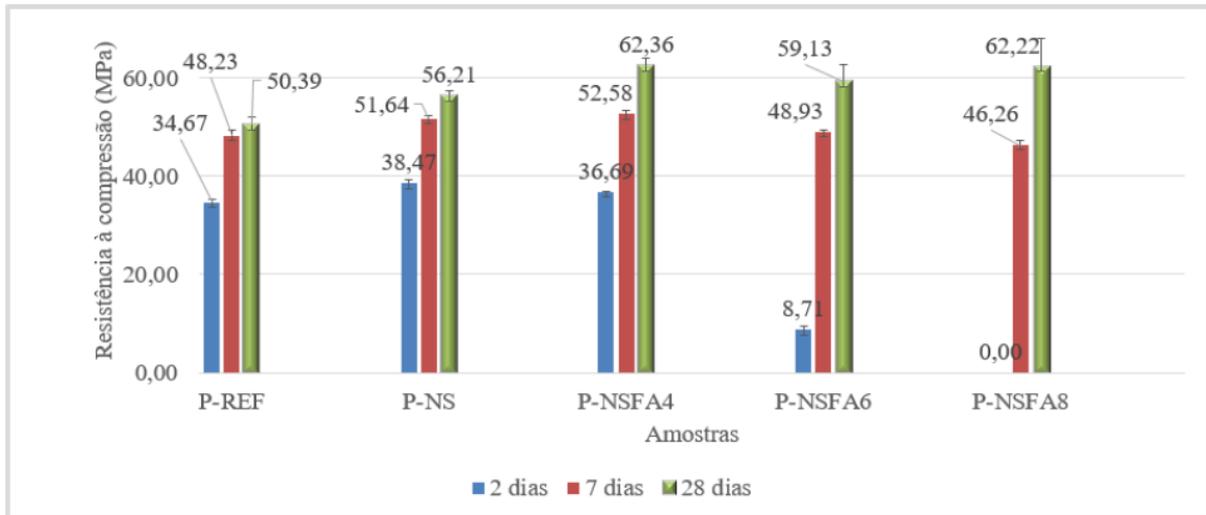
6ml/60ml e 8ml/60ml. Observou que quanto ao tempo para início das reações ou período de indução, a amostra com NS apresentou o menor período de indução seguido pela amostra P-REF, como mostrado na Figura 11. Segundo Martins (2022), esse efeito deve-se muito à potencialidade das NS como nano material cimentício suplementar altamente reativo aliado a finura do cimento CP V. Nas amostras com NSF, constatou-se um retardo no tempo de indução conforme também observado por Collodetti *et al.* (2014), Rong *et al* (2020) e Vasconcellos (2021). Observa-se que quanto maior a proporção APTES/NS nas NSF, maior será o retardo das reações de hidratação das pastas.

Figura 11 - Fluxo de calor liberado das pastas de cimento com NSF (Martins, 2022)



Outro aspecto importante avaliado por Martins (2022) foi a resistência a compressão das pastas com e sem NSF. Os resultados são apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Resistência à compressão das pastas aos 2, 7 e 28 dias (Martins, 2022)



Nota-se que a pasta P-NSFA4 aos 2 dias de hidratação, apresenta resistência um pouco menor que a pasta P-NS e um pouco maior que a pasta P-REF, o que mostra que a razão de volume de 4ml/60ml (APTES/NS) melhora o desempenho mecânico aos 2 dias apesar do tempo de dormência para início da reação como demonstrado na Figura 11. Aos 7 dias de hidratação a P-NSFA4 já possui resistência superior as demais pastas analisadas. Outra constatação importante, é que aos 28 dias todas as pastas com NSF resultaram em maiores resistências médias que a pasta P-REF e a pasta P-NS. Nota-se que a maior resistência aos 28 dias foi alcançada pela pasta P-NSFA4 (62,36MPa), porém com valor muito próximo da P-NSFA8 (62,22MPa).

Para Martins (2022) a variação da proporção das funcionalizações da NS com aminosilano provoca alterações quanto a cinética de hidratação, na formação do C-S-H, na distribuição de tamanho dos poros e na resistência à compressão das pastas de cimento Portland. Assim, a funcionalização da NS com diferentes teores de aminosilano pode produzir materiais cimentícios com propriedades específicas para produção de concretos de alto desempenho.

Nos estudos de Martins (2022) a amostra P-NSFA4, apresentou resultados mais adequados para utilização em materiais cimentícios de alto desempenho, por esta razão, o presente estudo buscar dar continuidade as pesquisas de Martins (2022) avaliando a funcionalização da NS com teores ainda menores de APTES.

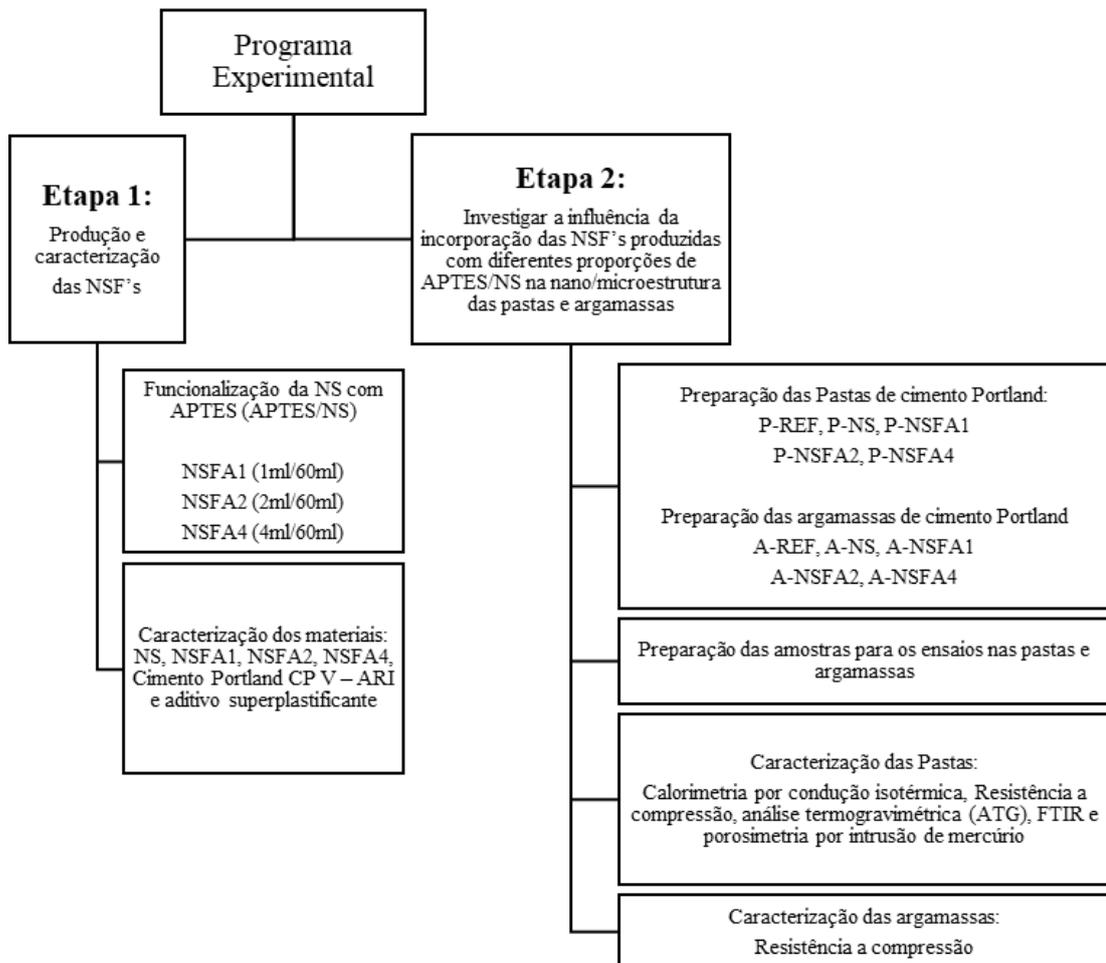
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental terá o intuito de investigar os aspectos relacionados à nanotecnologia dos materiais, produzindo NSF, avaliando a influência da funcionalização em pastas e argamassas de cimento Portland, por meio de técnicas de análises microestruturais.

3.1 Fluxograma

Inicialmente foi realizada a seleção e caracterização dos materiais, que foram empregados para produção das amostras de NSF e das pastas e argamassas de cimento Portland (cimento Portland, NS, aditivos químicos e reagentes). Após a escolha dos materiais a serem utilizados, iniciou-se o programa experimental, que foi dividido em 2 etapas conforme demonstrado na Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma do programa experimental



A primeira etapa foi a de produção das NSF's e caracterização dos materiais (NS, NSF's, aditivo e cimento Portland CP V – ARI). Para a realização da primeira etapa, foram preparadas amostras de NSF com 1, 2 e 4 ml de APTES. Tais amostras foram caracterizadas através dos ensaios de difração de raio x (DRX), fluorescência de raio x (FRX), espalhamento dinâmico de luz (DLS), potencial zeta, microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). A mesma caracterização foi realizada na amostra da NS coloidal. Em cada uma das amostras de NSF e NS coloidal também foi avaliado o teor de sólidos e o pH. A caracterização do cimento CP V-ARI foi realizada através de ensaios descritos na Tabela 4. O aditivo super plastificante (SP) foi caracterizado de acordo com sua massa específica, teor de sólidos e pH.

A segunda etapa tem como objetivo investigar a influência da incorporação das NSF's produzidas com diferentes proporções de APTES/NS na nano/microestrutura das pastas e argamassas de cimento Portland.

Foram preparadas cinco diferentes pastas de cimento, sendo uma produzida apenas com cimento Portland (P-REF), uma produzida com cimento Portland e substituição de 1% da massa de cimento por 1% de nanossílica coloidal (P-NS), uma com cimento Portland e substituição de 1% da massa de cimento por 1% de nanossílica funcionalizada com 1ml de APTES (P-NSFA1), uma com cimento Portland e substituição de 1% da massa de cimento por 1% de nanossílica funcionalizada com 2ml de APTES (P-NSFA2) e uma com cimento Portland e substituição de 1% da massa de cimento por 1% de nanossílica funcionalizada com 4ml de APTES (P-NSFA4).

Algumas pesquisas têm sido realizadas com substituição de 0,5% a 3% de massa de cimento por NS ou NSF (GANESH *et al.*, 2016; VASCONCELLOS, 2021 e MARTINS, 2022). O grupo de pesquisa “Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios” da Universidade de Brasília - UnB vem utilizando teores de substituição de 1% da massa de cimento por NS e NSF. Por esta razão, para este estudo, o teor de substituição NS/NSFA escolhido foi de 1% da massa de cimento, com base nos estudos de Vasconcellos (2021) em que o melhor resultado encontrado em termos de resistência e tempo do período de indução foi nas amostras com 0,9% de substituição de cimento por NSF. O estudo de Martins (2022), que serve como referencial para o presente estudo, utilizou a substituição de 1% da massa de cimento por NS e NSF.

As pastas foram investigadas quanto ao calor de hidratação através do ensaio de calorimetria de condução isotérmica nas primeiras 72 horas de hidratação, a resistência à compressão aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação, a quantidade de CH e C-S-H através das técnicas de difração de raios-X (DRX) aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação, análise termogravimétrica (TGA) aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) aos 28 dias de hidratação e a porosidade foi avaliada através do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) aos 28 dias de hidratação.

Em seguida, foram produzidas cinco diferentes argamassas, seguindo o mesmo traço utilizado para as pastas. As argamassas foram investigadas quanto a resistência à compressão aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.

3.2 Materiais

Para o desenvolvimento do programa experimental, foram utilizados os seguintes materiais:

- Cimento Portland CP-V ARI (Cimento Ciplan);
- Nanossílica coloidal: nanossílica em suspensão com aproximadamente 30% de concentração de nano partículas de SiO₂ (NS), Levasil CB 30 - Nouryon Chemicals;
- Aditivo superplastificante Tipo 2 (NBR 11768-1:2019) – CONCERA SA8225 do fabricante GCP;
- Reagente: 3-Aminopropiltriétoxisilano (APTES) com 99% de pureza, Sigma-Aldrich;
- Dispersante: Diclorometano 99,8% P.A ACS do fabricante Êxodo Científica;
- Água deionizada fornecida pelo equipamento MiliQ sistema - Milipore (Instituto de Química – UnB);
- Água.

3.2.1 Cimento Portland CP-V ARI

O cimento utilizado na pesquisa foi o cimento CP V – ARI (Figura 14) fornecido pela fábrica de cimentos Ciplan localizada em Sobradinho no Distrito Federal em sacos de 40 kg. O material fornecido foi de um único lote, visando garantir a homogeneidade da amostra. A escolha desse

material se deu pela disponibilidade no mercado e em função da pureza em termos de teor de clínquer e menor teor de substituição, conforme NBR 16697 (ABNT, 2018).

De acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018), este cimento possui em sua composição a soma de clínquer e sulfatos de cálcio variando entre 90 à 100%, com 0% de escória granulada de alto-forno e material pozzolânico e de 0 a 10% de material carbonático.

Figura 14 - Cimento CP V – ARI da fábrica de cimentos Ciplan



A caracterização do cimento é de extrema importância uma vez que o cimento escolhido (CP V – ARI) deve obedecer aos parâmetros normativos estabelecidos pela NBR 16697/2018. Para a caracterização do cimento, foram realizados os ensaios relacionados na Tabela 4.

Tabela 4 - Ensaios para caracterização do Cimento CP V - ARI

Cimento CP V - ARI	
ENSAIO	LOCAL DO ENSAIO
Tempo de pega	LEM/UnB
Finura por peneiramento	LEM/UnB
Finura pelo método de Blaine	Ciplan
Granulometria a Laser	UFRGS
BET	UFRGS
Massa Específica	LEM/UnB
Resistência a compressão	LEM/UnB
DRX	IG/ UnB
Perda ao Fogo	IQ/UnB
FRX	Laboratório Químico Quinozan

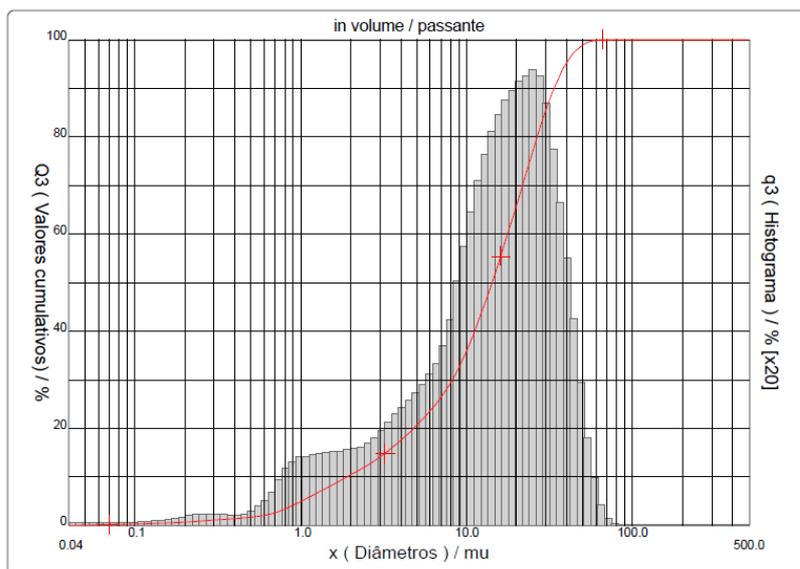
A NBR 16697 (2018), relaciona os requisitos a serem atendidos para caracterização do cimento como CP V – ARI. Tais limites da norma e os resultados encontrados nos ensaios realizados em laboratório podem ser vistos nas Tabela 5.

Tabela 5 - Caracterização física, química e mecânica do cimento CP V.

Característica Determinada	Local do ensaio	Método de ensaio	Limites NBR 16697 (ABNT, 2018)	Resultados	
Massa específica (g/cm ³)	LEM/UnB	NBR NM 23 (ABNT, 2000)	-	3,06	
Área Específica Blaine (cm ² /g)	Ciplan	NBR 16372 (ABNT, 2015)	≥3000	4692	
Finura- Resíduo na peneira 75 µm (%)	LEM/UnB	NBR 12826 (ABNT, 2014)	≤6,0	4,26	
Tempo de Início de Pega (h:min)	LEM/UnB	NBR 16607 (ABNT, 2017)	≥60	02:41	
Tempo de Fim de Pega (h:min)			≤600	03:11	
Resistência à Compressão (MPa)	1	LEM/UnB	NBR 7215 (ABNT, 2018)	≥14,0	19,93
	3			≥24,0	31,4
	7			≥34,0	38,55
	28			-	-

O ensaio de granulometria a laser do cimento Portland CP V ARI foi realizado, em um granulômetro a laser – CILAS PARTICLE SIZE 1064 LÍQUIDO - do Laboratório da UFRGS (Universidade Estadual do Rio Grande do Sul – Porto Alegre). O objetivo do ensaio foi verificar o tamanho das partículas de cimento. Após realização do ensaio, foi gerada a curva granulométrica, na qual foram definidos o diâmetro médio, D10 (10% das partículas estão abaixo deste diâmetro), D50 (diâmetro mediano, 50% abaixo e 50% acima deste diâmetro), D90 (90% das partículas estão abaixo deste diâmetro). Na Figura 15 pode-se visualizar a curva de distribuição acumulada resultante desta análise.

Figura 15 - Distribuição Granulométrica do Cimento CP V – ARI



Na Tabela 6, tem-se a caracterização da granulometria quanto a frequência acumulada, obtida pela curva granulométrica do cimento. Esta caracterização foi apresentada quanto ao diâmetro D10, D50, D90 e pelo diâmetro médio. A granulometria do cimento foi classificada como contínua.

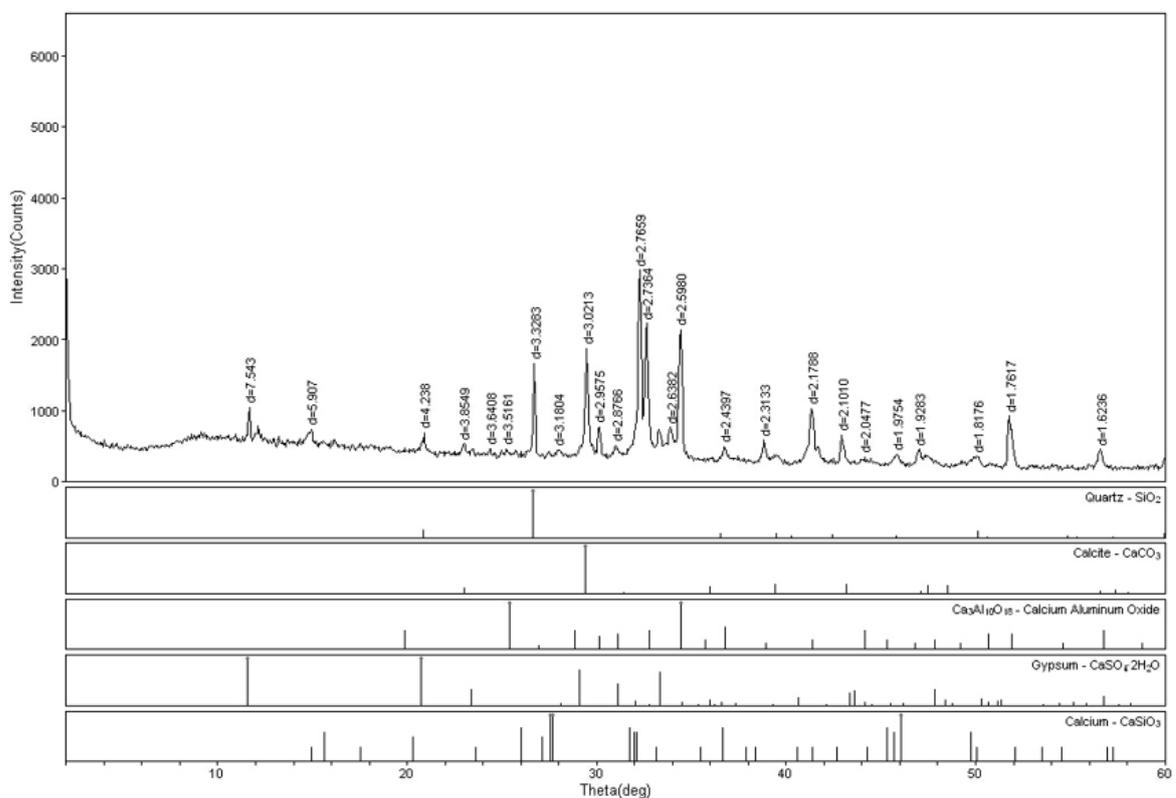
Tabela 6 - Distribuição de frequência acumulada da granulometria do cimento CP V - ARI

Material	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro Médio (µm)
Cimento CP V - ARI	1,89	14,19	33,59	16,37

O ensaio para determinação da superfície específica BET do cimento Portland CPV-ARI, foi realizado no CIAM-LACER-UFRGS, Laboratório da UFRGS (Universidade Estadual do Rio Grande do Sul – Porto Alegre), de acordo com o princípio proposto por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.). De acordo com Quércia *et al.* (2012), o método B.E.T foi desenvolvido em 1938, sendo sua análise baseada na quantidade de gás N₂ adsorvido em várias pressões parciais (oito pontos na faixa $0,05 < P / P_0 < 0,3$). O ensaio foi realizado seguindo os procedimentos da ASTM C1069 (2014) utilizando o equipamento Nova 1000e, da marca Quantachrome. Para realização do ensaio foi utilizado 0,5 g de cimento CP V – ARI, que foi analisada sob atmosfera de nitrogênio com tempo de análise de aproximadamente 30 minutos (este tempo é determinado pelo aparelho de acordo com as condições da amostra). Previamente à análise, o material foi seco em estufa a 105°C por 24h e, posteriormente, seco a vácuo a 300°C por 1 h. A análise da amostra apresentou uma superfície específica de 3,617 m²/g.

No ensaio de Difração de Raios X (DRX) buscou-se identificar as fases cristalinas ou amorfas do cimento. O ensaio foi realizado utilizando-se o difratômetro da marca RIGAKU Modelo Última I, do Laboratório do Instituto de Química da Universidade de Brasília - UnB. O difratograma da amostra do cimento Portland CP V – ARI é apresentado na Figura 16. Neste difratograma foram identificados os minerais silicatos de cálcio anidros (C_2S e C_3S) e ferroaluminato de cálcio anidro (C_4AF), confirmando a composição química do respectivo tipo de cimento.

Figura 16 - Difratograma do Cimento Portland CPV -ARI



O ensaio de perda ao fogo foi realizado no Laboratório de Química da Universidade de Brasília (UnB), seguindo as recomendações da NM 18 (2012), por determinação direta através do Método de referência. Pesou-se 1g de cimento que foi colocado em um cadinho de porcelana de massa conhecida para calcinar em forno mufla a 1000 °C por 1 h. Após esse período, com a amostra fria, pesou-se novamente o material, encontrando assim a perda ao fogo de 5,70%. Após a realização do ensaio de perda ao fogo, foi realizado o ensaio de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).

O ensaio de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) foi realizado no Laboratório Químico Quinosan na cidade de Brasília – DF, com o objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos presentes no cimento CP V-ARI. O ensaio foi realizado num aparelho do Tipo CTX, Modelo 800, com número de série 800C10726. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição Química do Cimento CP V – ARI

Composição Química	Resultado (%)	Limites
MgO	-	≤ 6,5% (ABNT NBR 16697:2018)
Al ₂ O ₃	7,28	-
SiO ₂	23,78	-
P ₂ O ₅	0,22	-
SO ₃	5,83	≤ 4,5% (ABNT NBR 16697:2018)
K ₂ O	1,00	-
CaO	52,41	-
TiO ₂	0,40	-
MnO	0,10	-
Fe ₂ O ₃	3,26	-

O CP V-ARI contém 52,41% de óxido de cálcio (CaO) e 23,78% de óxido de sílica (SiO₂) devido às suas principais matérias-primas (calcário e argila). Não apresenta óxido de Magnésio (MgO), componente que apresenta uma baixa atividade hidráulica, sendo uma fase praticamente inerte no processo de hidratação do cimento, além de expansivo, sendo, por este fato, indesejável na composição do cimento (MENINO, 2015). Por outro lado, o cimento Portland CP V-ARI utilizado na pesquisa, apresentou um percentual de SO₃ de 5,83%, acima dos 4,5% admitidos pela ABNT NBR 16697:2018.

Um aumento no conteúdo de SO₃ acelera a reação da alita durante o primeiro dia de hidratação resultando numa maior formação de etringita e o aumento da resistência a compressão em idades iniciais. Em idades mais avançadas do cimento, dá-se o oposto, verifica-se uma diminuição desta característica para os cimentos que contém teores mais altos em SO₃, por haver formação adicional de etringita, originando maior porosidade com consequências negativas nas resistências mecânicas. (ZAJAC M.; LE SAOUT G.; LOTHENBACH B., 2014).

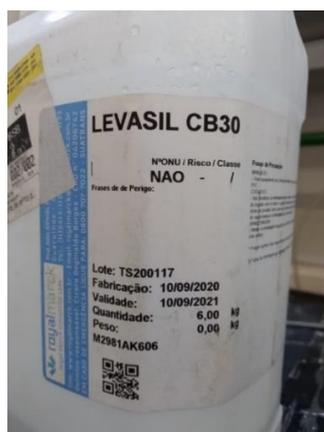
De acordo com Menino (2015), no cimento, o teor de sulfatos não afeta apenas a pega, mas também o desenvolvimento da resistência à compressão. A taxa de hidratação de C₃S e C₂S no cimento pode aumentar com o teor de sulfatos, até ao ponto ótimo. Este fato explica o acréscimo das resistências iniciais, mas não explica o decréscimo para idades posteriores (Taylor, 1997).

Com base nos ensaios de caracterização, constatou-se que o cimento CP-V está de acordo com os requisitos de norma e pode ser utilizado nos ensaios desta pesquisa.

3.2.2 Nanossílica coloidal

A nanossílica (NS) utilizada foi adquirida da empresa *Nouryon Chemicals B.V.* A NS foi utilizada na funcionalização das NSF's em diferentes proporções de APTES/NS e também foi utilizada na produção das pastas e argamassas. Pelas informações do fabricante, a NS Levasil CB30 (Figura 17) é uma dispersão aquosa e alcalina de sílica coloidal com aproximadamente 30% de sólidos em peso. A aparência física da dispersão é um líquido translúcido, ligeiramente mais viscoso que a água, utilizada principalmente no concreto para controlar a estabilidade, a segregação e a perda de água.

Figura 17 - NS Levasil CB30



De acordo com as informações do fabricante, a dispersão de sílica é estabilizada com sódio e suas partículas são amorfas e transportam uma carga superficial negativa. As partículas de sílica são nanométricas, têm uma forma esférica levemente áspera e estão presentes em uma distribuição estreita de tamanho de partícula. A Tabela 8 traz as características do produto apresentadas pelo fabricante.

Tabela 8 - Características da NS coloidal de acordo com o fabricante

Propriedade	Resultado
Natureza química	Sílica amorfa
Apresentação - estado físico	Solução aquosa coloidal – líquido
Cor-odor	Claro/ligeiramente turvo – odor suave
Teor de sílica em massa (%)	30
Tamanho aproximado das partículas	~ 3 – 150 nm
pH	10,5
Área superficial específica (m ² /g)	305
Viscosidade (MPa.s)	7
Densidade (g/cm ³)	1,2
Teor NaOH (%)	0,55

A escolha deste material foi baseada nos trabalhos já elaborados com este material em processos de funcionalização (SOUSA, 2017; MARTINS *et al.*, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2020, MARTINS, 2022; VASCONCELLOS *et al.*, 2023).

A caracterização da NS coloidal será apresentada juntamente com a caracterização das NSF's desenvolvidas na pesquisa no tópico 3.5 desta pesquisa.

3.2.3 Aditivo superplastificante Tipo 2

Segundo a norma ABNT NBR 11768-1 (ABNT, 2019), aditivos são produtos químicos adicionados e misturados ao concreto, em quantidades geralmente não superiores a 5% da massa de ligante total. Seu principal objetivo é modificar as propriedades do concreto no estado fresco e/ou no estado endurecido, de forma a otimizar o desempenho da matriz.

O aditivo superplastificante utilizado foi o CONCERA SA8225, um aditivo tipo 2 que atende as especificações da NBR 11768-1 (2019). De acordo com a NBR 11768-1 (2019), o aditivo redutor de água tipo 2 é um aditivo que, sem modificar a consistência, permite maior redução de água no concreto quando comparado ao redutor de água tipo 1 – RA1; sem alterar a quantidade de água, aumenta consideravelmente o abatimento e a fluidez do concreto; ou ainda, aditivo que produz esses dois efeitos simultaneamente.

Segundo informações do fabricante sobre o produto, o CONCERA SA8225 é um aditivo a base de policarboxilato, que reduz a quantidade de água necessária e que modifica a reologia do concreto. É utilizado na produção de concretos com alta fluidez (Control Flow Concrete - CFC)

em traços convencionais. Tais concretos possuem alta fluidez e resistência à segregação. Seu espalhamento pode variar entre 410 a 650 mm. As dosagens recomendadas pelo fabricante normalmente variam de 0,4 a 1,8%, com base na quantidade de ligantes totais (cimento e adições).

Berra *et al.* (2012) verificaram que a adição de superplastificante às pastas de cimento produz uma redução na tensão de escoamento e na viscosidade plástica, como resultado do desenvolvimento de forças dispersivas (repulsão eletrostática e impedimento estérico) originado pela adsorção do superplastificante sobre partículas de cimento.

A utilização deste aditivo teve como premissa atender às condições fixas de consistência das pastas de cimento e argamassas, mantendo-se assim a trabalhabilidade nas misturas produzidas. O aditivo superplastificante CONCERA SA8225 (Figura 18), foi utilizado como tensoativo para auxiliar na trabalhabilidade adequada do concreto fresco.

Figura 18 - Aditivo superplastificante (SP) Tipo 2 – CONCERA SA8225



Para caracterização do aditivo SP, foi necessário obter sua massa específica, teor de sólidos e valor de pH. A Tabela 9 apresenta a caracterização do aditivo SP de acordo com o certificado de análise feito pela empresa Supermix Concreto S/A que forneceu o produto para realização da pesquisa.

Tabela 9 - Caracterização do Aditivo SP fornecida Supermix Concreto S/A

Property (Propriedade)	Property Local (Propriedade local)	UOM (Unidade de medida)	Lower Limit (Limite inferior)	Upper Limit (Limite superior)	Result (Resultado)
Cor	Âmbar a marrom (GMT 4001)				Pass
Total Solids	Teor de sólidos (H1) (GMT 4030)	%	24.50	28.50	27.22
pH	pH à 25°C (GMT 4004)		4.00	6.00	5.16
Specific Gravity	Massa específica à 25°C (GMT 4003)	g/cm ³	1.045	1.085	1.066

O ensaio de pH realizado com o auxílio da fita de pH confirma o resultado apresentado na Tabela 9.

O ensaio de teor de sólidos para a o aditivo SP, foi realizado no Laboratório de Materiais da Universidade de Brasília (LEM- UnB), de acordo com a NBR 11768-3 (2019) utilizando os parâmetros do método de referência. Como resultado, obteve-se um teor de sólidos de 27,5%, dentro dos limites apresentados na Tabela 9. Com este resultado, o teor de líquidos é de 72,5%, valor este descontado da água de mistura na fabricação das pastas e argamassas.

Não foi realizado ensaio para a massa específica do aditivo SP, adotando-se o valor fornecido pelo fabricante, 1,06kg/dm³.

3.2.4 Reagente 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES)

De acordo com informações do fabricante, o 3-Aminopropiltietoxissilano (APTES), é um aminosilano utilizado principalmente como dispersante. O APTES (Figura 19) liga um grupo amino ao silano funcional para bioconjugação. A escolha desse reagente para enxertar grupos aminosilanos na superfície na NS foi baseada em pesquisas anteriores que utilizaram o APTES com a mesma função (AMIRBEYGI; KHOSRAVI; TOHIDLOU, 2019; COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; MARTINS *et al.*, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2020; MARTINS, 2022; VASCONCELLOS *et al.*, 2023).

seus efeitos na saúde humana levam a uma procura por alternativas ao seu uso, pois como possui cloro em sua composição, quando volatiliza, reage com o ozônio, sendo prejudicial ao meio ambiente.

O diclorometano utilizado nesta pesquisa é do fabricante êxodo Científica (Figura 20) e apresenta as características descritas na Tabela 11 de acordo com o fabricante.

Figura 20 - Diclorometano utilizado para desenvolver as NSF



Tabela 11 - Características do Diclorometano (fabricante ÊXODO CIENTÍFICA)

Características	Especificações	Resultados
Teor (concentração)	min. 99,5%	99,95%
Cor (apha)	máx. 10	0,00%
Resíduo após evaporação	máx. 0,002%	< 0,002%
Ácido titulável	máx. 0,0003 MEQ/G	< 0,0003 MEQ/G
Halogenios Livres	passa no teste	passa no teste
Água (H2O)	máx. 0,02%	0,00%
Fórmula	CH ₂ Cl ₂	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{:Cl}-\text{C}-\text{Cl:} \\ \\ \text{H} \end{array} $

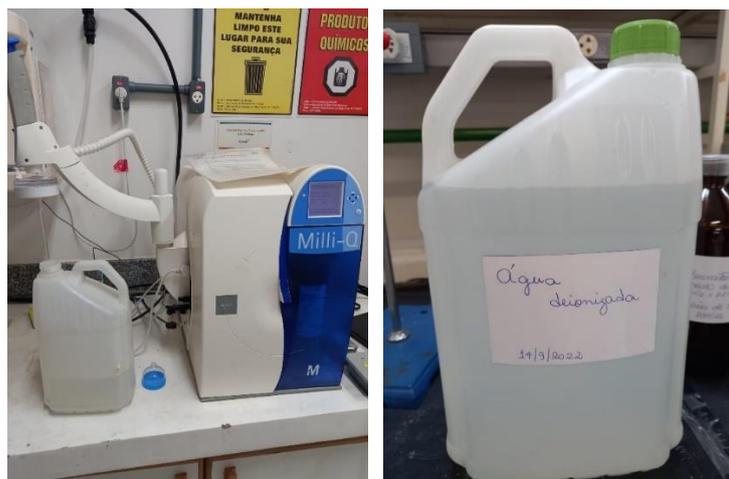
3.2.6 Água deionizada e água encanada

Neste trabalho foram utilizadas água deionizada e a água encanada. A água deionizada foi utilizada nas dispersões das NSF produzidas. A água deionizada foi proveniente do processo de purificação Milli-Q sistema – Milipore (Figura 21) no Instituto de Química da Universidade de

Brasília – UnB. Este equipamento produz água ultrapura com resistividade igual a $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

Para a produção das pastas e argamassas, foi utilizada água proveniente da rede de abastecimento público da cidade de Brasília, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento adicional.

Figura 21 - Água Deionizada



3.3 Funcionalização da nanossílica (NS)

Para a produção de NSF foi necessário funcionalizar a NS com APTES. O processo de funcionalização adotado foi baseado nos estudos cujo método proposto para produção da NSF foi o de silanização da superfície das nanopartículas por hidrólise/condensação, baseado no processo sol-gel, tendo o APTES como agente de funcionalização. Esse processo, foi realizado de acordo com a modificação proposta por Martins (2022) em relação as pesquisas realizadas por Collodetti (2013), Sousa (2017), Vasconcellos (2020), Vasconcellos *et al.* (2020) e Vasconcellos *et al.* (2023). Tal modificação consiste na remoção do reagente amônia e troca do álcool etílico por diclometano, mantendo dessa forma o sistema reacional em meio básico.

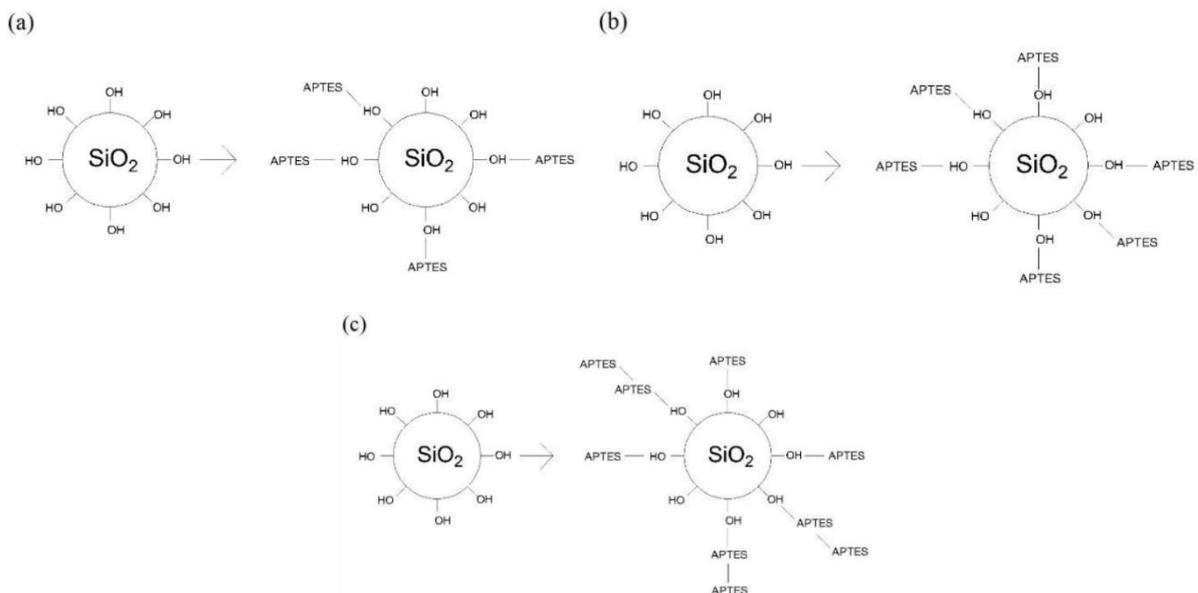
De acordo com Martins (2022), a estabilidade da dispersão em pH básico para NS é de fato esperada, visto que isso implica na presença de cargas negativas superficiais. Na NSF, apesar de haver ainda grupos silanóis, tem-se os grupos amina, que possivelmente alteram a estabilidade da dispersão por conta da protonação da superfície. Neste processo, é formado um sistema aquoso bifásico, buscando evitar que a NS se aglomere e também controlar a velocidade de hidrólise/condensação do agente de funcionalização.

Estudos já realizados por Martins (2022) e Vasconcellos (2020), participantes do grupo de pesquisa “Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios” do PECC/UnB constataram que uma relação em torno de 8ml/60ml de APTES/NS coloidal proporciona saturação da superfície da NS. A saturação na superfície da NS dos grupos OH com a utilização de APTES faz com que a quantidade de grupos OH livre para a reação pozolânica seja menor, o que pode levar a uma redução dos efeitos da NSF nos compósitos cimentícios.

Martins (2022) utilizou em sua pesquisa NSF com proporções de APTES/NS coloidal de 8ml/60ml, 6ml/60ml e 4ml/60ml e constatou que os resultados mais satisfatórios se deram na NSF com 4 ml de APTES, ou seja, na amostra pouco saturada. A Figura 22 traz um esquema da saturação da superfície da NS de acordo com Martins (2022), considerando o teor de saturação como:

- Pouco saturada (raio hidrodinâmico <50nm): NSFA4;
- Parcialmente saturada (100nm > raio hidrodinâmico >50nm): NSFA6;
- Saturada (raio hidrodinâmico >100nm): NSFA8;

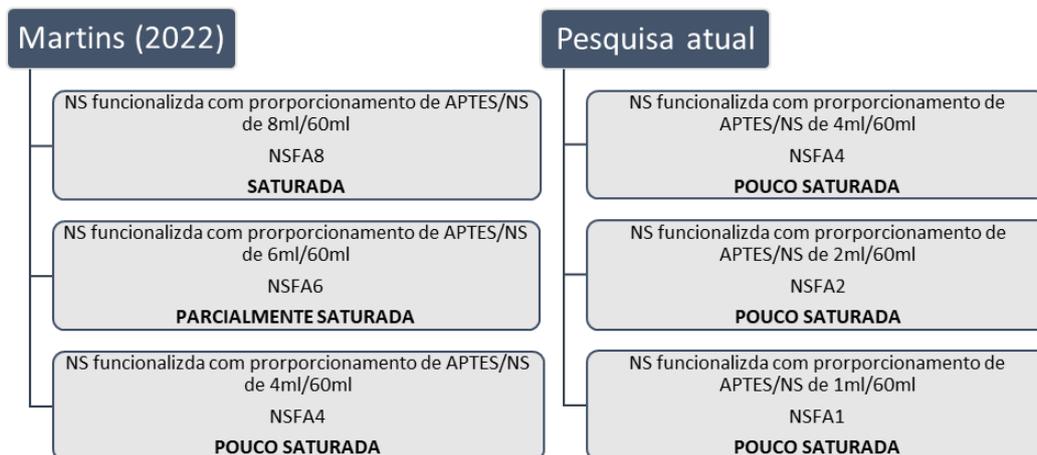
Figura 22 - Esquematização da saturação da superfície da NS: a) pouco saturada; b) parcialmente saturada; c) saturada com excesso de APTES (MARTINS, 2022)



Nesta pesquisa, optou-se por utilizar as proporções de APTES/NS coloidal de 1ml/60ml, 2ml/60ml e 4ml/60ml (Figura 23), sendo a NSF com 4ml de APTES a amostra de referência a

ter seus resultados comparados com observados por Martins (2022). Nesta pesquisa serão verificados os efeitos da redução do teor de APTES da NSF com aminosilano nas propriedades mecânicas e microestruturais dos materiais cimentícios.

Figura 23 - Teores de funcionalização da NS das pesquisas de Martins (2022) e nesta pesquisa



O procedimento de funcionalização da NS com APTES foi realizado no laboratório do Instituto de Química da Universidade de Brasília - UnB. Tal procedimento ocorreu em temperatura ambiente utilizando um balão de fundo redondo acoplado a um condensador para evitar a perda dos reagentes por evaporação. Este conjunto foi levado para o interior da capela, para evitar que os líquidos voláteis se espalhassem pelo laboratório, uma vez que a capela possui sistema de exaustão que leva os gases para o meio externo. O diclorometano foi utilizado como solvente, tendo a função de propiciar o encontro dos reagentes e a formação do produto.

As etapas do processo de funcionalização são descritas a seguir:

- (1) com o auxílio de uma proveta, um béquer e de uma pipeta de Pasteur, mediu-se o volume de 100ml de diclorometano e de 60ml de NS coloidal, sendo adicionadas ao balão de fundo redondo com capacidade de 1000ml. Um agitador magnético foi colocado no balão de fundo redondo e em seguida iniciou-se a agitação mecânica a uma velocidade de 900 rpm;
- (2) com o auxílio de uma seringa, adicionou-se o APTES nas proporções volumétricas escolhidas (APTES/NS). O sistema foi então vedado e acoplado a um condensador para

evitar a perda de reagentes por evaporação. A velocidade de agitação passou a ser de 1500 rpm;

- (3) no exato momento em que o APTES entrou em contato com o diclorometano e a NS coloidal, foi registrado o tempo de início da reação, sendo os materiais mantidos sob agitação magnética por 24 h a temperatura ambiente (Figura 24);

Figura 24 - Agitação magnética do sistema reacional por 24 horas.



- (4) após 24 h, com o fim do período de agitação, a mistura bifásica foi transferida para um funil de separação (Figura 25), onde pode-se observar a formação de um sistema bifásico. A fase orgânica (mais densa) fica na parte de baixo com coloração transparente e a fase contendo NSF (menos densa) fica na parte de cima com coloração translúcida. Após a separação das fases, a fase orgânica, com coloração transparente que é o diclorometano foi coletado e armazenado para posterior descarte;

Figura 25 - Separação das fases utilizando o funil de separação.



- (5) a fase contendo NSF, com coloração translúcida, foi coletada teve seu pH verificado preliminarmente com o auxílio de uma fita de pH. De forma geral, as amostras têm resultado em pH entre 12 e 13;
- (6) após a verificação do pH, a fase com coloração translúcida contendo NSF foi misturada a 100ml de água deionizada e levada ao processador ultrassônico da marca Cole Parmer, disponível no laboratório do Instituto de Química da Universidade de Brasília – UnB, para sonicar por 10 minutos, sendo que a cada 50s o aparelho permanecia em repouso por 10s (Figura 26). Fraga *et al.* (2020) verificaram que a sonicação da NS Coloidal não influencia no conteúdo de C-S-H e nem na resistência à compressão das pastas de cimento contendo NS. Por esse motivo, neste estudo optou-se por sonicar apenas a amostra de NSF, eliminando a etapa de sonicação da NS antes de adicioná-la ao sistema reacional como feito nas pesquisas de Martins (2022).

Figura 26 - Processo de ultrassonificação da NSF's.



A utilização do sonicador no modo pulsado, em que existe um intervalo do pulso (processamento) com um tempo estático (pulso off), ou seja, durante um tempo ON o equipamento estará processando e durante o tempo OFF o equipamento estará sem operar, retarda o aumento da temperatura da amostra, minimizando os efeitos indesejados. A utilização do sonicador no modo pulsado também acarreta uma melhor homogeneização da amostra.

É importante definir a amplitude a ser utilizada no processo de sonicação. A amplitude, medida em microns, e é a distância longitudinal que a sonda oscila, também chamada de deslocamento

ou curso. Portanto, quanto mais alta é a amplitude ajustada, maior é o deslocamento da sonda e consequentemente a quantidade de energia que será transmitida para a amostra. A amplitude programada no aparelho foi de 65% a uma temperatura ambiente.

Durante o processo de sonicação a temperatura da amostra aumenta, principalmente se o volume de líquido for pequeno. Este aumento da temperatura traz consequências negativas para a amostra que está sendo sonicada, por isso, para minimizar os efeitos negativos do aumento da temperatura o vasilhame contendo a NSF é colocado dentro de um recipiente com água gelada para evitar os efeitos negativos do aumento da temperatura na amostra. A Figura 27 mostra os parâmetros adotados para a sonicação das NSF's.

Figura 27 - Parâmetros do Processo de Sonicação



(7) por fim, as amostras foram coletadas e armazenadas em frascos de vidro para posterior realização dos ensaios de caracterização a fim de avaliar a eficácia da funcionalização.

Para a realização de todos os ensaios propostos nesta pesquisa e também para a produção das pastas e argamassas, foi necessário quadruplicar a proporcionalização descrita na Tabela 12.

Tabela 12 - Proporcionalização das reações de funcionalização

Amostra	Diclorometano (ml)	APTES (ml)	NS (ml)	velocidade de agitação (rpm)	Tempo da reação (hs)	% diclorometano recolhida ao fim da reação
NSFA1	100	1	60	1500	24	97,5
NSFA2	100	2	60	1500	24	95
NSFA4	100	4	60	1500	24	90

3.4 Procedimento de secagem das amostras de NSF

Para a realização de alguns ensaios de caracterização da NS e da NSF (DRX, FRX, TGA e FRIT) a amostra deve ser sólida, em virtude disso, fez-se necessário secar as amostras. Para este procedimento, foi adicionada a cada placa de Petri 15ml de NSF e o conjunto foi colocado em local fresco e arejado para secagem das amostras, conforme Figura 28.

Figura 28 – Procedimento para secagem das amostras de NSF



Verificou-se que as amostras contendo 4ml e 2ml de APTES iniciaram o processo de secagem mais rápido do que as amostras com 1ml de APTES, que após o terceiro dia de secagem ainda se encontravam no estado aquoso, iniciando o processo de secagem a partir do 4º dia. Porém decorridos 5 dias da data inicial da secagem, as amostras com 4ml e 2ml de APTES ainda continham um pouco de umidade, enquanto a amostra com 1ml de APTES estava completamente seca. Após o período de secagem, as amostras foram então moídas no almofariz de ágata com o auxílio de um pistilo até resultar em um pó fino que foi utilizado para a realização dos ensaios de caracterização.

3.5 Caracterização da NS coloidal e das NSF's

Análises quanto à caracterização da NS e NSF são fundamentais para o entendimento da influência destas sobre a microestrutura das pastas de cimento. Neste item, são apresentados os métodos de análises microestruturais (físico-químico) a serem utilizados para caracterização das NS e NSF's, de modo a avaliar o comportamento quanto à estrutura, morfologia e

composição. Para confirmar que os silanos do APTES foram enxertados nas nanopartículas de NS e avaliar as propriedades da nova superfície da NSF, foram realizados os ensaios complementares para as amostras de NSF e para a NS. Os ensaios de caracterização da NS e da NSF's estão descritos na Tabela 13 abaixo.

Tabela 13 - Ensaios para caracterização da NS e NSF's

ENSAIO	LOCAL
DRX	IG/ UnB
FRX	Laboratório Químico Quinosan
DLS	LAA/ UnB
Potencial Zeta	LAA/ UnB
MET	LabMic/UFG
Análise termogravimétrica (ATG)	LAI/FGA/UnB
Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	IQ/UnB
Teor de Sólidos	LEM/UnB
pH	LAA/ UnB

3.5.1 Difração de Raio X (DRX)

A difração de raio X ou comumente chamada de DRX é uma técnica analítica de caracterização microestrutural que contém informações qualitativas e quantitativas de materiais cristalinos. No caso dos materiais, os raios x interagem com os cristais presentes nos materiais e permitem a identificação dos compostos e estruturas químicas presentes em sua composição.

Nesse ensaio um feixe de ondas incide na superfície de uma amostra do material em diferentes ângulos. O fenômeno de difração de raios X por cristais resulta de um processo de espalhamento no qual os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos. Dessa forma ao aplicar esse tipo de radiação em um material é possível medir a interferência e o ângulo da difração gerada pela região cristalina do material, bem como as interferências geradas pelas regiões desordenadas.

Nesse caso é gerado um gráfico dos picos de difração em função do ângulo de incidência da radiação no material. O padrão de difração resultante de um cristal, que compreende tanto as posições como as intensidades dos efeitos de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não apenas para sua rápida identificação, mas também para a elucidação completa de sua estrutura.

O ensaio de DRX foi realizado no Laboratório de difratometria de Raios-X - IG/UnB. Os parâmetros para realização dos ensaios de DRX foram os mesmos utilizados por Martins (2022). As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro marca RIGAKU modelo Última IV de acordo com os parâmetros de 2 teta: 2 a 60°, passo: 0,05°, velocidade: 5°/min.

3.5.2 Fluorescência de Raio X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X ou também chamada de FRX é uma técnica não destrutiva, que permite identificar e analisar os elementos químicos que estão presentes em uma determinada amostra, o que podemos chamar de análise qualitativa. Pode-se através desta técnica proceder com a quantificação e estabelecer proporções de cada elemento existente na amostra.

O ensaio de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) foi realizado no Laboratório Químico Quinosan na cidade de Brasília – DF, com o objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos presentes na NS coloidal e nas NSF's. O ensaio foi realizado num aparelho do Tipo CTX, Modelo 800, com número de série 800C10726.

3.5.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Segundo Quércia *et al* (2012), espalhamento dinâmico de luz (DLS) é uma técnica não invasiva e bem estabelecida para medir o tamanho de moléculas e partículas tipicamente na região submicron. O diâmetro medido pelo DLS é chamado de diâmetro hidrodinâmico (D(H)) e refere-se a como uma partícula se difunde dentro de um líquido. O diâmetro obtido por esta técnica é o tamanho de uma esfera que tem o mesmo coeficiente de difusão translacional da partícula que está sendo medida.

A técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) foi utilizada para determinar o diâmetro médio hidrodinâmico das nanopartículas de sílica. Buscou-se verificar se há evidência de aumento na dimensão das partículas com a funcionalização, técnica realizada em pesquisas com NSF (GU *et al.*, 2016; GU *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2020; HUANG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020, MARTINS, 2022).

O Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) foi utilizado por diversos autores para determinar o raio hidrodinâmico das amostras de NS e NSF a fim de verificar se houve ou não aumento das partículas com a funcionalização (BOUL; SHANMUGAM; JOHNSON, 2021; LIU, XIN *et al.*, 2020; RONG; ZHAO; WANG, 2020; SARGAM; WANG, 2021; VASCONCELLOS *et al.*, 2020). De acordo com Martins (2022) esse aumento do tamanho das partículas é proporcionado pela ligação dos grupos funcionais na superfície da NS e pode variar de acordo com o teor de funcionalização.

O ensaio de DLS foi realizado no Laboratório de Águas da Universidade de Brasília – UnB. O aparelho Zetasizer Nano Series utilizado para realização do ensaio de DLS é o mesmo utilizado para a realização do Potencial Zeta. Segundo Martins (2022), o sistema Zetasizer determina o tamanho das partículas medindo primeiro o movimento Browniano das partículas em uma amostra, usando o DLS e, em seguida, interpretando um tamanho a partir de teorias estabelecidas.

Para a realização do ensaio, a amostra de NS coloidal e de NSF foi inserida célula tipo PC51115 (Glass cuvette with square aperture), conforme Figura 29. Posteriormente, a célula contendo a amostra foi inserida no aparelho de eletroforese Zetasizer Nano Series para realização do ensaio.

Figura 29 - Célula tipo PC51115



A Tabela 14 mostra os parâmetros utilizados para a configuração do programa no aparelho Zetasizer Nano Series tanto para o ensaio de DLS como para o ensaio de Potencial Zeta.

Tabela 14 - Configuração do Zetasizer Nano Series para o ensaio de DLS e Potencial Zeta

Material	Parâmetros	Valores
SiO ₂	Índice de Refração	1,458
	Absorção	0,01
H ₂ O	Dispersante	água
	Temperatura	25° C
	Viscosidade	0,8872
	Índice de Refração	1,33
	Constante Dielétrica	78,5

3.5.4 Potencial Zeta

Para Shih *et al.* (2006) o potencial zeta é o potencial eletrocinético de uma partícula em uma solução aquosa determinado pela sua mobilidade eletroforética entre a partícula e a solução em um campo elétrico. Ao medir a densidade de carga das partículas em uma superfície, o potencial zeta é a magnitude elétrica da repulsão ou atração entre partículas coloidais. O potencial zeta de uma partícula é uma indicação de sua carga eletrostática superficial.

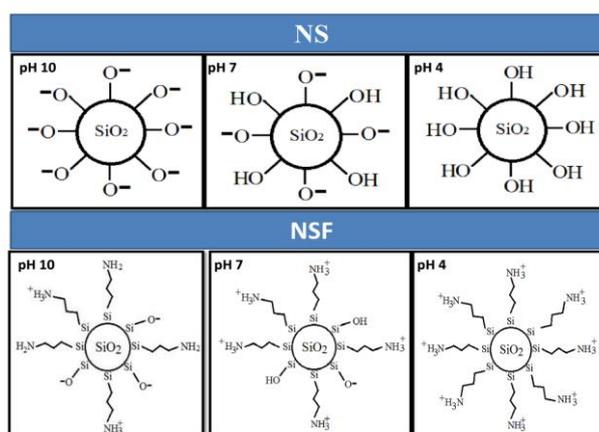
O potencial zeta mede quantitativamente a carga efetiva das partículas e está relacionado aos processos de estabilidade e aglomeração. Quando a força repulsiva entre as partículas é alta, as partículas se repelem e se separam, mas se esta força repulsiva for fraca, as partículas se aglomeram. De acordo com Sousa (2017), a tendência à agregação diminui se as partículas em suspensão apresentarem um alto valor de potencial zeta, positivo ou negativo, indicando que há uma tendência destas partículas se repelirem, portanto, considera-se que suspensões de partículas com potenciais maiores que + 30 mV ou menores que – 30 mV são estáveis.

De acordo com Martins (2022), sabe-se que as superfícies de sílica são carregadas negativamente devido à desprotonação de grupos silanóis presentes na sua superfície. Na solução de poros alcalinos, cátions como Ca²⁺ pode ser adsorvido nas superfícies NS, como resultado, a carga superficial das partículas de NS pode mudar localmente de negativo para positivo. As pesquisas de GU *et al.* (2017a) mostram que a amostra de NS apresentou um potencial Zeta negativo enquanto a amostra funcionalizada (NS@SRA) inicia com um valor positivo de 12 mV e se mantém constante após certa concentração de Ca²⁺. Sendo assim, os processos de funcionalização causam uma protonação da superfície da NS.

As medidas de potencial zeta foram realizadas a fim de investigar as características da carga da superfície da NS e da NSF para verificar a repulsão entre as nanopartículas (GU *et al.*, 2017; HUANG; WANG, 2017). De modo geral, quanto maior o módulo do potencial zeta, maior será a repulsão entre as partículas e mais estável será o fluido, ao passo que para potenciais zeta próximos de zero há uma tendência natural à aglomeração. Outro aspecto a se considerar é que o potencial zeta é sensível ao pH da dispersão de NS, o que influencia no comportamento reológico.

De acordo com Sousa (2017), as nanopartículas de sílica apresentam grupos silanóis em sua superfície. Em pH 10 (alcalino) esses grupos apresentam-se desprotonados (-SiO⁻), portanto, a suspensão de NS coloidal apresenta maior estabilidade neste pH, devido à repulsão eletrostática entre os grupos superficiais. Em pH 7 (neutro), há na superfície das nanopartículas de sílica tanto silanóis (-SiOH), quanto silanóis desprotonados, e isso deve diminuir a carga superficial favorecendo as ligações de hidrogênio entre grupos silanóis e, portanto, a agregação das partículas. Em pH 4 (ácido), a carga superficial diminui ainda mais e ocorre a predominância de grupos silanóis, que estabelecem fortes ligações de hidrogênio entre si e com moléculas de água, favorecendo ainda mais a agregação das nanopartículas. Na Figura 30 é apresentado um esquema do comportamento dos grupos superficiais da NS e NSF em pH 10, 7 e 4.

Figura 30 - Esquema representativo do comportamento dos grupos superficiais da NS e NSF em pH 10, 7 e 4 (SOUSA, 2017)



Pela análise da Figura 30, observou-se que para a NSF, de acordo com Sousa (2017), em pH 10 há tanto grupos amina desprotonados, como grupos amina protonados e, os grupos silanóis encontram-se desprotonados favorecendo as ligações de hidrogênio entre as aminas. Em pH 7,

os grupos amina estão em sua maioria protonados ($-\text{NH}_3^+$), mas também há grupos silanóis, o que pode favorecer ligações de hidrogênio entre silanóis, assim como dos silanóis com aminas desprotonadas (RAI; AGARWAL, 2011). Já em pH 4, ocorre a predominância de grupos protonados na superfície das partículas e, conseqüentemente, a atuação dessas forças são minimizadas devido à repulsão eletrostática entre os grupos amina, pois neste pH há uma maior concentração de grupos amina protonados, conferindo maior estabilidade e, portanto, menor agregação entre as partículas (PHAM *et al.*, 2007). Quando as partículas de NS na pasta de cimento Portland fresca estão dispersas, pode haver um aumento na produção de C-S-H, o que levaria a um aumento da resistência mecânica da pasta.

O ensaio de Potencial Zeta foi realizado no Laboratório de Águas da Universidade de Brasília-UnB, utilizando-se o equipamento Zetasizer Nano Series acoplado a um computador para a realização da leitura e geração dos gráficos conforme Figura 31.

Figura 31 - Equipamento Zetasizer Nano Series acoplado a um computador



O aparelho foi configurado de acordo com os mesmos parâmetros utilizados para o ensaio de DLS, levando-se em consideração 120s para alcançar a temperatura de 25 °C. O programa utiliza a equação de Smoluchowski para realização dos cálculos. Tal equação relaciona o Potencial Zeta com a mobilidade eletroforética (velocidade) das partículas. O programa executa no mínimo 10 medidas e no máximo 100 medidas. Quando a diferença entre medidas consecutivas é insignificante, o programa finaliza as medições. Para o processamento dos dados foi utilizado o Auto Mode.

Para a realização do ensaio, a amostra de NS coloidal e de NSF foi inserida na célula tipo DTS1060C, conforme Figura 32. Posteriormente, a célula contendo a amostra foi inserida no aparelho de eletroforese Zetasizer para realização do ensaio.

Figura 32 - Célula tipo DTS1060C



3.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

De acordo com Vasconcellos (2021), a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada nas dispersões de NS e NSF, de modo a avaliar a morfologia, grau de dispersão, agregação e dimensões das partículas de NS. Nesta técnica, um feixe de elétrons interage com a amostra à medida que a atravessa, e a imagem gerada é uma projeção bidimensional da amostra. O ensaio foi realizado na Universidade Federal de Goiás (UFG).

Nessa técnica, um feixe de elétrons foi incidido sobre uma amostra ultrafina sofrendo fenômenos de transmissão, espalhamento ou difração ao interagir com a amostra, sendo os elétrons transmitidos coletados em uma tela fluorescente (ou câmera CCD), formando imagens que contêm informações a respeito das variações de densidade eletrônica na amostra analisada (WILLIAMS; CARTER, 2009).

As amostras foram dispersas em meio aquoso usando o limpador ultrassônico. Uma alíquota da amostra foi depositada na tela (grid) de cobre (especificações: grid de cobre recoberto com carbono de 400 mesh). Após a secagem as amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific, operando em 200kV (Figura 33).

Figura 33 - Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)



3.5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas foram realizadas nas amostras de NS e NSFA, de modo a obter a variação da perda de massa da amostra em função do aumento da temperatura em uma taxa programada, buscando-se compará-las com a amostra de referência.

Para realização do ensaio de Análise Termogravimétrica (TGA) foi necessária a realização da pulverização da amostra com o auxílio de um almofariz de Ágata e um pistilo. Através deste ensaio, foi possível verificar a perda de massa das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação em função do aumento de temperatura. As análises térmicas foram realizadas em amostras sólidas em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo DTG-60H. O ensaio ocorreu sobre fluxo de gás nitrogênio de 50 ml/min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente a 1000 °C. O ensaio foi realizado usando cadinhos de platina.

3.5.7 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Segundo Sousa (2017), a espectroscopia na região do Infravermelho é dividida em três partes, infravermelho próximo ($12.800 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$), médio ($4.000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) e distante ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$). Destas, a região do infravermelho médio é a mais utilizada para aplicações analíticas qualitativas e quantitativas. Na região do infravermelho médio são observadas bandas devido a transições fundamentais, que correspondem às transições entre o nível de energia fundamental ($v = 0$) e o primeiro nível excitado ($v = 1$).

De acordo com Martins (2022), este ensaio é utilizado para identificar um composto ou investigar a composição das amostras através das vibrações específicas que cada tipo de ligação apresenta. Algumas pesquisas utilizaram este ensaio para identificar os enxertos do agente funcionalizador na superfície da NS durante o processo de funcionalização (Huang e Wang; Feng *et al.*, 2020; Huang *et al.*, 2020; Gu *et al.*, 2016).

Visando determinar o tipo de interação entre a NSF e o APTES, foram obtidos os espectros de FTIR, com o objetivo de identificar as ligações químicas e existência de silanóis livres e geminais, fornecendo muitas informações sobre a superfície das NS (MONREDON, 2004; BERGNA, 2006). O ensaio de FTIR para caracterização das amostras de NS e NSF's foi realizado no Laboratório do Instituto de Química da Universidade de Brasília - UnB utilizando-se o método das pastilhas com amostras sólidas.

Para a realização do ensaio FTIR, as amostras de NS e NSF's foram moídas finamente e adicionadas a um produto também moído finamente denominado KBr, que sob pressão adquire um aspecto translúcido, facilitando assim, a leitura do infravermelho. A amostra de aproximadamente 150g foi levada para a prensa hidráulica manual da marca Specac (Figura 34), onde sob pressão de 10 toneladas, forma uma pastilha transparente que é utilizada para a realização do ensaio de FTIR.

Figura 34 – Prensa Hidráulica Manual utilizada para obtenção da pastilha



A pastilha formada foi então levada para o aparelho Varian 640-IR FTIR Spectrometer que estava acoplado a um computador para realizar a leitura de infravermelho da amostra. O programa utilizado para gerar os resultados foi o Resolutions PRO.

3.5.8 Teor de Sólidos

O ensaio de teor de sólidos para o aditivo superplastificante, para a NS e as NSF's, foi realizado no Laboratório de Materiais da Universidade de Brasília (LEM- UnB), de acordo com a NBR 11768-3 (2019) utilizando os parâmetros do método de referência.

Registrou-se a massa do recipiente vazio e pesou-se aproximadamente 10 g da amostra em uma balança de precisão. A amostra foi então levada para secar na estufa (Figura 35) da marca Quimis a uma temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante um período de 8 h.

Figura 35 – Amostras de NS, NSF e aditivo superplastificante (SP) secas em estufa



Após esse tempo a amostra foi resfriada e pesada e voltou para a à estufa por aproximadamente 2 h. Foi resfriada e pesada novamente. Este procedimento foi repetido até que a que as diferenças de massa fossem inferiores a 0,1 % entre pesagens sucessivas.

3.5.9 Potencial de hidrogeniônico (pH)

O pH é definido como potencial hidrogeniônico, que é uma escala logarítmica que indica com valores de 0 a 14 se a solução é ácida, neutra ou básica. O pH se refere à concentração de $[\text{H}^+]$ (ou de H_3O^+) em uma solução. Sua determinação é importante para verificar a estabilidade das soluções.

De acordo com Sousa (2017) o pH das amostras de NSF é um fator essencial que determina a estabilidade das partículas de NS coloidal. A determinação do pH das amostras foi realizada a uma temperatura de $26,8^\circ\text{C}$, utilizando um pHmetro disponível no Laboratório de Águas da

Universidade de Brasília - UnB de acordo com a Figura 36, esperando-se encontrar um valor de pH entre 12 e 13 para as amostras.

Figura 36 – pHmetro utilizado para verificação do pH das amostras de NS e NSF



3.6 Produção das pastas de cimento

Moldou-se cinco diferentes traços de pastas de cimento, sendo uma referência (P-REF), um substituindo 1% de cimento Portland por NS (P-NS), um substituindo 1% de cimento Portland por NSF com 1 ml de APTES (P-NSFA1), um substituindo 1% de cimento Portland por NSF com 2 ml de APTES (P-NSFA2), um substituindo 1% de cimento Portland por NSF com 4 ml de APTES (P-NSFA4), sendo está última tomada como amostra de referência, pois de acordo com as pesquisas de Martins (2022) foi a NSF que melhores resultados apresentou. Todas as pastas foram produzidas com relação $a/agl = 0,35$. A nomenclatura dos traços está apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 – Nomenclatura e composição das pastas

Pasta de Cimento	Abreviação	Cimento (g)	Água (g)	NS (g)	NSF1 (g)	NSF2 (g)	NSF4 (g)	Aditivo SP (%)	Espalhamento (mm)
100% CP V	P-REF	2000	691,3	-	-	-	-	0,6	119,28
99% CP V + 1% NS	P-NS	1980	643,96	61,54	-	-	-	1	112,79
99% CP V + 1% NSFA1	P-NSFA1	1980	560,57	-	144,93	-	-	1	112,43
99% CP V + 1% NSFA2	P-NSFA2	1980	564,09	-	-	142,86	-	0,9	115,04
99% CP V + 1% NSFA4	P-NSFA4	1980	569,02	-	-	-	137,93	0,9	113,70

Nesta pesquisa, seguindo as orientações de Martins (2022), as variáveis foram classificadas em:

- Variáveis independentes: tipos de NS e idades para os ensaios;
- Variáveis dependentes: teor de aditivo SP, calor de hidratação, espalhamento, teor de CH e de C-S-H, resistência à compressão, tipo de interação entre a NSF e o APTES (ligações químicas e existência de silanóis livres e geminais) e a porosidade.

Outros parâmetros foram fixados tanto para as pastas como para as argamassas a fim de reduzir o número de variáveis. Os parâmetros fixos foram:

- Condição de cura: cura em água saturada de cal, conforme a NBR 7215 (ABNT, 2919);
- Consistência para as pastas (110 ± 10 mm) referenciada nas pesquisas de Vasconcellos (2021);
- Teor de aditivo das argamassas: O teor de aditivo das argamassas foi o mesmo teor utilizado para as pastas.

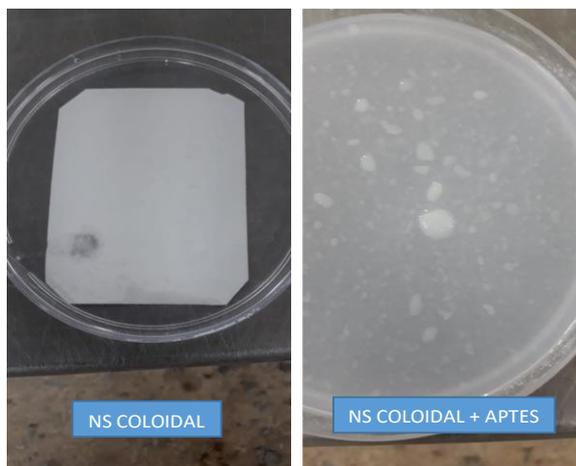
Para Fernández *et al.* (2013), devido à forte tendência de aglomeração da NS torna-se necessário o uso de um aditivo dispersante para superar esse problema e garantir uma superfície reativa suficiente para o efeito de preenchimento e formação de C-S-H. Na preparação das pastas, o teor de aditivo SP utilizado varia de uma pasta para outra, de forma que todas as pastas tenham um espalhamento de 110 ± 10 mm, no ensaio de mini slump. Para manter a relação a/agl exata, se descontará as quantidades de água da NS em suspensão, das NSF's e do aditivo SP previamente determinadas pelo ensaio de teor de sólidos.

O processo de preparação das pastas seguirá as recomendações da NBR 16606 (2018), com algumas adaptações no tempo de mistura, de acordo com Martins (2022). A sequência de carregamento dos materiais foi modificada em relação ao trabalho de Martins (2022), pois de acordo com o fabricante, o aditivo SP deve ser adicionado ao final do carregamento junto com a água restante do traço, não sendo recomendado adicionar o produto sobre a mistura seca.

Segundo Berra *et al.* (2012), no caso do uso de aditivo SP para melhorar a trabalhabilidade da mistura, o procedimento de adição deste material à água de emassamento contendo NS antes da adição do cimento (adição imediata do aditivo SP) parece ser inadequada, devido à interação

instantânea entre superplastificante e NS que reduz a reatividade da NS. Como pode ser observado na Figura 37, o aditivo SP reage com a NS coloidal, o que comprova não ser apropriado o adicionar o aditivo SP no início da mistura.

Figura 37 – Reação entre a NS e o aditivo SP



Uma adição retardada do superplastificante, aliada ao uso de um misturador apropriado para a quebra dos géis formados a partir da desestabilização do sol de NS, revela-se o melhor procedimento para dispersar uniformemente os ingredientes da mistura, sem penalizar significativamente a reatividade da NS.

Para Hou *et al.* (2020) manipular o tempo de adição de matérias-primas, ou seja, a sequência de mistura, é vital para a dispersão da NS em materiais à base de cimento. Seu estudo mostra que a sequência de mistura com adição do superplastificante após a adição de NS tem um efeito positivo, pois um período de indução avançado, um tempo de pega estendido e um maior pico de liberação de calor de hidratação foram encontrados na amostra com sequência de mistura com adição de superplastificante após NS.

De acordo com a NBR 12821 (2009) os aditivos devem obedecer à NBR 11768 (2019) e seu uso deve estar de acordo com as recomendações do fabricante com relação a forma e momento de adição na mistura, teores utilizados e tempo de mistura. Sendo assim, de acordo com a ficha técnica do CONCERA SA8225 (Apêndice D), o fabricante recomenda a utilização de dosagens variando de 0,4% a 1,8%, com base na quantidade de ligantes totais (cimento e adições). A massa específica varia de 1,045 a 1,085 kg/dm³, sendo que a massa específica adotada neste

trabalho foi de 1,06 kg/dm³. Ainda de acordo com o fabricante, o aditivo CONCERA SA8225 deve ser adicionado ao final do carregamento junto com a água restante do traço, não sendo recomendado adicionar o produto sobre a mistura seca.

Segundo o Manual de Utilização de Aditivos Químicos para concreto (2021), é fundamental que os aditivos sejam adicionados após a completa homogeneização do cimento, adições, agregados e água. A adição dos aditivos líquidos aos materiais secos influencia negativamente seu desempenho, podendo acarretar prejuízos técnicos e econômicos, uma vez que os aditivos atuam principalmente na interface cimento/água.

Dessa forma, optou-se por não seguir o procedimento de mistura adotado por Martins (2022), com base nos estudos realizados por Berra *et al.* (2012) e Hou *et al.* (2020), nas disposições normativas da NBR 12821 (2009), nas recomendações da ficha técnica do fabricante do aditivo SP CONCERA SA8225 e nas recomendações do Manual de Utilização de Aditivos Químicos para concreto (2021), adotando-se então um novo procedimento de mistura de acordo com a NBR 16606 (2018) com adaptações quanto ao tempo de mistura, como se segue.

Foram adicionados água, NS ou NSF e cimento Portland, respectivamente, numa cuba de aço inox. Após o contato do cimento com a água, contabilizou-se 30s em repouso, depois o misturador planetário foi ligado com velocidade baixa (rotação em torno de eixo de 140 rpm) por 1min. Em seguida foi desligado por 60s sendo que durante os primeiros 30s foi feita a raspagem das paredes internas da cuba com uma espátula de borracha. Após esse procedimento, o misturador foi ligado com velocidade alta (rotação em torno do eixo de 285 rpm) por mais 1,5 min, sendo que durante os 30s iniciais foi adicionado o aditivo SP conforme orientação do fabricante. O tempo total de mistura foi de 4 min. Após o término da mistura, foram realizados testes, ainda em estado fresco, para medir a consistência das pastas.

3.7 Produção das argamassas de cimento

Além das pastas, foram produzidas cinco argamassas para verificar a resistência à compressão aos 1, 3, 7 e 28 dias. Para isso, foram mantidos os mesmos teores de substituição do cimento Portland e NS utilizados para confecção das pastas e o mesmo teor de aditivo SP encontrado para as pastas. A nomenclatura e composição das argamassas está descrita na Tabela 16.

Tabela 16 – Nomenclatura e composição das argamassas

Pasta de Cimento	Abreviação	Cimento (g)	Água (g)	Areia Normal em 4 frações (g)	NS (g)	NSF1 (g)	NSF2 (g)	NSF4 (g)	Aditivo SP (%)	Espalhamento (mm)
100% CP V	A-REF	700	241,9	335 x 4	-	-	-	-	0,6	190,89
99% CP V + 1% NS	A-NS	693	207,35	335 x 4	48,27	-	-	-	1	164,17
99% CP V + 1% NSFA1	A-NSFA1	693	196,18	335 x 4	-	50,69	-	-	1	202,83
99% CP V + 1% NSFA2	A-NSFA2	693	197,46	335 x 4	-	-	49,97	-	0,9	184,05
99% CP V + 1% NSFA4	A-NSFA4	693	199,11	335 x 4	-	-	-	48,27	0,9	186,33

A produção das argamassas foi realizada com base em pesquisas do PECC/UnB que investigaram a retração autógena em materiais cimentícios (ORDÓÑEZ, 2013; MANZANO, 2016). Foi realizada a moldagem de quatro corpos de prova com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura para cada idade de ensaio.

A quantidade de aditivo SP foi a mesma previamente definida para as pastas. O espalhamento das argamassas foi obtido pelo ensaio da mesa de consistência. A mistura das argamassas foi realizada em um misturador planetário (Figura 39) e seguiu os procedimentos descritos na literatura, com adaptações (ORDÓÑEZ, 2013; MANZANO, 2016). Para a produção das argamassas foi utilizada areia normal em quatro frações idênticas (Figura 38) de 335g cada, conforme especificado na Tabela 15.

Figura 38 – Representação das frações de areia normal



Inicialmente foram adicionados os componentes secos (cimento e areia nas quatro frações granulométricas) em uma cuba de aço inox com capacidade para 5 litros, sendo realizada a mistura em velocidade baixa (140 rpm em torno do eixo) por 4 minutos. Em seguida, sem parar o processo de mistura, foi adicionada a água e a NS ou NSF. Após a adição da água, foi realizada a mistura por 3 minutos na velocidade alta (285 rpm em torno do eixo). Depois, o misturador planetário foi desligado por 1 minuto, sendo realizada a raspagem do material aderido às paredes da cuba. Por fim, foi adicionado o aditivo SP durante os 30s iniciais e os materiais foram misturados por mais 5 minutos na velocidade alta, totalizando um tempo de mistura de 13 min.

Durante a preparação das argamassas no misturador planetário, foi necessário manter a cuba protegida com um pano (Figura 39) para evitar a perda de material durante o processo de mistura e também para evitar a perda de umidade.

Figura 39 – Preparação das argamassas no misturador planetário



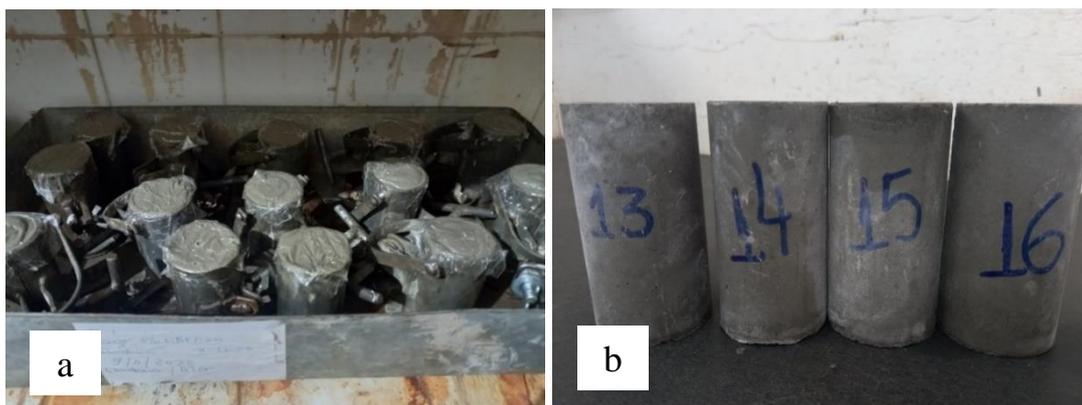
3.8 Preparação das amostras para os ensaios nas pastas e argamassas

Este tópico traz os métodos utilizados para a preparação das amostras para os diferentes ensaios a serem realizados nas pastas e argamassas.

3.8.1 Moldagem dos corpos de prova para o ensaio de resistência a compressão

Após a verificação da consistência das pastas e argamassas, moldou-se os corpos de prova cilíndricos com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura de acordo com a NBR 7215 (2019) para rompimento aos 1, 3, 7 e 28 dias, sendo 4 corpos de prova para cada idade de rompimento. Devido à alta fluidez das pastas a moldagem foi feita sem nenhum tipo de adensamento. Já os corpos de prova para as argamassas foram moldados de acordo com a NBR 7215 (2019). Após a moldagem, os corpos de prova foram levados para a câmara úmida onde permaneceram por 24h. A parte superior dos corpos de prova foi coberta com plástico filme para evitar mudanças na relação a/agl , como demonstrado na Figura 40a. Após 24h os corpos de prova foram desmoldados e numerados (Figura 40b) de acordo com a sequência de moldagem para que o rompimento fosse feito na mesma sequência.

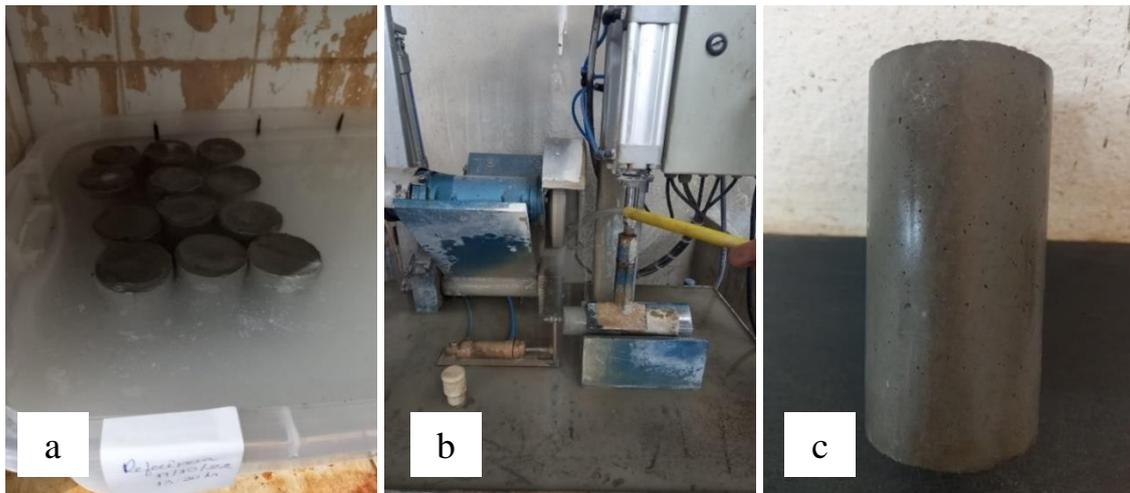
Figura 40 – Corpos de prova na câmara úmida com a superfície coberta com plástico filme



Os corpos de prova foram então levados para cura submersa (Figura 41a) numa solução de água e cal para evitar a lixiviação de cálcio onde permaneceram até a data especificada para o rompimento (1, 3, 7 e 28 dias).

Na data do rompimento, os corpos de prova foram retificados conforme Figuras 41b e 41c, de forma a tornar a superfície o mais plana possível para que a distribuição de carga se desse de maneira uniforme. Mediu-se com o auxílio de um paquímetro a largura e a altura dos corpos de prova e com o auxílio de uma balança de precisão mediu-se a massa de cada corpo de prova.

Figura 41 – Corpos de prova na câmara úmida em cura submersa em solução de água e cal



Em seguida, os corpos de prova foram submetidos a tensão de compressão na Prensa Denison modelo T.I.A / M.C (Figura 42) com capacidade de 200.000kg até o rompimento. Tendo a carga de ruptura e a área dos corpos de prova foi possível calcular a resistência a compressão de cada corpo de prova aos 1, 3, 7 e 28 dias, sendo que a resistência adotada é a média das resistências individuais dos 4 corpos de prova da mesma idade, como preconiza a NBR 7215 (2019).

Figura 42 – Prensa Denison utilizada para rompimento dos corpos de prova



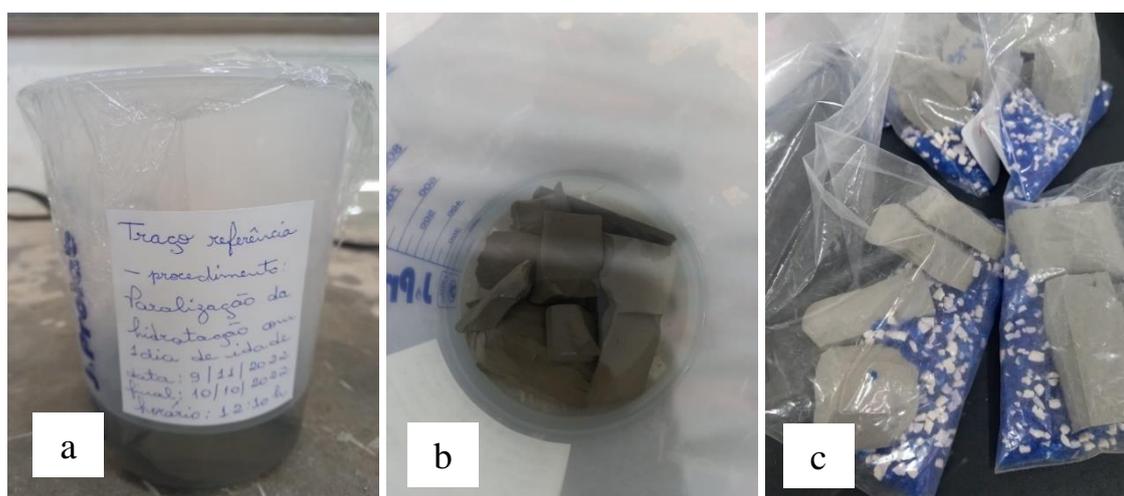
3.8.2 Preparo das amostras para os ensaios microestruturais

Após o rompimento dos corpos de prova para cada uma das idades de análise estabelecidas (1, 3, 7 e 28 dias), foram coletadas amostras na superfície fraturada do corpo de prova cilíndrico,

da parte interna dos corpos de prova utilizados no ensaio de resistência à compressão para a realização da paralisação da hidratação, utilizando a metodologia proposta por Scrivener *et al.* (2016) e Alonso-Domínguez *et al.* (2017) com adaptações quanto ao tempo de imersão da amostra no isopropanol. O procedimento de paralisação da hidratação é realizado imergindo a amostra em isopropanol por no mínimo 24 h (Figuras 43^a e 43b), fazendo com que a toda a água contida na amostra seja removida. Após este período, as amostras foram secas em estufa a 40° C por 24 h garantindo assim a remoção da totalidade de isopropanol da amostra.

Após a secagem, as amostras foram armazenadas em um recipiente hermeticamente fechado contendo sílica gel para evitar a hidratação e cal sodada para evitar a carbonatação até a idade de realização dos ensaios microestruturais, como pode ser visto na Figura 43c.

Figura 43 - Paralisação da hidratação das amostras



Para os ensaios de TGA e FTIR, foram utilizados os fragmentos internos dos corpos de prova utilizados no ensaio de resistência à compressão. Eles foram triturados até a granulometria de aproximadamente 4,8 mm para aumentar a efetividade do processo de paralisação da hidratação. Na segunda, para o ensaio de porosimetria, foi utilizado um corpo de prova de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura moldado especificamente para retirada do corpo de prova com 1 cm x 1 cm x 1 cm de dimensões da parte central do cilindro com auxílio de uma serra circular. A preparação das amostras para realização dos ensaios microestruturais pode ser vista na Figura 44.

Figura 44 – Preparação das amostras para os ensaios microestruturais



3.9 Ensaios para caracterização das pastas e argamassas

Para as pastas, foram realizados ensaio de índice de consistência, calorimetria por condução isotérmica e ensaios de resistência a compressão, bem como ensaios microestruturais para verificar a quantidade de CH e C-S-H das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação; e a porosidade das pastas aos 28 dias de hidratação. A determinação da quantidade de CH e C-S-H das pastas será realizada de maneira semiquantitativa (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier) e quantitativa (análise termogravimétrica). Para as argamassas foram realizados os ensaios de índice de consistência e resistência a compressão aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação. Os ensaios realizados nas pastas e argamassas estão discriminados na Tabela 17.

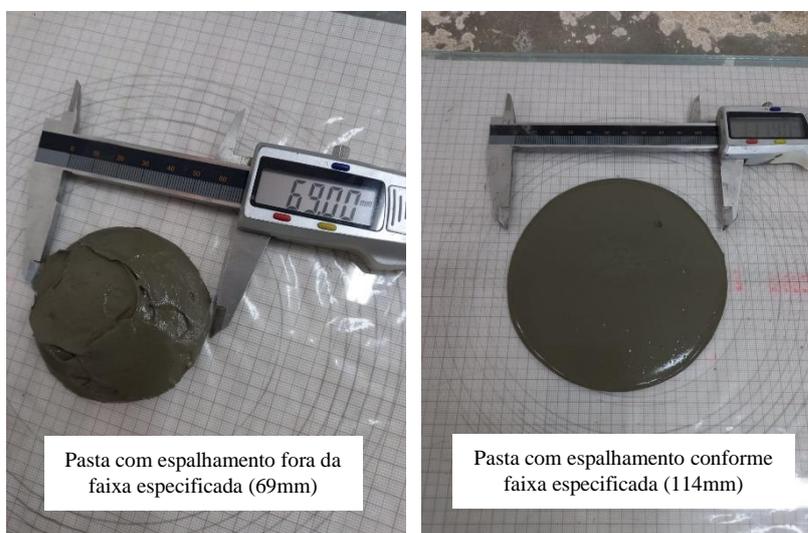
Tabela 17 – Ensaios realizados nas Pastas e Argamassas

ENSAIO	AMOSTRA	IDADE	LOCAL
Índice de Consistência	pasta/argamassa	0 dias	LEM/UnB
Calorimetria de condução isotérmica	pasta	primeiras 72 hs	UFSC
Resistência a compressão	pasta/argamassa	1,3 7 e28 dias	LEM/UnB
Análise termogravimétrica (ATG)	pasta	1,3 7 e28 dias	LAI/FGA/UnB
Espectroscopia de Infravermelho (FRIT)	pasta	1,3 7 e28 dias	IQ/UnB
Porosimetria por intrusão de mercúrio	pasta	28 dias	IFSC - USP

3.9.1 Índice de Consistência

A consistência das pastas foi medida através do mini slump, de acordo com a NBR NM 67 – (1998) para verificar se o espalhamento estava dentro da faixa estipulada de $110 \pm 10\text{mm}$. Tendo a pasta atingido um estado estacionário, mediu-se o espalhamento com o auxílio de um paquímetro. O valor da consistência adotada é a média de duas medições diametrais. Como o teor de aditivo foi determinado por tentativa e erro, caso a argamassa não atingisse o espalhamento desejado o procedimento de produção das pastas era repetido (Figura 45).

Figura 45 – Verificação do espalhamento das pastas



Após o término da mistura das argamassas, foi realizado o ensaio da mesa de consistência de acordo com a NBR 13276 (2016) para verificar o espalhamento das argamassas (Figura 46).

Figura 46 - Ensaio da mesa de consistência para verificação do espalhamento das argamassas



3.9.2 Calorimetria de Condução Isotérmica

De acordo com Vasconcellos (2021), as curvas de taxa de calor liberado versus tempo de hidratação permitem obter informações importante referente à hidratação do cimento, tais como: o período de indução, a taxa de liberação de calor durante o período de aceleração, interpretada pela inclinação da curva de calorimetria, e o pico máximo de calor.

No ensaio de calorimetria de condução isotérmica, o calor liberado na hidratação do cimento é quantificado pelo monitoramento do fluxo de calor da pasta. Esse ensaio é importante para avaliar o efeito da NSF utilizada em conjunto com o cimento Portland durante a hidratação. O ensaio de calorimetria por condução isotérmica mediu o calor de hidratação das pastas durante as primeiras 72 horas após o término do processo de mistura das pastas, sendo necessários cerca de 10 gramas de cada amostra para realização do ensaio.

Os ensaios de calorimetria por condução isotérmica foram realizados nas pastas de cimento produzidas com NS e NSFA na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) utilizando o calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB da TAM Air (TA Instruments) como mostrado na Figura 47. A liberação de calor foi registrada durante 72 horas, a uma temperatura de 23 °C.

Figura 47 - Calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB da TAM Air



Segundo Vasconcellos (2021) e Martins (2022), essa metodologia, não permite a aquisição dos dados de liberação de calor nos primeiros minutos de hidratação, uma vez que a mistura é introduzida no equipamento num período em que já estão ocorrendo as reações de hidratação do cimento, perdendo, assim, dados do primeiro pico de liberação de calor. Para a realização

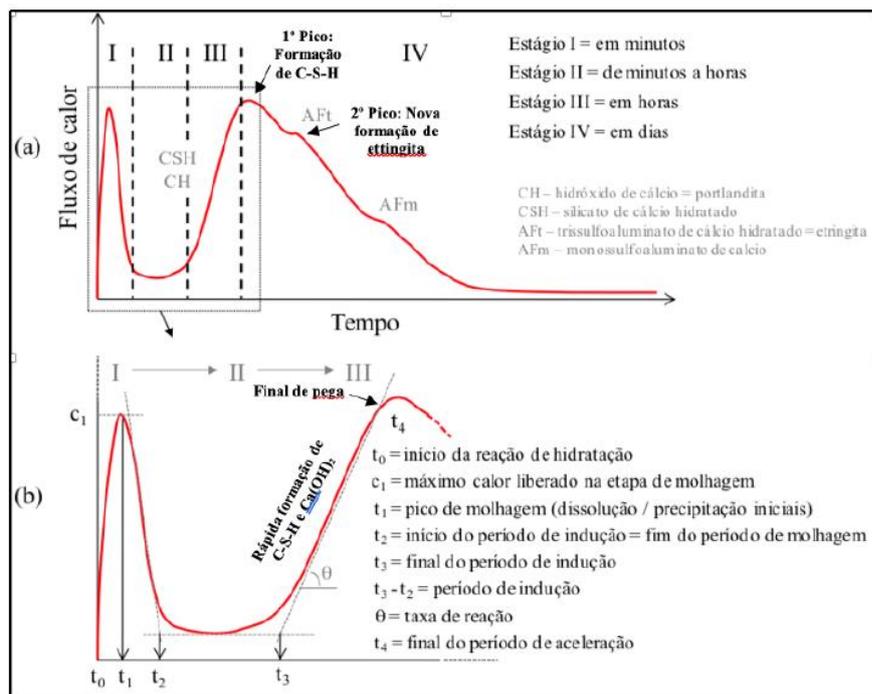
do ensaio, foram utilizadas as massas da Tabela 18, calculadas de forma proporcional as massas utilizadas para a confecção das pastas.

Tabela 18 – Traços para o ensaio de calorimetria por condução isotérmica

AMOSTRA	CIMENTO (g)	ADITIVO (g)	NS (g)	NSFA1 (g)	NSFA2 (g)	NSFA4 (g)	ÁGUA (g)
REF	50	0,14	0	0	0	0	17,4
1%NS	49,5	0,5	1,54	0	0	0	16,1
NSFA1	49,5	0,5	0	3,62	0	0	14,01
NSFA2	49,5	0,45	0	0	3,57	0	14,1
NSFA4	49,5	0,45	0	0	0	3,45	14,22

De acordo com Vasconcellos (2021), a partir desse ensaio, é possível dividir os resultados em cinco etapas: a primeira etapa consiste na reação inicial (pré-indução), a segunda etapa corresponde ao período de indução, a terceira etapa é o período de aceleração, a quarta etapa reflete o período de desaceleração e endurecimento e a quinta e última etapa é o período de reação lenta e contínua (difusão) de acordo com a Figura 48.

Figura 48 - Representação gráfica da curva de evolução de calor durante as reações de hidratação de pasta de cimento em função do tempo: (a) curva do fluxo de calor dividida em estágios; (b) definição de cada estágio (QUARCIONI, 2008; ANDRADE, 2017 – adaptado).



3.9.3 Resistência a Compressão

O ensaio de resistência a compressão busca analisar a influência da NS e da NSF com aminosilano na resistência a compressão dos corpos de prova cilíndricos. A verificação da resistência à compressão das pastas e argamassas foi realizada aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação em corpos de prova cilíndricos (50 mm de diâmetro x 100 mm de altura) no Laboratório de Materiais da Universidade de Brasília (LEM- UnB). Em cada idade, foram rompidos quatro corpos de prova por traço, sendo que a resistência adotada foi a média das resistências.

Foi realizada a análise de variância ANOVA para verificar se houve diferença significativa da resistência à compressão das pastas e argamassas aos 28 dias de hidratação. Posteriormente, foi realizado o teste de Duncan para agrupar as pastas e argamassas em classes homogêneas e heterogêneas de resistência à compressão. O teste de Duncan é uma técnica estatística usada para realizar comparações múltiplas entre as médias de diferentes grupos ou tratamentos em um experimento. Ele é comumente utilizado para identificar quais grupos diferem entre si. O teste de Duncan permite realizar comparações par a par entre as médias dos grupos, com o objetivo de determinar quais grupos são estatisticamente diferentes uns dos outros. Para a análise de variância ANOVA foi considerado o nível de significância 0,05 e para o teste de Duncan foi considerado o intervalo de confiança de 95% de acordo com o trabalho de Martins (2022).

3.9.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios termodiferenciais e termogravimétricos têm sido amplamente aplicados no estudo de materiais cimentícios em consequência das mudanças físico-químicas que ocorrem em tais materiais quando são submetidos ao aquecimento (MARTINS, 2022). De acordo com Taylor (1997) e Monteagudo *et al.* (2014), essa técnica é uma das mais eficientes para avaliar os compostos hidratados e o grau de hidratação das pastas de cimento.

A análise termogravimétrica (TGA), baseia-se na medição, em função da temperatura, da variação de massa das amostras submetidas ao aquecimento pré-definido, como por exemplo quantidade de CH em pastas de cimento Portland. As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho de massa) em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos

intermediários e sobre a composição de resíduo (SOUSA, 2017). Portanto, a termogravimetria permite analisar o desenvolvimento da hidratação do cimento por quantificação dos compostos hidratados formados.

Através da termogravimetria pode-se analisar três regiões referentes a desidratação (Ldh), desidroxilação (Ldx) e descarbonatação (Ldc). Essas regiões estão relacionadas com as faixas de temperatura da decomposição do C-S-H, do CH e do CaCO₃, respectivamente. Conhecendo a massa molar do CH que é de 74g/mol e sabendo-se que ele é decomposto em CaO que tem massa molar de 56g/mol e H₂O com massa molar de 18g/mol é possível calcular o teor de CH, pois a perda de massa nessas faixas de temperatura está relacionada com a perda de água volatilizada. Sendo assim, pode-se calcular o teor de CH através da Equação 1 (FRAGA *et al.*, 2020; PEREZ *et al.*, 2015; MONTEAGUDO *et al.*, 2014; HALONSO-DOMÍNGUEZ *et al.*, 2017; VASCONCELLOS *et al.*, 2023). O índice de CH foi calculado dividindo-se o teor de CH da pasta analisada pela amostra REF.

$$\text{Teor de CH} = 4,11 \times \text{teor de água volatilizada}$$

Equação 1

Através deste ensaio, foi possível verificar a perda de massa das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação em função do aumento de temperatura e também calcular o teor de CH. As análises térmicas foram realizadas em amostras sólidas em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo DTG-60H. O ensaio ocorreu sobre fluxo de gás nitrogênio de 50 ml/min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente a 1000 °C. O ensaio foi realizado usando cadinhos de platina.

3.9.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

De acordo com Martins (2022), a espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Este ensaio pode ser usado para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. De acordo com Taylor (1997), as bandas de absorção observado nos espectros de infravermelho podem ser relacionadas com a vibração das diferentes ligações químicas presentes em uma amostra.

O ensaio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizado para analisar as fases identificadas por meio das bandas de absorção observadas nos espectros no infravermelho das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação. Por esse ensaio ser semiquantitativo, conforme descrito por Andrade (2016), o pó das pastas e o KBr puro serão pesados com precisão e depois misturados na proporção exata de 1:100 e será aplicada uma carga de 10 toneladas para produzir as pastilhas com 13 mm de diâmetro.

De acordo com Vejayakumaran *et al.* (2008), Zanyar *et al.* (2008) e Sousa (2017), em se tratando de NS, algumas bandas devem ser analisadas no espectro de FTIR, a saber:

- banda em torno de 3477 cm^{-1} relativa ao estiramento O-H de grupos OH ligados à superfície das nanopartículas e à água adsorvida;
- banda em 1640 cm^{-1} referente à deformação angular H-O-H indicando também a presença de água adsorvida na superfície;
- banda em 1093 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico Si-O-Si;
- banda (ombro) em 950 cm^{-1} atribuída ao estiramento Si-O de grupos silanóis (Si-OH);
- banda em 798 cm^{-1} característica do estiramento simétrico Si-O-Si;
- banda em 470 cm^{-1} relacionada à deformação angular de O-Si-O.

Os experimentos de FTIR foram realizados utilizando um espectrômetro Bruker, modelo Vertex 70 (Billerica, Alemanha, detector DLaTGS), com um módulo de reflectância total atenuado (ATR). As medições foram calculadas em 96 varreduras, tiradas em uma resolução de 4 cm^{-1} de 400 a 4000 cm^{-1} . Antes de cada medição, o software OPUS 65 foi usado no sistema Windows XP para medir os dados de fundo e, em seguida, cada dado de amostra foi medido. O ensaio foi realizado no laboratório de Física da Universidade de Brasília - UnB.

3.9.6 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

Para Domínguez *et al.* (2017), para avaliar a durabilidade, é importante analisar a possibilidade de penetração de agentes agressores pela rede de poros e capilares. A distribuição da porosidade de acordo com o tamanho aparente dos poros pode ser obtida a partir dos resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio e, desta forma, pode-se caracterizar a estrutura porosa do material.

De acordo com Fu *et al.* (2022), a porosidade é um fator importante que afeta o desempenho dos materiais à base de cimento. A incorporação de NS pode otimizar a estrutura de poros de materiais à base de cimento através do efeito de preenchimento, além disso, pode promover a formação de produtos de hidratação do cimento, aumentar o efeito de preenchimento dos produtos de hidratação nos poros capilares e poros e otimizar a distribuição do tamanho dos poros nos materiais à base de cimento (Yang *et al.*, 2021).

De acordo com Ghafari *et al.* (2014), a porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) é amplamente adotada para caracterizar a distribuição do tamanho dos poros de compósitos à base de cimento, como pasta de cimento, argamassa e concreto. O teste também pode fornecer informações sobre a conectividade dos poros. Cada tamanho de poro é determinado quantitativamente a partir da relação entre o volume de mercúrio intrudido e a pressão aplicada.

A porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM) é baseada na lei capilar que rege a penetração de líquidos em poros menores. A pressão aplicada faz com que o mercúrio entre gradualmente nos poros da amostra, desta forma, o volume de mercúrio deduzido no penetrômetro está relacionado ao volume dos poros preenchidos.

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) tem como objetivo avaliar o efeito da NSF na estrutura porosa das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. Os parâmetros de ensaio serão mercúrio com tensão superficial de 0,485 N/m, densidade de 13,5335 g/ml e ângulo de contato de 130°C. A faixa de pressão utilizada no ensaio será de aproximadamente 0,6582 psi até 25.4162 psi. Este ensaio realizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (IFSC/USP). O equipamento utilizado foi o Micromeritics Poresizer, modelo 9320. A partir desse ensaio, foi possível realizar a quantificação dos poros de acordo com os seus tamanhos. Os poros classificados como vazios de ar possuem diâmetros maiores que 10.000 nm, os macroporos são classificados na faixa de diâmetro entre 10.000 nm e 50 nm, os mesoporos estão com diâmetros compreendidos entre 50 nm e 10 nm e os poros gel possuem diâmetros menores que 10 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo foram apresentados os resultados dos ensaios de caracterização da NS e das NSF's e os resultados dos ensaios realizados nas pastas e argamassas, apresentando as discussões da influência da NSF com diferentes proporções de APTES/NS no comportamento das pastas e argamassas de cimento Portland, principalmente em sua microestrutura e nos resultados de resistência a compressão.

4.1 Caracterização da NS e das NSF's

4.1.1 Difração de Raio X (DRX)

Os difratogramas das amostras de NS e das NSF's são apresentados nas Figuras 49 a 52.

Figura 49 - Difratograma da NS

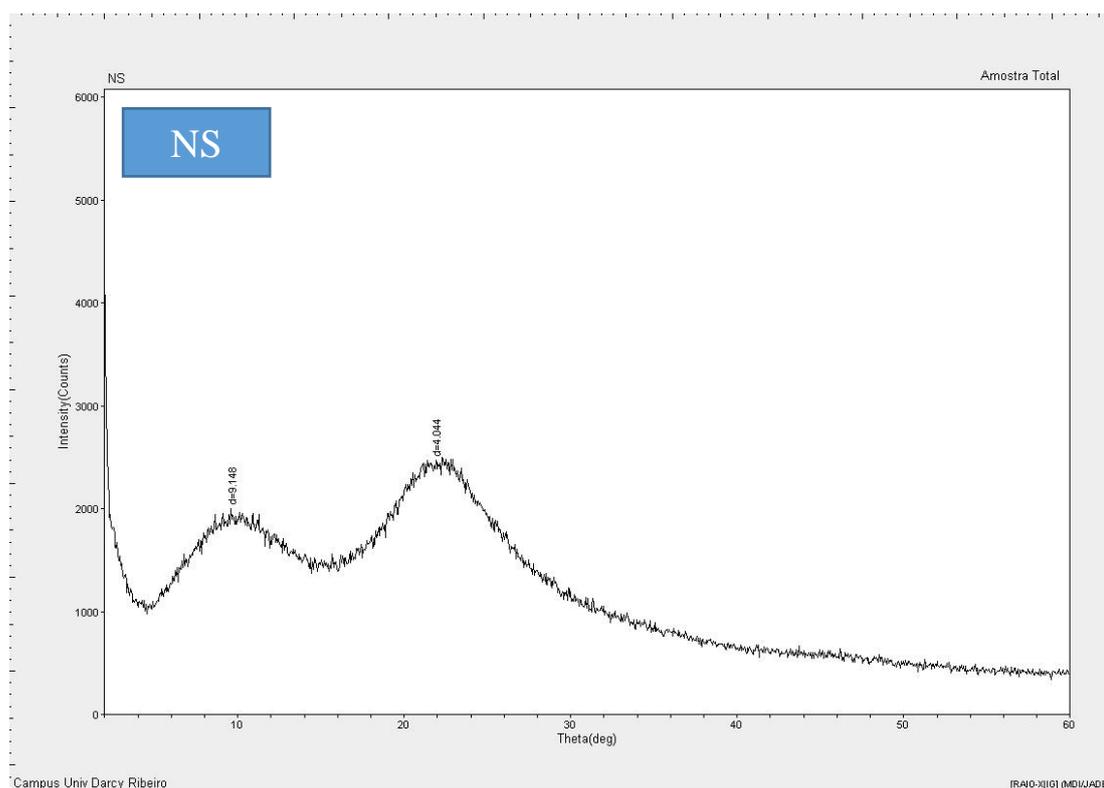


Figura 50 - Difratoograma da NSFA1

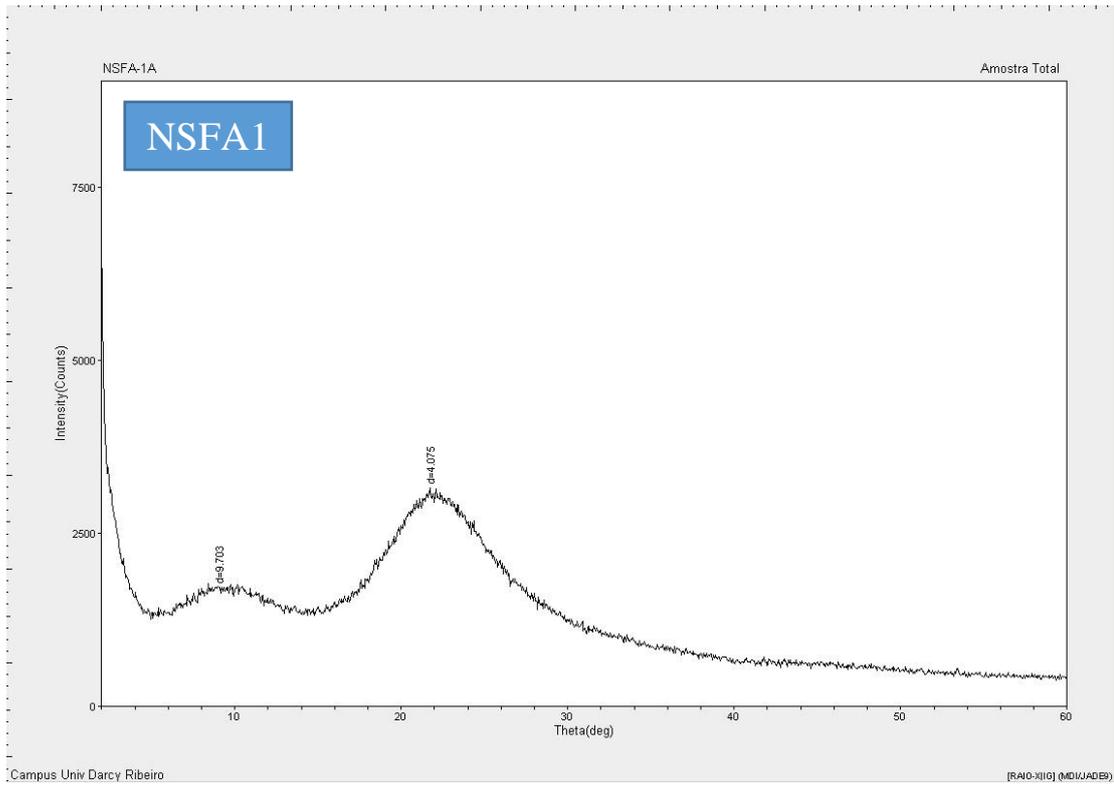


Figura 51 - Difratoograma da NSFA1

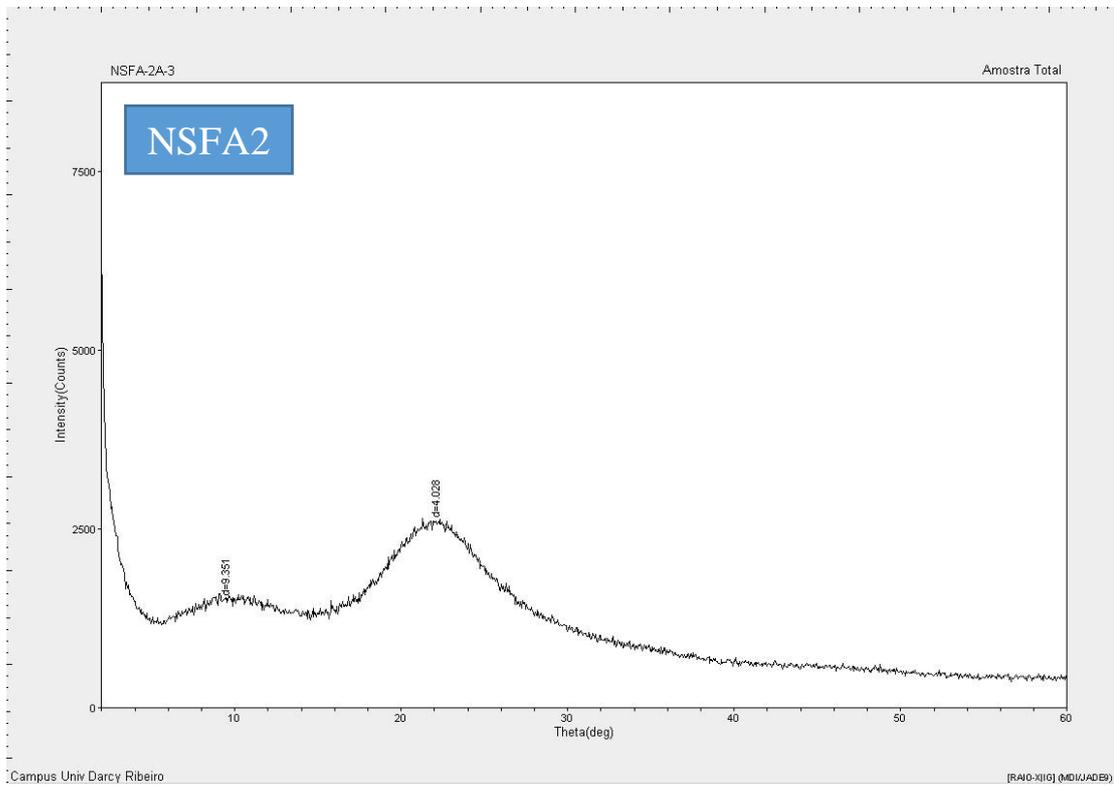
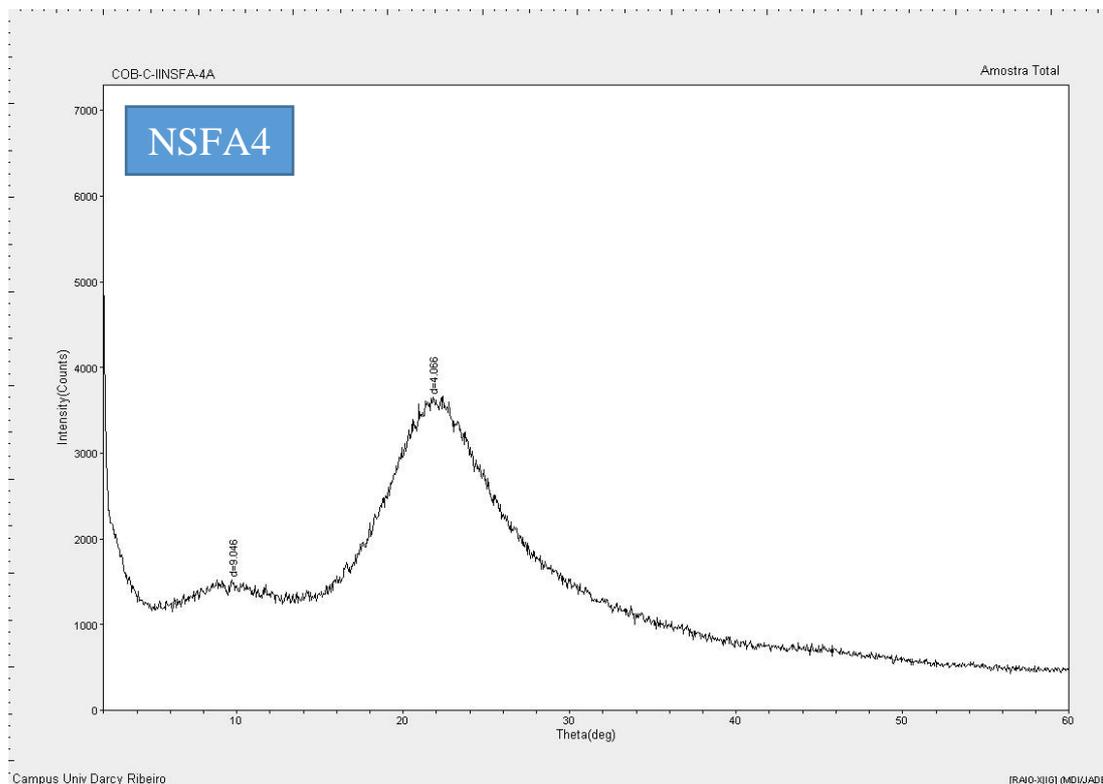


Figura 52 - Difratoograma da NSFA4



Analisando as Figuras 49, 50, 51 e 52 pôde-se observar duas bandas referentes ao silício nas amostras em $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 23^\circ$. Notou-se que nas NSF's, o halo amorfo na faixa de $2\theta = 10^\circ$ foi atenuado quando comparado ao halo amorfo da NS coloidal. Ficou evidenciado que o halo amorfo em $2\theta = 23^\circ$ da NSFA4 (Figura 52) possui uma intensidade maior que das demais amostras, mostrando que o teor de funcionalização pode alterar a intensidade do halo amorfo nesta região. As pesquisas realizadas com NS por Gu *et al* (2020), Agostinho *et al* (2020), Fraga *et al* (2020) e Pinheiro *et al* (2023), o mesmo halo amorfo foi observado em torno de $2\theta = 23^\circ$, o que segundo os autores, concorda bem com as características da sílica amorfa, uma vez que não há a presença de picos de compostos cristalinos. Dessa forma, da análise do ensaio de DRX fica evidenciada a natureza amorfa tanto da NS como das NSF's utilizadas nessa pesquisa.

4.1.2 Fluorescência de Raio X (FRX)

Os resultados obtidos no ensaio de Fluorescência de Raio X encontram-se na Tabela 19. Com base nos dados da Tabela 19 pôde-se verificar que a NSFA4 foi a única amostra que não apresentou 100% de SiO_2 . O resultado deste ensaio para a NSFA4 pode estar ligado ao fato do halo amorfo em $2\theta = 23^\circ$ no ensaio de DRX (Figura 52) ter apresentado uma maior intensidade.

Tabela 19 - Composição Química da NS Coloidal e das NSF's

Composição Química	NS Coloidal Resultado (%)	NSFA1 Resultado (%)	NSFA2 Resultado (%)	NSFA4 Resultado (%)
Perda ao Fogo	8	10,2	10,6	9,1
SiO ₂	92,00	89,80	89,40	88,20
S	0,17	0,16	0,15	0,15
K ₂ O	0,02	0,01	0,01	0,01
Ca	0,01	0,01	0,01	0,01

4.1.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

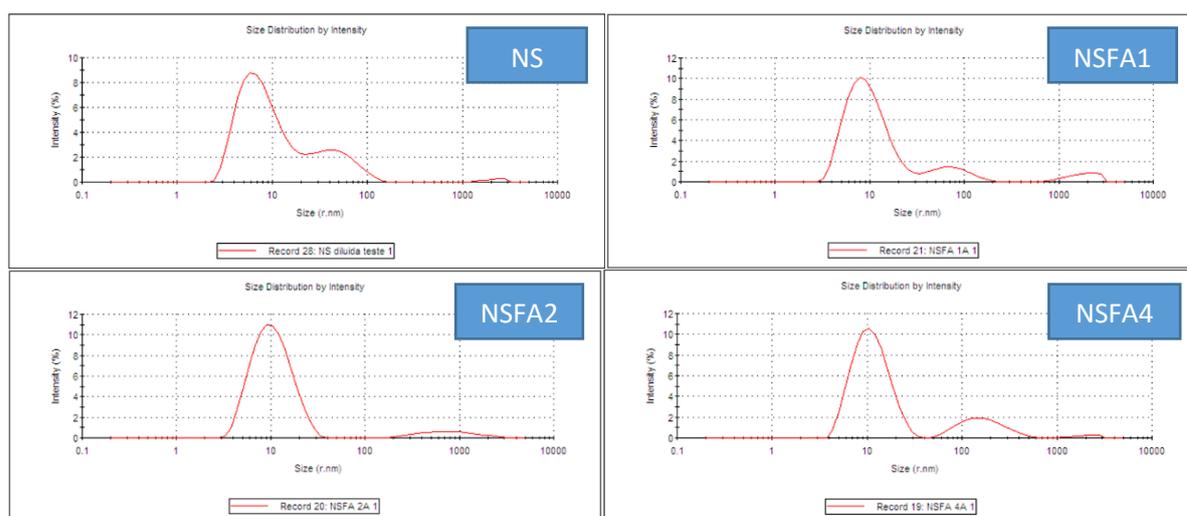
A Tabela 20 traz de forma resumida os valores dos raios hidrodinâmicos da NS e das NSF's.

Tabela 20 - Valores dos raios hidrodinâmicos das amostras

Amostra	Pico 1 (r.nm)	Intensidade (%)	Pico 2 (r.nm)	Intensidade (%)	Pico 3 (r.nm)	Intensidade (%)
NS	8,284	75,2	49,02	23,6	2195	1,2
NSFA1	10,22	82,4	76,63	12,1	1828	5,5
NSFA2	11,10	92,7	880,7	7,3	0	0
NSFA4	11,68	80,7	180	18,1	2086	1,2

A Figura 53 apresenta os gráficos dos resultados de DLS da NS e das NSF's, obtidos através da realização do ensaio no aparelho de eletroforese Zetasizer Nano Series.

Figura 53 - DLS da NS e das NSF's



De acordo com Martins (2022), quando a NSF apresenta raio hidrodinâmico <50nm, significa que a superfície das partículas de NS estão pouco saturadas, o que está de acordo com os

resultados encontrados para as amostras de NSF. As amostras funcionalizadas com aminosilano seguiram o padrão de aumentar de tamanho conforme fosse aumentando o teor de APTES, o que está de acordo com as pesquisas de Gu *et al.* (2017) e Martins (2022). Esse comportamento pode estar ligado com as longas cadeias enxertadas na superfície que provocaram aglomerações. Os resultados do DLS parecem mostrar que a funcionalização das partículas de NS ocorreu conforme esperado.

4.1.4 Potencial Zeta

A análise de potencial zeta foi realizada para avaliar as propriedades relacionadas à estabilidade das suspensões coloidais NS, NSF e da água deionizada, principalmente quanto aos aspectos referentes à agregação das nanopartículas. A Tabela 21 traz de forma resumida os valores de Potencial Zeta de cada amostra.

Tabela 21 - Resultados de Potencial Zeta das amostras

Amostra	Pico 1 (mV)	Área 1 (%)	Potencial Zeta (mV)
NS	0	0	-32,3
NSFA1	0	0	-26,4
NSFA2	0	0	-23,3
NSFA4	0	0	-20

Verifica-se que as partículas de NS de NSF apresentaram um potencial de superfície negativo, o que indica a presença de grupos silanol desprotonados em pH alcalino (VASCONCELLOS *et al.*, 2023). De acordo com as pesquisas de GU *et al.* (2017) quando as partículas de NS exibem um potencial zeta negativo, indica que a dispersão está estável.

De acordo com Bravo (2013), o incremento de carga positiva da amostra, se deve à protonação dos grupos -NH₂ do APTES enxertado na superfície da NSF, resultando no aumento do potencial zeta, como consequência da presença de grupos -NH₃⁺ superficiais, o que altera o ponto isoelétrico (PIE). Ao passo que para potenciais zeta próximos de zero há uma tendência natural à aglomeração.

De acordo com a literatura, as suspensões estáveis possuem potencial zeta em torno de -30mV (GU; WEI; *et al.*, 2017; SOUSA, 2017, MARTINS, 2022). Nota-se que quanto maior o teor de

APTES utilizado na funcionalização da NS, menos estável é a suspensão. O que se pôde observar com o passar do tempo, pois a amostra NSFA4 sem diluição se aglomerou e ficou com um aspecto de gel, enquanto as amostras NSFA1 e NSFA2 sem diluição permaneceram no estado líquido por mais tempo antes de aglomerar. Segundo Martins (2022) o decaimento do potencial zeta, indica uma possível instabilidade e tendência de aglomeração das partículas.

Como a NSFA4 foi funcionalizada com o maior teor de APTES, tem-se menos OH⁻ livre na superfície da partícula da NSF, tornando a partícula mais positiva, o que justifica o potencial zeta maior.

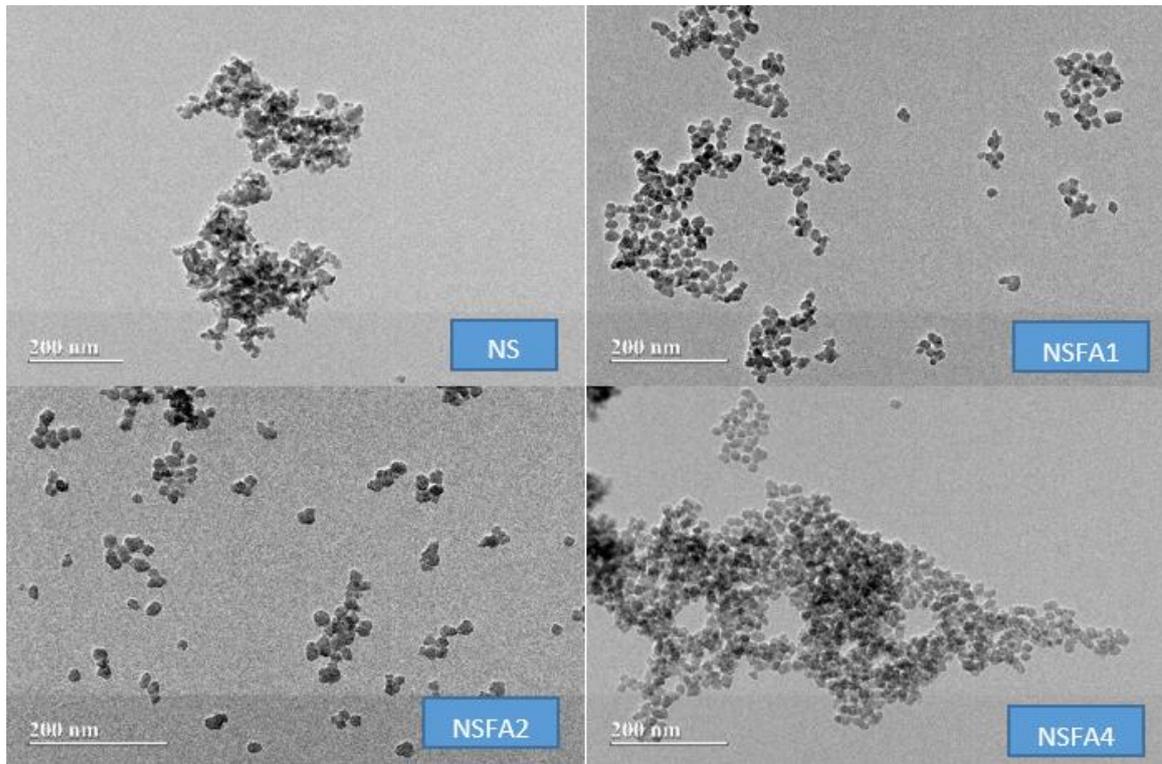
O potencial zeta da amostra de NS apresenta potencial superficial negativo (-32,3mV), o que de acordo com Martins (2022), indica que há grupos silanóis desprotonados na superfície da NS (provavelmente grupos OH), o que podem favorecer ligações de hidrogênio entre silanóis, assim como dos silanóis com aminas desprotonadas, exercendo assim, maior força eletrostática repulsiva (RAI; AGARWAL, 2011), contribuindo para a formação de menor quantidade de agregados e maior estabilidade da suspensão coloidal (SOUSA, 2017).

Os resultados apresentados para o potencial zeta, sugerem que o processo de funcionalização empregado foi eficiente. De acordo com as pesquisas de Martins (2022), quanto menor a proporção APTES/NS, maior a estabilidade, levando a crer que a NSFA1 seja a solução mais estável dentre as NSF. De acordo com Sousa (2017), como o potencial zeta da amostra NSFA1 foi o maior entre todas as amostras funcionalizadas, pode-se sugerir que uma maior quantidade de grupos amina tenha sido incorporada à superfície da NS.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na Figura 54 é possível verificar imagens de MET da NS e das NSF's na escala de 200nm. Nos estudos realizados por Sousa (2017), Andrade *et al.* (2018), Rego *et al.* (2019) e Vasconcellos (2021) que utilizaram NS em suas pesquisas, pôde-se observar que as nanopartículas de NS apresentaram-se homogêneas, com formato esférico e com predominância de partículas individuais, bem distribuídas. Pode-se observar ainda, o formato esférico tanto para a NS quanto para as NSF's e também a aglomeração de partículas devido alta energia de superfície, distância interpartícula e configuração molecular destes materiais.

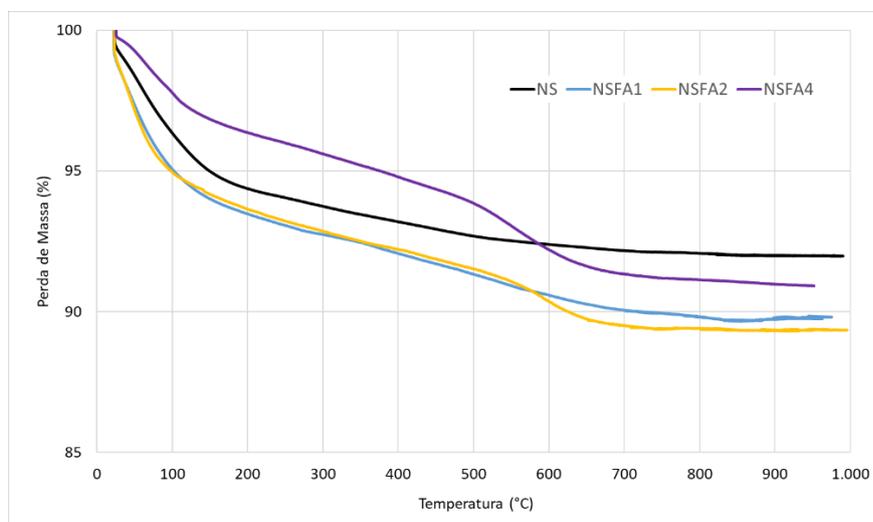
Figura 54 - Imagens típicas de MET da NS coloidal e das NSF.



4.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

No ensaio de TGA pode ser verificada a perda de massa das amostras em função da temperatura. As curvas apresentadas na Figura 55 mostram a perda de massa das amostras sólidas de NS e de NSF.

Figura 55 – Perda de massa em função da temperatura das amostras e NS e NSF



A perda de massa das amostras de NS e NSF entre 20°C e 200°C é devida a evaporação da água contida nas amostras (MARTINS, 2022; MARTINS *et al.*, 2020; MONASTERIO *et al.*, 2015). De acordo com Rong *et al* (2020) a perda de massa entre 300 °C e 800 °C verificada no ensaio de TGA, pode ser devido à separação do agente de acoplamento enxertado na superfície das partículas de NS. De acordo com suas pesquisas, a taxa de perda de massa da NSF entre 300 °C e 800 °C pode ser usada para representar aproximadamente a taxa de enxerto do agente de acoplamento. Os resultados de perda de massa das amostras analisadas, estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Perdas de massa totais e localizadas das amostras de NS e NSF

Amostra	Perda de Massa			
	Entre 20°C e 200° C	Entre 200°C e 300° C	Entre 300°C e 800° C	Total
NS	5,6%	0,6%	1,7%	7,9%
NSFA1	6,5%	0,7%	2,9%	10,2%
NSFA2	6,4%	0,8%	3,4%	10,6%
NSFA4	3,6%	0,8%	4,5%	8,9%

A amostra de NS apresentou a menor perda de massa total (7,9%), resultado semelhante ao encontrado por Martins (2022). A adição de NSF aumentou a perda de massa total das amostras. Esse efeito pode estar associado a uma maior quantidade de água adsorvida pelas cadeias poliméricas geradas pela presença dos grupos aminosilano utilizado na funcionalização da NS (BERRIOZABAL; DE MIGUEL, 2010; GU *et al.*, 2016; MARTINS, 2022).

Notou-se que a amostra NSFA2 apresentou a maior perda de massa total (10,6%), porém o que se esperava é que a NSFA4 apresentasse a maior perda de massa total em função do maior teor de APTES utilizado na funcionalização. Tal comportamento inesperado, talvez possa ser explicado pela quantidade de água presente nas amostras.

Analisando a perda de massa das amostras entre 300 °C e 800 °C (Tabela 21) pôde-se observar que a perda de massa aumentou nas amostras com NSF. A NSFA4 teve a maior perda de massa entre 300 °C e 800 °C, o que indica ter sido a NS com a maior taxa de enxerto do agente de

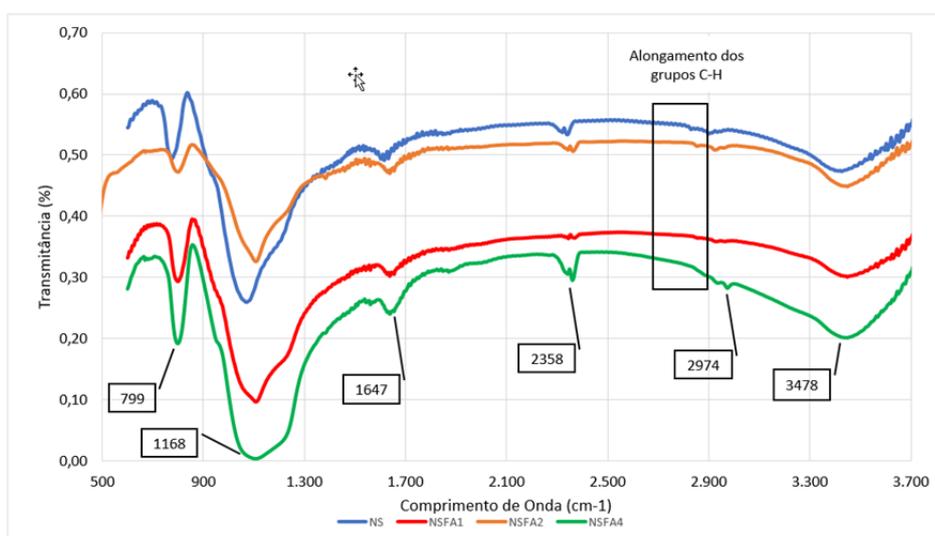
acoplamento, confirmando o ensaio de DLS em que a NSFA4 foi a amostra que apresentou maior raio hidrodinâmico.

4.1.7 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

O FTIR foi utilizado para caracterizar os grupos funcionais na superfície das partículas de NS e assim, avaliar a eficácia da funcionalização da NS com grupos amina. A avaliação foi feita de forma qualitativa e semi-quantitativa, comparando-se os espectros de infravermelho da NS e da NSF's conforme Figura 56.

O espectro da NS (Figura 56) apresentou as seguintes bandas principais: banda larga e intensa entre 1220 - 1108 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico Si-O-Si e uma banda fraca em 950 cm^{-1} atribuída ao estiramento Si-O de grupos silanóis, similar aos resultados encontrados por Sousa (2017).

Figura 56 - Espectros no infravermelho da NS e das NSF's



Analisando a Figura 56, pôde-se observar que nos espectros apresentados, todas as amostras de NSF apresentaram um mesmo padrão. As primeiras bandas observadas nos comprimentos de onda de 1115 cm^{-1} , estão relacionadas à vibração de estiramento do Si-O-Si. De acordo com os resultados obtidos por Feng *et al.* (2020) e Martins (2022), essas bandas devem ser mais pronunciadas nas amostras de NSF, porém pôde-se observar que na amostra NSFA2 a banda no comprimento de onda de 1115 cm^{-1} é menos pronunciada quando comparada a amostra de

NS, o que está em desacordo com os resultados encontrados por Feng *et al.* (2020) e Martins (2022).

De acordo com Roebben *et al.* (2013), a banda na região de 1200 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , que corresponde à ligação Si-O-Si, permite conferir a formação da ligação covalente entre as superfícies da NS e as moléculas de APTES. Segundo Nagai e Hashimoto (2001), o ombro em torno de 1220 cm^{-1} correlaciona-se com o ângulo de ligação Si-O-Si, suas mudanças na intensidade relativa implicam nas mudanças na estrutura de ligação química da superfície da sílica (Pálmai *et al.*, 2013). Os resultados obtidos por Roebben *et al.* (2013) demonstraram a ligação covalente do agente de funcionalização na superfície da nanopartícula de sílica na região de 1220 cm^{-1} , confirmando assim a funcionalização da NS. Nas amostras NSFA1, NSFA2 e NSFA4 podem ser observadas as regiões de 1220 cm^{-1} , um indicativo da funcionalização da NS.

Pôde-se observar que a NS apresentou as mesmas bandas nessas regiões do infravermelho das amostras NSFA1, NSFA2 e NSFA4, o que está de acordo com pesquisas já realizadas com amostras de NS (MAJOUL *et al.*, 2015; FENG *et al.*, 2020; MARTINS, 2022).

De acordo com Sun *et al.* (2017) e Vasconcellos (2021), os picos próximos a 3478 cm^{-1} em todas as amostras correspondem à vibração de alongamento de OH. Segundo Martins (2022), a presença deste pico indica a existência de grupos hidroxilas e uma grande quantidade de moléculas de água na superfície e no espaço da intercamada ligados à superfície das nanopartículas (NS) e à água adsorvida na superfície da NS.

De acordo com Majoul *et al.* (2015), os grupos amins podem ser observados em dois principais pontos nos espectros das amostras de NSF, em 1647 cm^{-1} associados a movimento tesouras da ligação NH_2 e entre 3200 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} associados a movimentos simétricos e assimétricos (stretch) do N-H. Observando a Figura 53, notou-se que os picos nessas regiões são mais acentuados na amostra NSFA4, o que comprova os resultados de DLS que demonstraram que a NSFA4 foi a amostra com maior raio hidrodinâmico.

Para Vasconcellos (2021) duas bandas de absorção na região de 2800 a 2950cm^{-1} são importantes quando se compara o espectro das NSF's ao da NS, bandas estas relacionadas com

a vibração de alongamento dos grupos C-H do APTES, bandas que não aparecem no espectro da NS. Essas bandas podem ser observadas com mais clareza no espectro da amostra NSFA4 e de forma mais discreta nas demais NSF's. A presença dessas bandas indica que o APTES foi enxertado na superfície das NSF's.

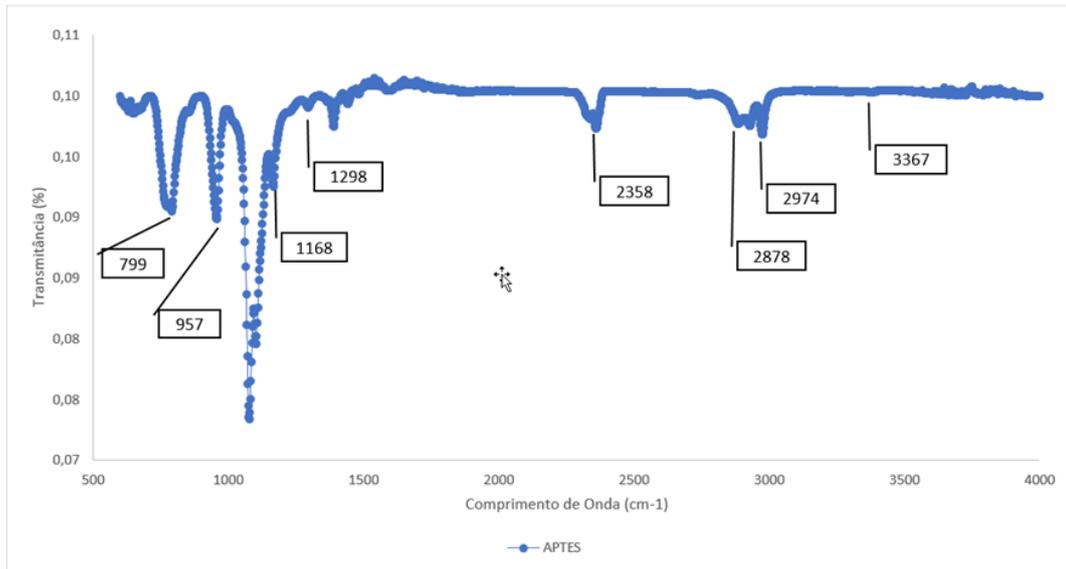
Em suas pesquisas, Rong *et al.* (2020) observaram que em comparação com os espectros FTIR de NS, os espectros FTIR de NSF apresentaram mais dois picos de absorção a 2850 cm^{-1} e 2930 cm^{-1} , que correspondem à vibração de alongamento antissimétrica e simétrica de $-\text{CH}_2-$ respectivamente.

Como não foram observadas bandas nítidas a 1260 cm^{-1} (ligação H-C-H de diclorometano), pode-se considerar que não foram encontrados resíduos de diclorometano na amostra, demonstrando que o solvente foi eliminado corretamente na fase aquosa da dispersão NSF, o que também foi observado por Vasconcellos (2021).

O espectro de infravermelho do APTES (Figura 57), foi estudado para que fosse possível comparar as bandas existentes no APTES com as bandas presentes nas NSF com aminosilano. De acordo com Vasconcellos (2021) e Martins (2022), o espectro se apresentou com as bandas comumente relatadas na literatura devido à presença do grupo amina (estiramento N-H na faixa de 3367 cm^{-1} , dobramento N-H em torno de 1298 cm^{-1} , dobramento N-H em torno de 799 cm^{-1} e estiramento C-N em 1388 cm^{-1}).

Pode-se observar que os espectros de FTIR das suspensões NS e NSF são muito semelhantes, apesar da presença de bandas de baixa intensidade dos grupos aminopropil na região 1500-1300.

Figura 57 - Espectros no infravermelho do APTES



4.1.8 Teor de Sólidos

Ao final do ensaio de teor de sólidos, foram registrados os teores de sólidos conforme Tabela 23. Na produção das pastas e argamassas foi descontado o percentual de água da NS e das NSF's de modo a manter a relação $a/agl = 0,35$ e em todas as pastas e argamassas. Da mesma forma, o teor de água do aditivo superplastificante também foi descontado da água do traço.

Tabela 23 – Teor de Sólidos da NS e NSF's

Amostra	Teor de Sólido (g)	Teor de Água (g)	Teor de Sólido (%)
NS	3,25	6,75	32,5
NSFA 1	1,38	8,63	13,8
NSFA 2	1,4	8,6	14
NSFA 4	1,45	8,56	14,5

4.1.9 Potencial de hidrogeniônico (pH)

A Tabela 24 apresenta os valores encontrados para o pH das amostras. Nota-se que quanto maior o teor de APTES na amostra, maior é o valor do pH. Nota-se, porém que o valor encontrado, embora seja classificado como alcalino, está abaixo do valor esperado que seria na faixa entre 12 e 13. Isso talvez possa ser explicado pelo valor do pH da água deionizada (5,4)

utilizada para dissolução das amostras. O pH ácido da água deionizada pode ter baixado o valor do pH das amostras de NSF.

Tabela 24 – Valor do pH das amostras

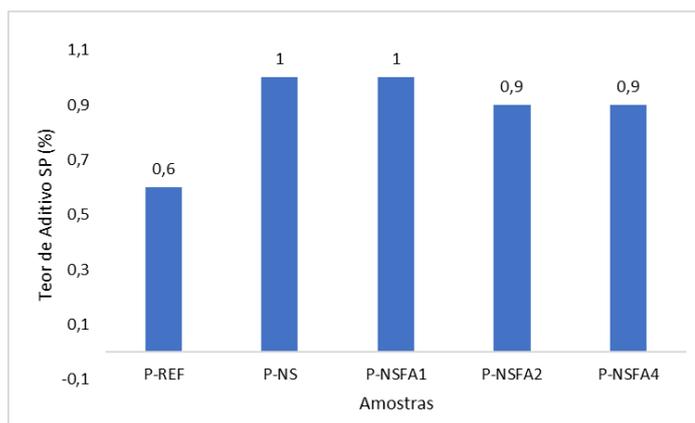
Amostra	Valor do pH
NS	10,71
NSFA1	10,90
NSFA2	11,06
NSFA4	11,30

4.2 Pastas e Argamassas

4.2.1 Índice de Consistência

A partir do espalhamento fixado pelo método do mini slump (110 ± 10 mm) foi determinado o teor de aditivo SP das amostras. Os resultados dos teores de aditivo SP encontrado para cada uma das pastas de forma a manter o espalhamento especificado no teste de mini slump na faixa de 110 ± 10 mm, foram apresentados na Figura 58.

Figura 58 - Teor de Aditivo SP para as pastas



Analisando o gráfico da Figura 58, nota-se que o teor de aditivo SP necessário para manter o abatimento, fixado para o ensaio de *mini slump* em 110 ± 10 mm, aumentou da amostra de referência (P-REF) para amostra P-NS. O resultado encontrado está de acordo com a literatura.

De acordo com Lavergne *et al.* (2019), a adição de NS na pasta de cimento e argamassa exige mais água para manter sua trabalhabilidade e a razão é atribuída a uma diminuição na quantidade disponível de água lubrificante na mistura. A introdução da NS, que tem elevada superfície específica, reflete uma maior necessidade de consumo de água para molhar a superfície das partículas constituintes das pastas com NS a fim de manter a consistência (BOLHASSANI e SAMANI, 2015; ; CHEN *et al.*, 2016; ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; SOUZA e RÊGO, 2021; BERRA *et al.*, 2012; VASCONCELLOS *et al.*, 2023).

Observou-se uma leve redução no teor de aditivo SP nas pastas com NSF em relação à pasta com NS para atingir o espalhamento proposto. De acordo com Vasconcellos *et al.* (2023), o efeito dos grupos aminosilano com melhor repulsão eletrostática e estérica, melhora a dispersão das nanopartículas devido à sua polaridade, justificando assim o menor teor de aditivo SP nas pastas com NSF, devido à afinidade superficial da NSF com o aditivo (SILVESTRO *et al.*, 2021, 2022; FRAGA *et al.*, 2021; VASCONCELLOS, 2021). Resultados semelhantes foram encontrados por Martins (2022). A redução do teor de aditivo SP da amostra de P-NS para a amostra P-NSFA4 pode ser justificada pelo ligeiro aumento do tamanho das partículas da NS para NSFA4, de acordo com o ensaio de DLS, diminuindo assim a área de superfície para adsorção de água. Efeito este somado a afinidade química que o grupo amina possui com o aditivo à base de policarboxilato. Porém pôde-se observar que a P-NSFA1 não apresentou essa redução no teor de aditivo como esperado. Tal comportamento talvez possa ser justificado pelo baixo teor de APTES nessa amostra.

Definidos os teores de aditivo para as pastas, prosseguiu-se com a coleta de dados de espalhamento das amostras, os valores de espalhamento foram apresentados na Tabela 25 e estão dentro do limite proposto neste trabalho.

Tabela 25 – Espalhamento das Pastas (mini slump)

Amostra	Medida 1 (mm)	Medida 2 (mm)	Média (mm)
P-REF	119,35	119,22	119,28
P-NS	112,29	113,29	112,79
P-NSFA1	112,93	111,93	112,43
P-NSFA2	114,98	115,10	115,04
P-NSFA4	113,70	113,70	113,70

O ensaio e índice de consistência também foi realizado nas amostras de argamassa. Seguindo o proposto por Martins (2022), a aplicação de NSF nas argamassas foi realizada para melhor compreensão dos resultados de resistência à compressão e das propriedades no estado fresco de um material tecnologicamente mais aplicável. Para as argamassas, os teores de aditivo SP utilizados foram os mesmos encontrados para as pastas. O espalhamento foi medido pelo ensaio da mesa de abatimento. Os resultados dos índices de consistência para as argamassas foram apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Espalhamento das argamassas (mesa de consistência)

Amostra	Medida 1 (mm)	Medida 2 (mm)	Média (mm)
A-REF	190,00	189,00	189,50
A-NS	163,33	163,67	163,50
A-NSFA1	201,33	202,00	201,67
A-NSFA2	184,18	182,83	183,51
A-NSFA4	184,00	185,33	184,67

Notou-se que a adição de NS e NSF à mistura reduziu o espalhamento no ensaio da mesa de consistência devido ao aumento da coesão na argamassa. Apenas o resultado obtido pela A-NSFA1 não está de acordo com os demais. A amostra A-NS apresentou uma redução de 13,72% no diâmetro de espalhamento em relação a amostra A-REF. Já as amostras A-NSFA2 e A-NSFA4 apresentaram redução de 3,16% e 2,55% respectivamente, no diâmetro de espalhamento em relação a amostra A-REF. Portanto, a variação do espalhamento pode estar associada à tensão de escoamento quando a NS e a NSF são adicionadas as argamassas.

Os abatimentos das amostras de argamassa ficaram dispostos em um intervalo longo, variando entre 163,50mm até 201,67mm (amplitude de 38,17mm), apesar do teor de aditivo SP ter sido mantido idêntico ao utilizado para pastas de cimento Portland. Resultado semelhante foi encontrado por Martins (2022). Todas as amostras de argamassa tiveram índice de consistência maior que o apresentado pelas pastas.

Notou-se que a amostra A-NSFA1 alcançou o maior valor de abatimento, e que apesar da amostra A-NS ter o mesmo teor de aditivo, essa amostra alcançou o menor valor de abatimento entre todas as amostras, sendo essas amostras os pontos extremos dos valores de abatimento

das cinco amostras analisadas. As amostras A-NS e A-NSFA1 tem o maior teor de aditivo incorporado a mistura. Este resultado diverge das pesquisas de Martins (2002). Em sua pesquisa, as amostras de argamassas com maiores teores de aditivo SP tiveram o menor índice de consistência. Dessa forma, notou-se que a amostra de A-NS dessa pesquisa, corroborou para os resultados de Martins (2022), porém os resultados de índice de consistência encontrado para a amostra A-NSFA1 (201, 67mm) diverge do resultado esperado, sendo a amostra com maior índice de espalhamento.

Durante a mistura da argamassa A-NSFA1 no misturador planetário, observou-se que o aspecto da mistura era diferente das demais, aparentando uma quantidade de aditivo excessiva. Após a desforma dos corpos de prova, o que se pôde observar foi que os corpos de prova da amostra de argamassa A-NSFA1 apresentou superfície com vazios aparentes, bem diferente do aspecto da superfície dos corpos de prova das amostras de pastas, como pôde ser observado na Figura 59. Vale ressaltar, que no ensaio de índice de consistência das pastas, a amostra de P-NSFA1 foi a que teve menor espalhamento (112,43mm)

Diante do analisado, sugere-se que o mais correto seria encontrar o teor de aditivo novamente para as argamassas e não utilizar o mesmo teor das pastas, uma vez que pastas e argamassas são misturas diferentes e por isso mesmo se comportam de maneira diferente. Essa porosidade aparente do corpo de prova da amostra de argamassa pode ter influenciado nos resultados de resistência a compressão desse material.

Figura 59 – Aspecto das superfícies dos corpos de prova das amostras de argamassa e de pasta



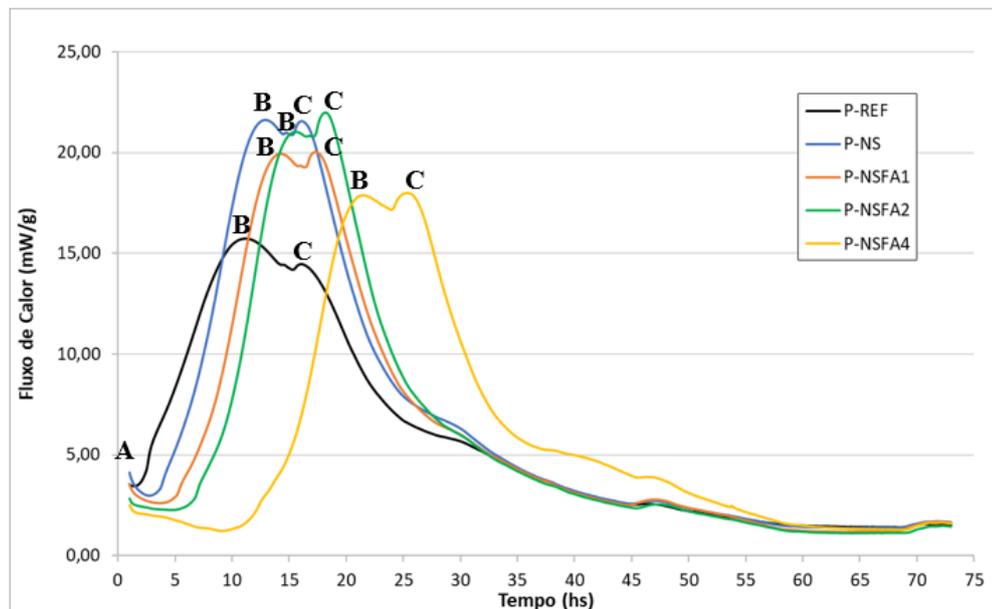
4.2.2 Calorimetria de Condução Isotérmica

As reações químicas de hidratação do cimento são responsáveis pela principal característica dos compósitos cimentícios, a capacidade de formar hidratos com poder aglomerante (MARTINS, 2022). Assim, para avaliar os efeitos das NSF's com diferentes teores de APTES, na hidratação do cimento, realizou-se o ensaio de calorimetria por condução isotérmica. As amostras foram analisadas imediatamente após o término da mistura dos compósitos até 72h de hidratação.

As curvas do ensaio de calorimetria isotérmica apresentada na Figura 60 para todas as amostras mostram cinco estágios típicos (XU *et al.*, 2016), ou seja, o estágio inicial de hidratação, o período de indução, o período de aceleração, o estágio de desaceleração e o período de estado estacionário da reação de hidratação.

Podemos analisar os resultados do ensaio de calorimetria das amostras a partir de dois comportamentos: o primeiro pela intensidade máxima do fluxo e o segundo pelo tempo que levou para indução das reações químicas ou seja o início das reações. Na Figura 60 foram apresentadas as curvas de fluxo de calor em função do tempo para as amostras desta pesquisa.

Figura 60 - Fluxo de calor liberado das pastas



De acordo com a Figura 60, as amostras analisadas apresentam curvas calorimétricas da NS e NSF com grandes alterações em relação a intensidade quando comparadas com a REF.

Observou-se que a P-NS e a P-NSFA2 apresentaram as maiores intensidades de fluxo de calor (aproximadamente 21 mW/g). A amostra P-REF apresentou a menor intensidade de fluxo de calor entre todas as amostras (aproximadamente 16 mW/g). Observou-se também que as pastas com NS e NSF liberam calor a uma taxa maior que a REF. Resultados semelhantes foram encontrados por Collodetti *et al.* (2014), Rupasinghe *et al.* (2017) e Rong *et al.* (2020) demonstrando que a NSF dificulta a hidratação precoce do cimento. Pôde-se observar que as pastas com NSF tiveram menor fluxo de calor acumulado que a pasta com NS, corroborando os resultados encontrados por Martins (2022). Entre todas as pastas analisadas (com NS e NSF) a que apresentou menor fluxo de calor acumulado foi a P-NSFA4.

De acordo com Vasconcellos *et al.* (2023), a liberação de calor está diretamente relacionada com a formação de hidratos, em particular C-S-H e CH no caso dos picos de silicato. De acordo com Xu *et al.* (2016), a aceleração da taxa de hidratação é devida ao efeito de nucleação das sementes de C-S-H, que fornece locais de nucleação adicionais e acelera a taxa de hidratação, bem como o crescimento de produtos hidratados (Singh *et al.*, 2016). O efeito pozolânico da NS também contribui para a aceleração das reações de hidratação (Singh *et al.*, 2015).

De acordo com Rupasinghe *et al.* (2017), três picos ocorrem no processo de hidratação. O primeiro pico que é muito alto (em torno de 0-2 h) corresponde à hidratação inicial que ocorre na superfície das partículas de cimento, envolvendo em grande parte C₃S. Um segundo pico (em torno de 5-8 h) ocorre devido ao consumo de C₃S resultando na formação de C-S-H e CH. O terceiro pico (por volta das 8-13 h) deve-se à formação de sulfato-tipo-AFm (monossulfato), seja devido à hidratação direta do C₃A com o sulfato na solução ou devido à hidratação secundária de C₃A com etringita (Terra e Stephan, 2012; Kuzel *et al.*, 1994).

Podemos observar na Figura 60 três pontos da curva citados por Andrade (2017), Collodetti (2013), Vasconcellos (2020) e Martins (2022): pontos A (início de reação), B (hidratação dos silicatos) e C (formação de etringita). Como o processo de mistura das pastas foi realizado fora do equipamento de calorimetria, não foi possível observar o primeiro pico correspondente à dissolução e precipitações iniciais. O aparecimento de etringita é denotada por um ombro (C) na curva de hidratação logo após o pico de silicatos (B). Este ombro é observado em todas as pastas, assim como também observado por Vasconcellos (2021) e Martins (2022). Destaca-se que na P-REF o pico (C) foi menos intenso do que nas amostras com NS e NSF. Observou-se

também que o pico de silicatos (B) ocorre mais cedo nas amostras com menor teor de APTES e mais tarde na amostra com maior teor de APTES.

De acordo com Collodetti *et al.* (2014), o pico B pode representar a formação de C–S–H a partir da hidratação do C₃S, enquanto o pico C pode denotar a formação renovada de etringita (METHA e MONTEIRO, 2006). Nas pastas analisadas, o pico B é maior para a pasta P-NS, e diminui à medida que o teor de APTES aumenta, demonstrando que o uso de NSF pode interferir nas reações de hidratação das pastas. Resultado semelhante também foram encontrados nas pesquisas de Collodetti *et al.* (2014).

De acordo com Vasconcellos (2021), o período de indução é o período de baixa liberação de calor que ocorre entre a liberação de calor inicial (dissolução) e o início do período de aceleração, que culmina com o pico de silicatos. Quanto ao tempo para início das reações ou período de indução observou-se que a P-REF apresentou o menor período de indução (aproximadamente 1h). Seguido pelas amostras P-NS (aproximadamente 3h). De acordo com Martins (2022), esse efeito deve-se muito à potencialidade das NS como nano material cimentício suplementar altamente reativo aliado a finura do cimento CP V. Porém nas pesquisas de Martins (2022), a pasta que apresentou menor tempo de indução foi a P-NS seguida da P-REF, resultado inverso ao encontrado nessa pesquisa, o que pode estar relacionado ao teor de aditivo superplastificante utilizado nesta pesquisa.

Pôde-se observar analisando a Figura 60, que a cinética de hidratação das pastas de cimento é alterada com a incorporação do NSF quando comparado com uma pasta REF contendo apenas cimento ou com uma pasta contendo NS. Os efeitos das NSF, em geral, provocaram um atraso na hidratação dos compósitos cimentícios estudados (CHEUNG *et al.*, 2011; COLLODETTI; *et al.*, 2014; VASCONCELLOS *et al.*, 2020, FENG *et al.*, 2020, MARTINS, 2022). Para as amostras com NSF, o retardo no período de indução foi ainda maior quando comparado com a amostra P-REF, sendo na P-NSFA1 (aproximadamente 5h), P-NSFA2 (aproximadamente 6h) e P-NSFA4 (aproximadamente 10h). Este resultado mostra que quanto maior o teor de APTES utilizado para funcionalizar a NS, maior o atraso no período de indução. Resultados semelhantes foram encontrados por Vasconcellos (2021) e Martins (2022).

Collodetti *et al* (2014) investigaram o potencial da NSF em modificar o desenvolvimento térmico e a densificação da microestrutura de pastas de cimento Portland. Em sua pesquisa, utilizaram dois tipos de siloxanos para a funcionalização: o (2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano e o (3-glicidoxipropil)-trimetoxissilano. Utilizaram pastas de cimento com teores de substituição que variavam entre 0,1% e 0,5% de NSF e observaram que as curvas de calor apresentaram poucas alterações em relação a intensidade, mas apresentaram grande deslocamento para direita, sendo os picos de liberação de calor retardados em mais de 24 horas. Em sua pesquisa, Martins (2022), observou para a amostra funcionalizada com 4ml de APTES (P-NSFA 4) teve o mesmo retardo de 10h no período de indução observado nesta pesquisa. Já para as amostras P-NSFA 6 e P-NSFA 8, funcionalizadas com 6 e 8ml de APTES respectivamente, o atraso foi de mais de 30h. Dessa forma, os resultados dessa pesquisa confirmam os resultados de Martins (2022) e mostram que quanto maior o teor de APTES utilizado na funcionalização da NS, maior o retardo no período de indução das pastas.

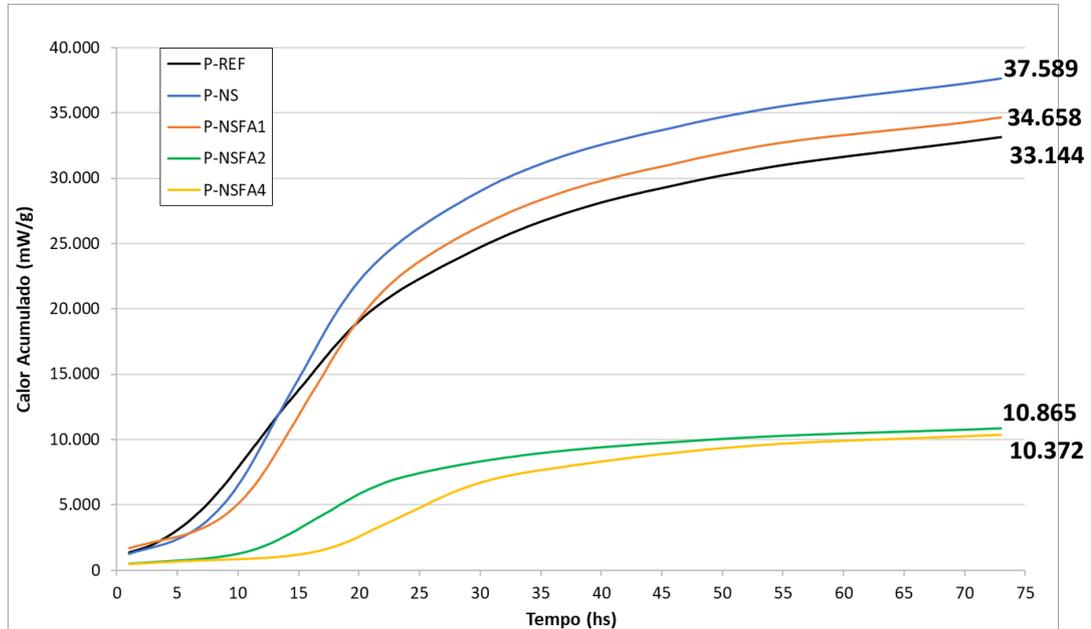
O atraso no período de indução também foi observado por Vasconcellos (2021) corroborando os resultados dessa pesquisa. Esse efeito pode ser justificado pela presença de maiores quantidades de grupos amina enxertados na NS, alguns pesquisadores relacionam esse atraso no período de indução a propriedades de aditivos retardadores de pega (COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; VASCONCELLOS *et al.*, 2020; MARTINS, 2022). De acordo com Vasconcellos (2021) os atrasos das reações de hidratação em nanossílicas funcionalizadas com aminosilano são provavelmente atribuídos pelo efeito de envenenamento dos sítios de nucleação de hidratos e do crescimento dos hidratos neste sítio.

Uma observação importante a ser notada no trabalho de Collodetti *et al.*, (2014) e de Vasconcellos (2021) é que o teor de substituição, que mesmo em percentuais menores, promoveu o aumento do período de indução das reações de hidratação. Esse comportamento pode estar ligado a variações do grau de funcionalização da superfície NS com aminosilano (MARTINS, 2022). O que indica a importância de estudos nesta área para um entendimento melhor dos efeitos da NSF em meio cimentício.

Analisando a Figura 61, pôde-se observar que a P-NS demorou um pouco mais para liberar calor quando comparada a P-REF, porém, o efeito acelerador da NS pode ser visto ao comparar o calor acumulado pelo tempo em comparação com a P-REF. Notou-se que o calor acumulado

é maior quando a nanossílica é adicionada, confirmando os resultados encontrados por Xu *et al.* (2016).

Figura 61 - Calor acumulado em função do tempo para as pastas



A pasta com NS liberou calor em uma taxa maior e mais rápida que todas as amostras até 72h de ensaio. De acordo com Martins (2022), essa informação corrobora com pesquisas sobre NS que indicam que maior parte dos hidratos em compósitos contendo NS ocorrem até os 3 primeiros dias de idade (ABDELZAHER; SHEHATA, 2022). De acordo com Kotsay e Jaskulski (2020) a qualidade do C-S-H de composições cimentícias está intimamente ligado a formações de hidratos mais lentas. A melhor qualidade do C-S-H também é citada por esse autor como característica de composições cimentícias mais duráveis, semelhante ao que ocorre em compósitos cimentícios com alto teor de belita, em que as reações de hidratações são mais lentas. Para Martins (2022), esse efeito causado pela adição de NS é atribuído não só a aceleração da hidratação do cimento, mas também à ocorrência da reação pozolânica, que consome CH para formar C-S-H secundário.

A amostra P-NSFA4 iniciou a liberação de calor com 15h, um atraso de cerca de 12h para a P-REF e de 11h para a P-NS. Resultados semelhantes foram encontrados por Martins (2022),

corroborando a ideia de que a funcionalização provoca um mecanismo de envenenamento dos sítios de nucleação dos hidratos.

As pastas P-NS e P-NSFA1 também tiveram um atraso na liberação de calor em relação a P-REF, porém após 13h a P-NS ultrapassou a quantidade de calor acumulado da P-REF e após 19h a P-NSFA1 ultrapassou a quantidade de calor acumulado da P-REF. As pastas P-NSFA2 e P-NSFA4 que também tiveram um atraso na liberação de calor, não alcançaram a P-REF, tendo um calor acumulado liberado muito menor que a pasta de referência. Embora o comportamento das pastas com NSF esteja coerente, ou seja, quanto maior o teor de APTES menor o calor acumulado, esperava-se que o valor do calor acumulado da P-NSFA2 e P-NSFA4 estivesse próximo ao da P-NSFA1.

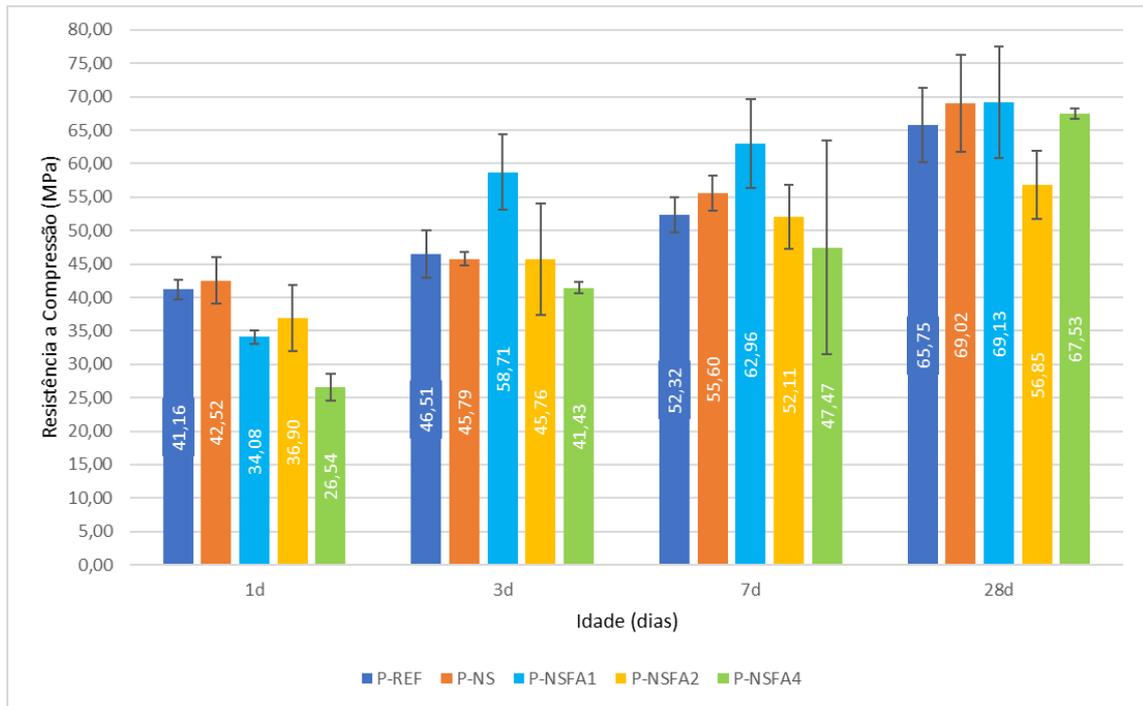
Os resultados encontrados para as pastas com NSF corroboram com os resultados de outras pesquisas. Silvestro *et al.* (2022), Collodetti *et al.* (2014) e Rong *et al.* (2020) observaram que a funcionalização de nanopartículas com aminossilanos aumenta o tempo necessário para se atingir o valor de calor máximo. Assim, de acordo com Vasconcellos *et al.* (2023), a funcionalização de nanopartículas com NSF pode contribuir, dependendo do teor, para um maior ou menor retardo nas reações de hidratação.

Nas pesquisas de Martins (2022), após 24h, a pasta P-NSFA4 conseguiu ultrapassar a quantidade de calor acumulado da amostra de referência e após 50 horas manteve-se cerca de 10% abaixo do calor acumulado da amostra P-NS. Segundo Martins (2022), o resultado encontrado para a amostra com NSFA4 sugere que após o período de dormência a amostra NSFA4 teve a ativação do efeito da NS acelerando as reações, antes adormecidas, até um patamar próximo a amostra P-NS, mas sem ultrapassá-la.

4.2.3 Resistência a compressão das pastas

Na Figura 62 são apresentados os resultados de resistência à compressão das pastas de cimento Portland aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.

Figura 62 – Resistência a compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação



Analisando a Figura 62 é possível observar que com 1 dia de hidratação, a pasta P-NS foi a que apresentou maior resistência média, corroborando com a literatura (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; VASCONCELLOS, 2021; MARTINS, 2022). De acordo com esses autores, o ganho de resistência em idades iniciais é característico de amostras com NS e pode ser considerada com um efeito dos sítios de nucleação, efeito preenchimento e das reações pozolânicas.

De acordo com Gu *et al.* (2017), a adição de NS produz um aumento significativo na taxa de desenvolvimento de resistência da pasta de cimento em idades precoces. Isso é esperado, pois o tamanho extremamente pequeno das partículas de NS determina que elas possam funcionar como um enchimento na matriz cimentícia para melhorar sua microestrutura e aumentar a densidade de empacotamento. Além de seu efeito pozolânico, as partículas NS também podem atuar como sítios de nucleação para a sílica liberada das partículas de cimento e para as primeiras sementes de C-S-H, o que acelera ainda mais a hidratação do cimento. No entanto, os resultados de resistência a compressão das pastas de cimento apresentados na Figura 62, demonstram que a P-NS não apresentou ganho de resistência expressivo como era esperado, tendo apresentado resistências muito próximas a da P-REF em todas as idades analisadas.

Em suas pesquisas, Gu *et al*, (2017), verificaram que a resistência da pasta com NS atinge um platô após 14 dias de hidratação, e aos 28 dias, é apenas ligeiramente superior à da pasta simples. De acordo com Gu *et al*, (2017), este efeito pode resultar da dificuldade em dispersar as partículas de NS na pasta de cimento fresca devido à sua tendência à aglomeração. De fato, mesmo que inicialmente as partículas de NS estejam bem dispersas na pasta, elas tendem a se agregar ao longo do tempo na presença de íons como Ca^{2+} , Na^+ e K^+ na solução dos poros (QUÉRCIA *et al.*, 2012). Esses íons desempenham um papel de ponte na aglomeração de unidades de sílica e impedindo sua dispersão homogênea.

Notou-se que a incorporação de NSF a 1 dia de hidratação não resultou em um aumento da resistência à compressão das pastas de cimento. Em suas pesquisas, Gu *et al*, (2017), utilizaram aditivo redutor de retração para funcionalizar a NS e verificou que a NSF obteve menores resistências em idades precoces, corroborando os resultados encontrados neste trabalho para as pastas de cimento Portland. Gu *et al*, (2017), atribuíram esse comportamento ao fato das partículas de NSF serem cobertas pelo aditivo redutor de retração, causando um "efeito de blindagem", o que tornaria os núcleos NSF menos disponíveis como locais de nucleação para a formação de C-S-H, bem como para reagir com hidróxido de cálcio na solução de poros, portanto, o ganho de força seria relativamente mais lento.

Aos 3 e 7 dias de hidratação a P-NSFA1 apresentou resistência superior as demais amostras, enquanto a NSFA2 e a NSFA4 apresentaram resistência semelhante a P-REF e P-NS. Um ponto que chama atenção nessas idades, é que o desvio padrão das amostras ficou bastante elevado. Em suas pesquisas, Martins (2022) obteve aos 7 dias de hidratação resistências a compressão mais homogêneas em todas as pastas analisadas, sendo a P-NSFA4 a que apresentou maior resistência entre todas as pastas, tendo um aumento de 43% em relação a mesma pasta na idade de 2 dias.

Aos 28 dias de hidratação, as pastas P-NS (69,02MPa) e P-NSFA1 (69,13MPa) apresentaram resistências iguais, sendo ligeiramente superior a P-REF (65,75MPa). A P-NSFA2 foi a pasta que apresentou a menor resistência entre todas as amostras. A P-NSFA4 (67,53MPa) apresentou resistência ligeiramente superior a P-REF. Os resultados encontrados divergem dos resultados das pesquisas de Martins (2022). Aos 28 dias de hidratação, Martins (2022) observou

que todas as pastas com NSF resultaram em maiores resistências médias que a pasta P-REF e que a pasta P-NS. Em suas pesquisas de Rong *et al* (2020) verificaram que a NS com maior teor de funcionalização apresentou a maior resistência a compressão aos 28 dias, corroborando com os resultados encontrados nessa pesquisa.

A fim de verificar se os resultados encontrados foram significativos, foi realizada a análise de variância aos 28 dias, principal idade de avaliação, conforme mostrado na Tabela 27.

Tabela 27 - Resultado ANOVA das pastas aos 28 dias.

Idade	SQ	MQ	F	p-valor	Resultado
28 dias	298,28	74,57	2,081	0,158320	Não Significativo
Onde: SQ = Soma dos quadrados MQ = Média dos quadrados F = Parâmetro de Fisher par o teste de significância p-valor = probabilidade de significância					

Através da Tabela 27 foi possível observar que o p-valor (0,158320) é maior que o nível de significância (0,05), sendo o resultado não significativo, ou seja, não há diferença estatística significativa entre as resistências das pastas aos 28 dias. Para saber quais pastas resultaram em maior ou menor desempenho mecânico, foi realizado o teste de Duncan (Tabela 28).

Tabela 28 – Resultado da análise estatística (teste de Duncan) da resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação.

Idade	Amostra	Resistência Média à Compressão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Grupo 1	Grupo 2
28 dias	P-REF	65,92	5,54	X	X
	P-NS	68,90	7,23		X
	P-NSFA1	68,42	8,34	X	X
	P-NSFA2	56,88	5,11	X	
	P-NSFA4	67,73	0,78	X	X

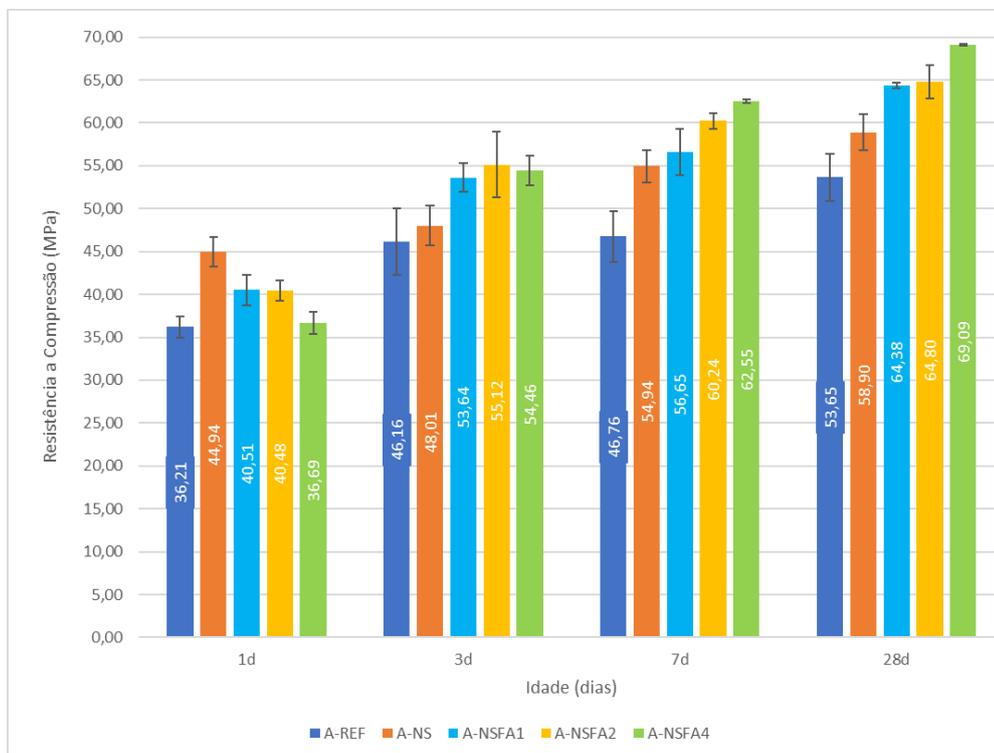
Como apresentado na Tabela 28 foram formados 2 grupos de resistência. A pasta P-NS apresentou uma tendência de aumento da resistência à compressão em relação à pasta P-REF aos 28 dias. De acordo com Martins (2022), esse resultado é geralmente o encontrado na literatura, tendo em vista que apesar da NS proporcionar ganho no desempenho mecânico nas idades iniciais, aos 28 dias esse ganho inicial não tem o mesmo efeito devido à retração autógena e à formação da camada de C-S-H na superfície do clínquer (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2021; SOUSA e RÊGO, 2021; VASCONCELLOS, 2021).

Ao se aplicar o teste de Duncan observou-se que as amostras P-REF, P-NSFA1 e P-NSFA4 se dividem em dois grupos distintos. Isso significa que há uma diferença significativa entre esses dois grupos em relação à variável em estudo.

4.2.4 Resistência a compressão das argamassas

Na Figura 63 são apresentados os resultados de resistência à compressão das argamassas de cimento Portland aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.

Figura 63 - Resistência à compressão das argamassas aos 1, 3, 7 e 28 dias.



Analisando-se a Figura 63 é possível observar que com 1 dia de hidratação a argamassa A-NS apresentou a maior resistência média (44,94MPa), corroborando com a literatura (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; VASCONCELLOS, 2021; MARTINS, 2022), tendo um ganho de resistência de 24,01% em relação a A-REF. De acordo com a literatura, esse ganho de resistência em idades iniciais em argamassas com NS é bastante característico, e pode ser atribuído ao efeito dos sítios de nucleação, efeito preenchimento e das reações pozolânicas. Na mesma idade, analisando as argamassas com NSF, é possível observar que a A-NSFA4 (36,69MPa) apresentou resistência igual a A-REF (36,21MPa) e que a A-NSFA2 apresentou uma resistência superior a A-REF em aproximadamente 12%.

De acordo com as pesquisas de Zhang *et al.* (2023) a resistência à compressão aumentou com a dosagem de NS, em todas as idades de cura, graças aos efeitos combinados de nucleação, da reação pozolânica e do efeito de nanofiller da NS. De acordo com Khan *et al.* (2022), a NS combinada com o CH em materiais cimentícios gera gel de C-S-H, que obstrui os poros e, portanto, melhora a resistência inicial.

Aos 3 dias de hidratação, nota-se um ganho de resistência expressivo das argamassas com NSF em comparação com os resultados apresentados com 1 dia de hidratação. O maior aumento de resistência entre as NSF's foi percebido na A-NSFA4 (54,46%), seguida da A-NSFA2 (36,18%), mostrando que a razão de volume APTES/NS pode influenciar no efeito da NSF nos materiais cimentícios. Já aos 3 dias de hidratação é possível observar que as argamassas com NSF possuem resistência superior a argamassa com NS, o que está de acordo com pesquisas já realizadas por Vasconcellos (2021) e Martins (2022), que constataram um retardo no tempo de indução de pastas contendo NSF.

Aos 7 dias, foi possível observar que, assim como aos 3 dias de hidratação, a resistência de todas as argamassas com NSF continuaram sendo maiores que a A-REF e a A-NS. Destaca-se a A-NSFA4 que teve um ganho de resistência de 14,85% em comparação ao resultado alcançado aos 3 dias de hidratação, sendo a argamassa que alcançou a maior resistência entre todas as amostras aos 7 dias de hidratação, embora sua resistência tenha sido ligeiramente superior a alcançada pela A-NSFA2 (60,24MPa). A A-NSFA4 teve um ganho de resistência de 33,77% quando comparada a A-REF na mesma idade, seguida da A-NSFA2 (28,83%). Nota-

se que quanto o maior foi o teor de APTES utilizado na funcionalização da NS, maior foi a resistência alcançada.

Os resultados de resistência a compressão das argamassas com NSF aos 28 dias continuaram superiores ao resultado de resistência a compressão da A-REF e A-NS como se esperava. A resistência a compressão da A-NS foi superior a A-REF em 9,79%. Os resultados de resistência a compressão obtidos por Martins (2022) mostram que apesar da NS proporcionar ganho no desempenho mecânico nas idades iniciais, aos 28 dias esse ganho inicial não tem o mesmo efeito, provavelmente, devido à retração autógena e à formação da camada de C-S-H na superfície do clínquer, conforme constatado também por outros autores. (THOMAS *et al.*, 2011; GU *et al.*, 2017; ANDRADE *et al.*, 2019; MENG *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2021; SOUSA e RÊGO, 2021 e VASCONCELLOS, 2021; ALTHOEY *et al.*, 2023). Quando comparadas com a A-NS, nota-se um ganho de resistência de 10% da A- NSFA2 e 17,29% da A-NSFA4.

Notou-se que o comportamento das argamassas foi diferente das pastas. De acordo com Martins (2022), isso pode ser justificado, pois nas pastas houve fixação da consistência e no microconcreto foi utilizado o mesmo teor de superplastificante determinado nas pastas (não houve fixação da consistência), o que interfere fisicamente no desempenho mecânico.

A fim de verificar se os resultados encontrados foram significativos, foi realizada a análise de variância aos 28 dias, principal idade de avaliação, conforme mostrado na Tabela 29.

Tabela 29 – Resultado ANOVA das argamassas aos 28 dias.

Idade	SQ	MQ	F	p-valor	Resultado
28 dias	340,01	85	23,51	0,000013	Significativo
<p>Onde: SQ = Soma dos quadrados MQ = Média dos quadrados F = Parâmetro de Fisher par o teste de significância p-valor = probabilidade de significância</p>					

Analisando a Tabela 29 foi possível observar que o p-valor (0,000013) é menor que o nível de significância (0,05), sendo o resultado significativo, ou seja, há diferença estatística significativa entre as resistências das argamassas aos 28 dias. Para saber quais argamassas resultaram em maior ou menor desempenho mecânico, foi realizado o teste de Duncan (Tabela 30).

Tabela 30 – Resultado da análise estatística (teste de Duncan) da resistência à compressão das argamassas aos 28 dias de hidratação.

Idade	Amostra	Resistência Média à Compressão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
28 dias	A-REF	53,66	2,75		X	
	A-NS	58,91	2,06			X
	A-NSFA1	64,20	0,34	X		
	A-NSFA2	65,01	1,94	X		
	A-NSFA4	64,20	0,09	X		

Analisando a Tabela 30, observou-se que todas as argamassas com NSF apresentaram resistências estatisticamente iguais e com tendência de aumento em relação à argamassa P-NS. De acordo com Martins (2022) esse resultado mostra que o retardo das reações de hidratação da NSF é benéfico para a hidratação do cimento em idades posteriores como 28 dias ou mais, sendo necessários estudos complementares em idades avançadas, tendo em vista o indicativo de uma melhora da resistência das argamassas com maior teor de APTES em idades mais avançadas.

Corroborando os resultados encontrados por Martins (2022), pôde-se observar que o comportamento das pastas e argamassas foram diferentes para resistência à compressão. Isso pode ser justificado pela heterogeneidade dos materiais tendo em vista que na argamassa foi adicionado o agregado miúdo. Esse material pode ter influenciado em diferenças significativas na microestrutura das argamassas e para o comportamento da NSFA no meio cimentício.

4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Através das medidas de TGA foi possível obter a variação da perda de massa devido ao aumento da temperatura das pastas. Os resultados da TGA das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação são apresentados nas Figura 64 a Figura 67 respectivamente.

Figura 64 - Análise termogravimétrica das amostras com 1 dia de hidratação

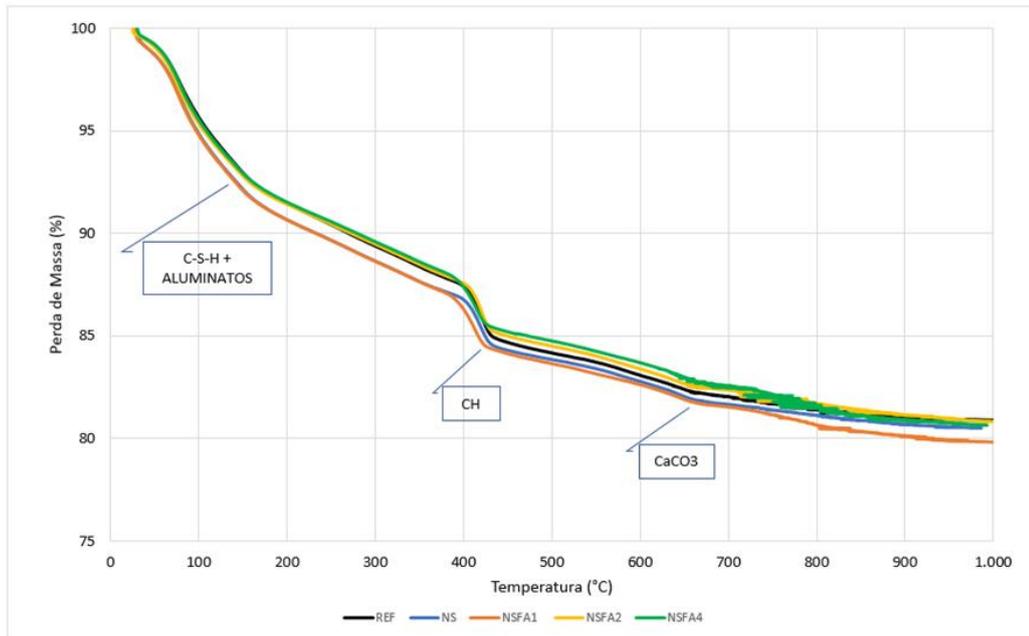


Figura 65 - Análise termogravimétrica das amostras com 3 dias de hidratação

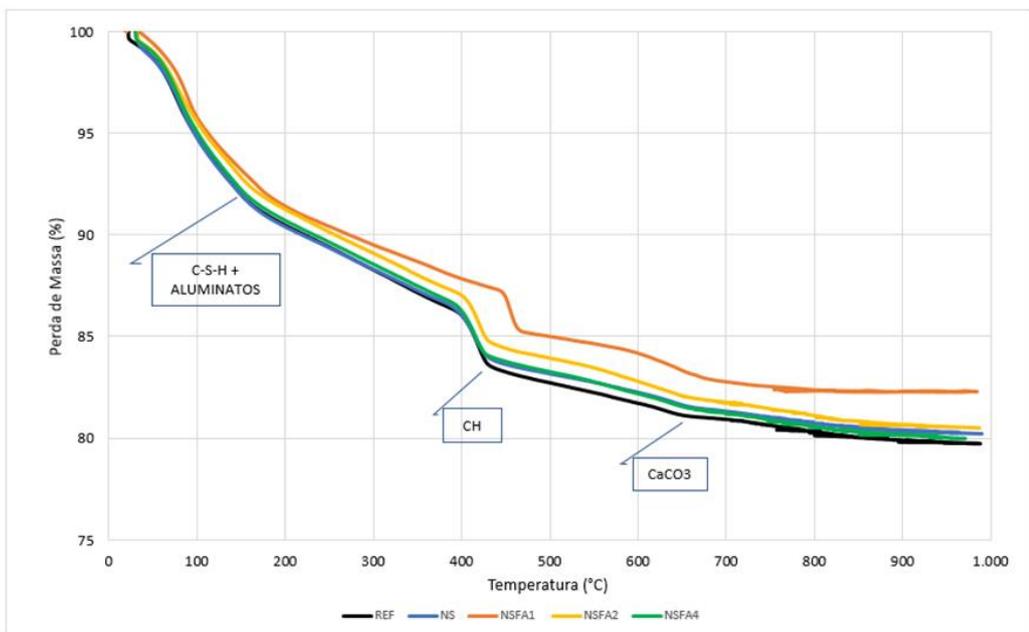


Figura 66 - Análise termogravimétrica das amostras com 7 dias de hidratação

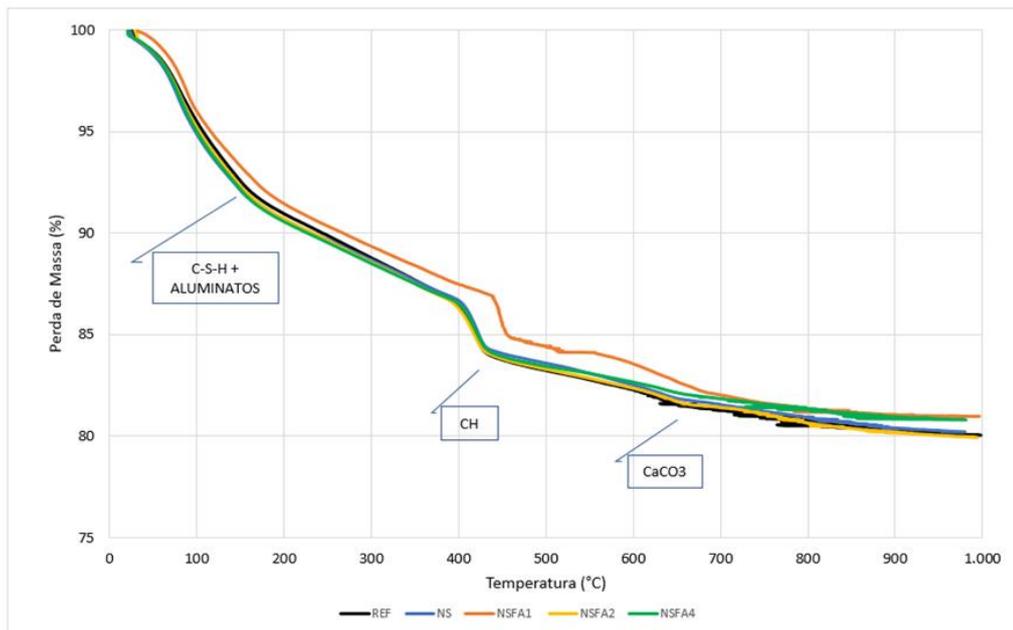
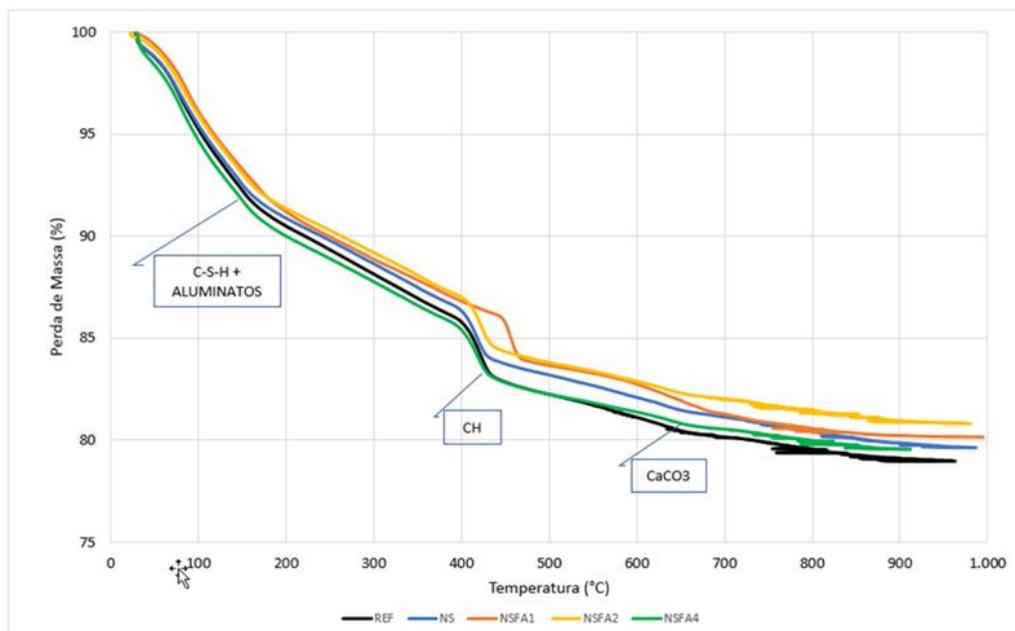


Figura 67 - Análise termogravimétrica das amostras com 28 dias de hidratação



De modo geral, as curvas termogravimétricas de todas as amostras em todas as idades apontaram o mesmo comportamento, ou seja, formando os mesmos tipos de hidratos, porém em quantidades diferentes de acordo com idade e o tipo de adição (no caso o tipo de NSF). Tal

comportamento quanto aos formatos das curvas estão de acordo com a literatura (KSHIRSAGAR; MAHULIKAR, 2017; SUN *et al.*, 2017).

De acordo com Rong *et al* (2020) a perda significativa de massa entre 20 °C e 170 °C, pode ser causada pela liberação de água livre. Nota-se que para todas as amostras, a curva tende a ser plana após 800 °C, indicando que a decomposição está completa. Analisando as Figuras de 64 a 67, pôde-se observar que existem dois picos de perda de massa entre 105-200°C e aproximadamente entre 400- 470°C. O primeiro relacionado com a desidratação do C-S-H e o segundo com a desidroxilação do CH (PEREZ *et al.*, 2015; MONTEAGUDO *et al.*, 2014; HALONSO-DOMÍNGUEZ *et al.*, 2017; VASCONCELLOS, 2020).

Já a perda de massa relacionada a descarbonatação do CaCO₃ se dá próximo a 750°C (AGOSTINHO; BORGES, 2021; PEREZ; GAITERO; *et al.*, 2015; RUPASINGHE *et al.*, 2017). Outro ponto a ser analisado é a perda de massa entre 50 – 400 °C, que segundo Frías *et al.* (2021) está associada a dihidroxilação ou desidratação das principais fases mineralógicas geradas durante a hidratação do cimento Portland ou reação pozolânica (gel C-S-H, etringita, C₄AH₁₃ e C₄AcH₁₁).

De acordo com Vasconcellos (2021), com os valores obtidos através da curva de TGA e com cálculos estequiométricos é possível determinar a quantidade de CH em uma determinada pasta de cimento Portland hidratada, utilizando-se as massas molares, de acordo com a Equação 1. O índice de CH em relação à pasta REF foi encontrado dividindo a perda de massa na faixa de temperatura desejada da pasta que se deseja obter o índice pela perda de massa na faixa de temperatura desejada da pasta REF, conforme metodologia proposta por Vasconcellos (2021) e também utilizada por Martins (2022). A Tabela 31 mostra o teor de CH e o índice de CH em relação à pasta REF das pastas com 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação e as perdas de massas nas faixas de temperatura de 50 – 400° C e de 400 – 470 ° C.

Tabela 31 - Teor de CH, índice de CH e perda de massa das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.

Idade	Conteúdo (%)	Pasta				
		REF	NS	NSFA1	NSFA2	NSFA4
1 dia	Perda de massa na faixa de temperatura de 50 - 400 °C	11,77%	11,95%	12,40%	11,51%	11,82%
	Perda de massa na faixa de temperatura de 400 - 470 °C	2,96%	2,66%	2,38%	2,79%	2,35%
	Teor de CH	12,16%	10,93%	9,77%	11,45%	9,67%
	Índice de CH em relação ao REF	100,00%	89,88%	80,29%	94,13%	79,50%
3 dias	Perda de massa na faixa de temperatura de 50 - 400 °C	12,63%	12,60%	11,58%	12,00%	12,69%
	Perda de massa na faixa de temperatura de 400 - 470 °C	3,02%	2,62%	2,62%	2,82%	2,70%
	Teor de CH	12,41%	10,79%	10,76%	11,60%	11,11%
	Índice de CH em relação ao REF	100,00%	86,89%	86,66%	93,44%	89,52%
7 dias	Perda de massa na faixa de temperatura de 50 - 400 °C	12,56%	12,11%	12,04%	12,63%	12,39%
	Perda de massa na faixa de temperatura de 400 - 470 °C	2,86%	2,82%	2,75%	2,70%	2,82%
	Teor de CH	11,74%	11,58%	11,32%	11,11%	11,61%
	Índice de CH em relação ao REF	100,00%	98,64%	96,38%	94,59%	98,84%
28 dias	Perda de massa na faixa de temperatura de 50 - 400 °C	12,97%	12,44%	12,57%	12,15%	12,98%
	Perda de massa na faixa de temperatura de 400 - 470 °C	3,22%	2,83%	2,86%	2,91%	2,84%
	Teor de CH	13,21%	11,64%	11,76%	11,94%	11,67%
	Índice de CH em relação ao REF	100,00%	88,06%	89,02%	90,38%	88,32%

Notou-se que em todas as idades de hidratação todas as pastas com NS ou NSF resultaram em menores teores de CH do que a pasta REF. Esse comportamento é justificado pela reação pozolânica de NS principalmente em idades precoces e nas NSF's pelo atraso nas reações de hidratação do cimento Portland (HARUEHANSAPONG *et al.*, 2014 ; SINGH *et al.*, 2015 ; KHHALOO *et al.*, 2016; ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2023). De acordo com Zhang *et al.* (2023), o teor de CH nas misturas diminui à medida que a dosagem de NS aumenta. Isso implica o papel da NS na promoção da reação pozolânica com o cimento, devido à altíssima atividade pozolânica da NS. O CH mais consumido indica a produção de mais gel C-S-H, o que provavelmente se traduz em melhores intensidades dos compósitos cimentícios de alta resistência.

De acordo com Zhao *et al.* (2017) um dos fatores responsáveis pela intensificação da reação pozolânica, além da alta área superficial específica da NS, é a geração de pontos de nucleação, o que dificulta a interação iônica entre cristais de CH e SiO₂. O processo de funcionalização da NS retardou as reações de hidratação do cimento e, conseqüentemente, a formação de produtos de hidratação em idades precoces, corroborando os resultados da calorimetria apresentados nesta pesquisa. Como se pode observar na Figura 67, a NSFA4 teve um retardo nas reações de hidratação do cimento de aproximadamente 10 h.

Observou-se pela análise dos dados da Tabela 31, que a NS e NSF apresentaram índice de CH em relação a amostra de REF a 1 dia entre 95% e 80%, a 3 dias entre 95% e 85%, a 7 dias entre 99% e 95% e a 28 dias entre 90% e 88%. Notou-se que o índice de CH é menor a 1 dia, aumenta aos 3 e 7 dias e depois diminui novamente aos 28 dias. O que pode ser explicado pela reação pozolânica da NS que é intensa a 1 dia, enquanto as NSF's ainda estão sob o efeito do retardo da hidratação. Aos 3 e 7 dias, a reação pozolânica da NS diminui e o efeito do retardo da hidratação é menor, o que faz com que o teor de CH aumente. Aos 28 dias, devido a reação pozolânica ocorrer de forma muito rápida há a formação da camada de C-S-H na superfície do clínquer, diminuindo a hidratação do clínquer e fazendo com que diminua o índice de CH. Este comportamento também ocorre de certo modo nas pastas com NSF.

De acordo com Rupasinghe *et al.* (2017), o teor de CH de uma pasta com NS em uma determinada idade pode ser reduzido devido a duas razões. A primeira razão é o fenômeno de diluição causado pela introdução de NS na mistura. Em outras palavras, o teor de cimento da pasta é reduzido devido à substituição do cimento por NS e, como resultado, a quantidade de CH produzida através da hidratação do cimento é menor quando comparada à pasta de cimento simples. A segunda razão é o efeito pozolânico da NS. Nesta pesquisa, esses efeitos não são tão intensos devido ao baixo percentual de substituição de cimento por NS (1%). Outro efeito que pode ser citado é relativo aos pontos de nucleação que tende a aumentar a hidratação do cimento em idades iniciais que aumenta a produção de CH. Devido a esta razão, os valores do teor de CH podem dar uma ideia mais específica sobre o efeito da reação pozolânica de pastas de cimento com NS.

Pode-se observar analisando a perda de massa de 50-400 °C (Tabela 31), que aos 28 dias de hidratação a NS (12,44%) promove menor formação de produtos que a pasta REF (12,97%), corroborando os resultados encontrados por Vasconcellos *et al.* (2023), o que se opõe ao efeito do aumento da resistência a compressão aos 1, 3 e 7 dias, mas que pode justificar a formação de C-S-H na superfície do clínquer, o que prejudica a hidratação do clínquer em idades posteriores (MENG *et al.*, 2019; ALTHOEY *et al.*, 2023) e pode justificar o fato da diferença entre a resistência mecânica da argamassa REF e da argamassa com NS aos 28 dias de hidratação não ser tão significativa (BARBHUIYA *et al.*, 2020; RASHAD, 2014; ABHILASH *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2013).

Por outro lado, a pasta com NSF promove a formação de produtos mais hidratados aos 28 dias do que as pastas REF e NS. Assim, a reação pozolânica é retardada e a NSF contribui para o aumento do desempenho mecânico entre 7 e 28 dias (VASCONCELLOS *et al.*, 2023).

Após 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação todas as pastas com NS ou NSF tiveram níveis mais baixos de CH do que a pasta REF. De acordo com a literatura, este comportamento é justificado pela reação pozolânica de NS (XU *et al.*, 2016; ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; VASCONCELLOS, 2020; MARTINS, 2022), principalmente em idades precoces, pois durante a reação há o consumo do CH. De acordo com Xu *et al.* (2016), a capacidade de adsorção do CH da NS mostra que o conteúdo CH diminui rapidamente antes de 7 dias e a taxa de depleção diminui após 7 dias, indicando que a reação pozolânica ocorre principalmente nas idades iniciais. Resultados semelhantes foram encontrados por Shah *et al.* (2015).

Em se tratando das NSF's o comportamento apresentado se justifica também pelo retardo que ocorre nas reações de hidratação do cimento Portland (HARUEHANSAPONG *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2015; KHHALOO *et al.*, 2016; VASCONCELLOS, 2021). De acordo com a literatura, o processo de funcionalização atrasa as reações de hidratação do cimento e, conseqüentemente, a formação de produtos de hidratação em idades precoces (RONG *et al.*, 2020; VASCONCELLOS, 2021; MARTINS, 2022).

Os resultados das pastas com NSF mostram um aumento do índice de CH para a pasta NSFA2 em relação à pasta NS aos 1, 3 e 28 dias, porém aos 7 dias, a pasta NSFA2 apresentou redução do índice de CH em relação a pasta NS. A redução do índice de CH se deve, provavelmente, ao retardo da hidratação das três pastas com NSF. De acordo com Fraga (2019), as diferenças encontradas são consideradas significativas quando o índice de CH é superior a 5% em relação à pasta REF.

Apesar das amostras com NSF apresentarem, no geral, menor quantidade de C-S-H em comparação com a amostra de REF, como pode-se verificar na Tabela 32, acredita-se que o C-S-H formado tenha uma melhor qualidade (MARTINS, 2022). De acordo com Sun *et al.* (2017) essa melhora na qualidade do C-S-H formado em composições cimentícias com NSF com grupos amina se deve ao fato da distância entre camadas de C-S-H ser menor do que em composições cimentícias sem NSF. Esse movimento altera as cadeias de C-S-H em termos de comprimentos e densidade e podem ocasionar ganhos em termos de resistência.

Tabela 32 - Índice de C-S-H e perda de massa das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.

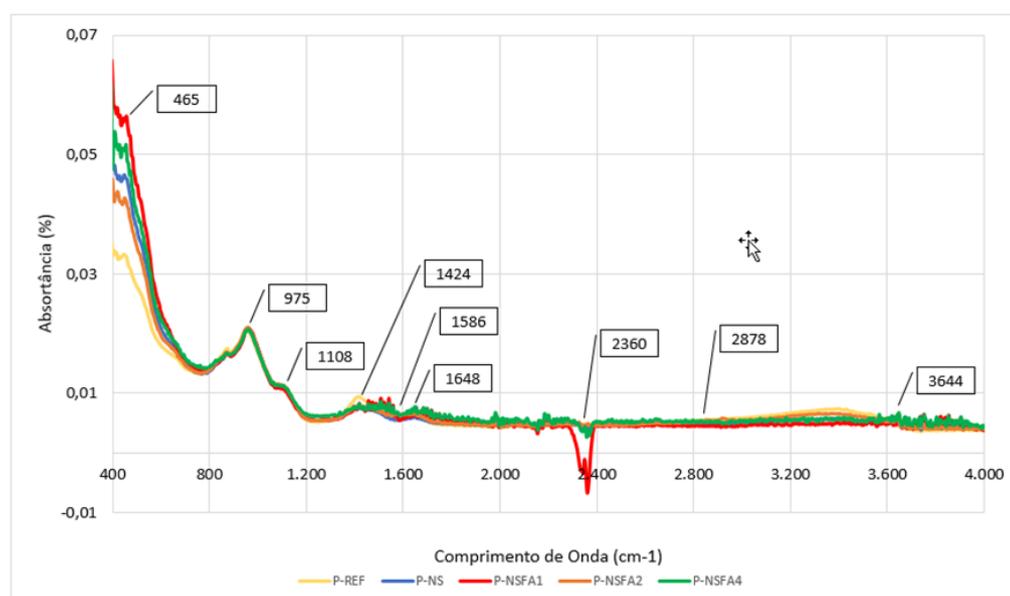
Idade	Conteúdo (%)	Pasta				
		REF	NS	NSFA1	NSFA2	NSFA4
1 dia	Perda de massa na faixa de temperatura de 105 - 200 °C	3,86%	3,86%	3,80%	3,61%	3,69%
	Índice de C-S-H em relação ao REF	100,00%	99,85%	98,45%	93,48%	95,54%
3 dias	Perda de massa na faixa de temperatura de 105 - 200 °C	3,99%	4,01%	4,02%	3,97%	4,00%
	Índice de C-S-H em relação ao REF	100,00%	100,54%	100,77%	99,46%	100,32%
7 dias	Perda de massa na faixa de temperatura de 105 - 200 °C	4,18%	3,88%	4,20%	4,13%	4,07%
	Índice de C-S-H em relação ao REF	100,00%	92,79%	100,37%	98,68%	97,35%
28 dias	Perda de massa na faixa de temperatura de 105 - 200 °C	4,40%	4,22%	4,58%	4,24%	4,34%
	Índice de C-S-H em relação ao REF	100,00%	96,07%	104,25%	96,38%	98,69%

4.2.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A fim de determinar o tipo de interação que ocorre entre os componentes das pastas, foram realizados ensaios de Espectroscopia na região do Infravermelho em amostras em pó provenientes das pastas de cimento, na idade de 28 dias.

Os espectros de infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação são apresentados na Figura 68. Foram analisadas as regiões que compreendem os picos característicos do CH (3644 cm^{-1}) e do C-S-H (975 cm^{-1}), de acordo com Vasconcellos (2021). O espectro de infravermelho com comprimento de onda de 3644 cm^{-1} , é atribuído a presença de grupos livres de OH, que corresponde a presença de CH, já a região com comprimento de onda 975 cm^{-1} corresponde a um tipo de ligação existente no C-S-H (BUSTOS *et al.*, 2014; FRIAS *et al.*, 2018).

Figura 68 - Espectros FTIR das pastas aos 28 dias de hidratação.



A análise do gráfico de FTIR da Figura 68, mostra que não houve diferença significativa na quantidade de C-S-H formada aos 28 dias de hidratação entre todas as pastas, confirmando os resultados encontrados no ensaio de TGA.

O processo de funcionalização da NS com APTES aumentou ligeiramente a quantidade de CH das pastas com NSF em comparação com a P-NS. Todas as pastas contendo NS ou NSF, resultaram em uma menor quantidade de CH em comparação com a P-REF, o que está de acordo com a literatura (ABD.EL.ALEEM *et al.*, 2014; ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; PEREZ *et al.*, 2015a; SINGH *et al.*, 2015). De acordo com Vasconcellos (2021), este comportamento é devido a reação pozolânica da NS ou NSF com o CH oriundo das reações de hidratação do cimento Portland.

Em suas pesquisas, Singh *et al.* (2015), observaram através dos espectros de infravermelho das pastas contendo 3% de NS que aos 28 dias de hidratação ao se substituir o cimento Portland pela NS houve uma redução do pico referente ao CH devido a reação pozolânica desses materiais que resultou em uma microestrutura compacta e densa, com a diminuição da porosidade capilar das pastas hidratadas. Abd.El.Aleem *et al.* (2014) também observaram uma pequena redução na quantidade de CH ao substituir o cimento Portland por 2% de NS aos 28 dias de hidratação das pastas. Os resultados obtidos no ensaio de porosimetria desta pesquisa mostram que a P-NS teve uma redução no tamanho dos capilares grandes e médios, estando de acordo com as pesquisas de Singh *et al.* (2015).

De acordo com as pesquisas de Andrade *et al.*, 2019 e Fraga *et al.*, 2020, a redução da quantidade de CH é atribuída a formação de C-S-H adicional nas pastas com NS e NSF, porém nesta pesquisa, o aumento no teor de C-S-H em relação a P-REF só foi evidenciado aos 3 dias de hidratação nas pastas P-NS, P-NSFA1 e P-NSFA4 e aos 7 e 28 dias na P-NSFA1 como demonstrado pelos resultados de TGA.

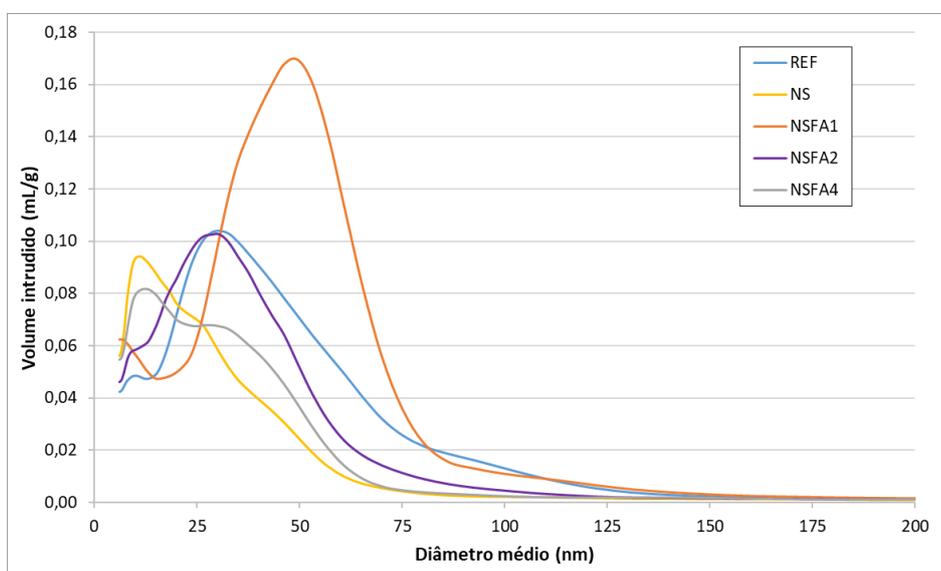
Como nas pesquisas de Sun *et al.* (2017) e Vasconcellos (2021), nesta pesquisa também não foi possível constatar através do ensaio de FTIR nas pastas se o grupo amina fica apenas adsorvido na superfície ou se é quimicamente incorporado na estrutura do C-S-H, pois não foi possível observar a formação de novas bandas de absorção na região característica desse produto de hidratação.

Destaca-se que a pasta P-NSFA4 foi que a resultou na maior resistência a compressão aos 28 dias de hidratação, mesmo tendo apresentado uma quantidade de C-S-H em relação a P-REF ligeiramente inferior, isso corrobora as hipóteses das pesquisas de Sun *et al.* (2017) e Martins (2022) que acreditam que o C-S-H formado em composições cimentícias com NSF com grupos amina seja de melhor qualidade, o que justificaria o aumento da resistência mesmo com quantidades menores de C-S-H em relação a P-REF.

4.2.7 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) tem como objetivo avaliar a estrutura porosa das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. A Figura 69 traz os resultados de volume de mercúrio intrudido nas amostras analisadas. Como pôde-se observar, houve um refinamento da estrutura porosa das pastas P-NS e das pastas P-NSFA2 e P-NSFA 4 em relação à pasta P-REF, o que pode ser observado pelo deslocamento do pico para a esquerda no gráfico.

Figura 69 - Volume de mercúrio intrudido nas pastas aos 28 dias.



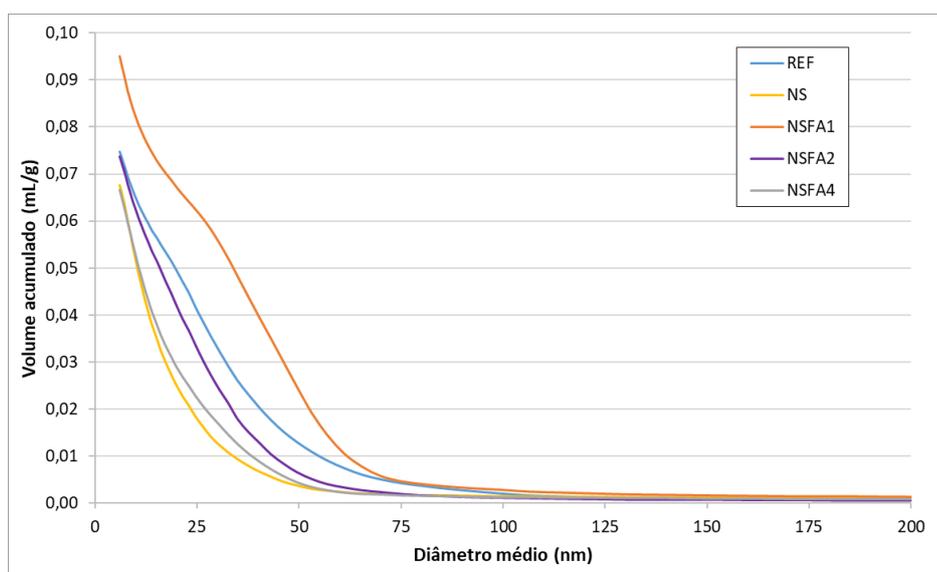
Os resultados obtidos para a amostra P-NS estão de acordo com a literatura (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; SOUSA e RÊGO, 2021; MARTINS, 2022). De acordo com a literatura, esse refinamento da estrutura porosa é atribuído à atividade pozolânica da NS que, mesmo em pequenas quantidades, exerce influências significativas na microestrutura dos materiais de base cimentícia. Wu *et al.* (2016) compararam os efeitos de diferentes dosagens de

NS na estrutura de poros de um concreto de alta resistência e verificaram que o percentual de substituição de cimento por NS influencia diretamente na porosidade, pois quando o teor de substituição é elevado, ocorre aglomeração do material, o que limita o efeito de preenchimento do NS, reduz a fluidez da pasta de cimento e aumenta a porosidade.

De acordo com Fu *et al.* (2022), o efeito de preenchimento de NS pode melhorar a estrutura de poros de materiais à base de cimento e refinar sua distribuição de tamanho de poros. Além disso, a nucleação e a reação química de NS formam um gel C-S-H de alta densidade, reduzem a saturação de cristais de CH nos poros, melhoram ainda mais a estrutura dos poros, reduzem os poros capilares e aumentam o número de poros gel.

A Figura 70, mostra os resultados do volume acumulado de mercúrio intrudido, que está relacionado com a porosidade total das pastas. Observou-se que a porosidade total entre as pastas variou, sendo as amostras P-NS e P-NSFA4 as que apresentaram o menor volume intrudido acumulado. Como tendência geral tanto as adições de NS quanto de NSF levam a uma diminuição da porosidade total, volume total intrudido e diâmetro médio, em relação à argamassa de referência .

Figura 70 - Volume de mercúrio acumulado nas pastas aos 28 dias.



De acordo com a classificação proposta por Mindess *et al.* (2002) e Flores *et al.* (2017), os poros de tamanho superior a 10 μm são definidos como vazios aéreos. Poros dimensionados de

50 nm a 10 μm são definidos como poros capilares grandes. Poros dimensionados de 10 a 50 nm são definidos como poros capilares médios, enquanto poros dimensionados de 2,5 a 10 nm são definidos como pequenos poros capilares (gel). De acordo com Rong *et al.* (2020), a adição de NS pode funcionar como um enchimento para os poros nos materiais e também cria descontinuidade dos poros capilares pela formação de mais gel C-S-H no sistema NS e cimento.

A Tabela 33 traz um resumo dos resultados encontrados no ensaio de porosimetria. Verificou-se que a incorporação de NS e NSF, resultou na redução do diâmetro médio dos poros, resultados semelhantes foram encontrados por Vasconcellos *et al.* (2023). A exceção foi a P-NSFA1 que teve o diâmetro médio do poro aumentado em 7,9% em relação a P-REF.

Tabela 33 – Porosidade total e volume de mercúrio intrudido

Pasta	Volume Total Intrudido (mL/g)	Porosidade total (%)	Diâmetro médio do poro (nm)	Volume de mercúrio intrudido (mL/g)			
				Capilar grande (10.000-50nm)		Capilar médio (50-10nm)	
				(mL/g)	(%) em relação à REF	(mL/g)	(%) em relação à REF
P-REF	0,0748	12,75	20,1	0,3979	100%	1,7762	100%
P-NS	0,0676	11,69	14,3	0,0980	25%	1,6395	92%
P-NSFA1	0,0951	15,79	21,7	0,7322	184%	2,0182	114%
P-NSFA2	0,0737	12,55	17,8	0,1984	50%	1,8925	107%
P-NSFA4	0,0666	11,40	15,3	0,1358	34%	1,6463	93%

A redução do tamanho dos poros e da porosidade total quando ocorre a incorporação de NS e NSF em materiais cimentícios é explicada pelo preenchimento dos poros pelo C-S-H adicional da reação pozolânica e pelo efeito de nucleação e alta reatividade do NS (GU *et al.*, 2018; LAND e STEPHAN, 2012; VASCONCELLOS *et al.*, 2023). De acordo com Singh *et al.* (2016), a reação pozolânica da NS leva a um maior grau de polimerização das cadeias C-S-H, o que contribui para uma microestrutura mais densa e compacta. Observou-se que com a incorporação de NS na pasta, houve uma redução 8,32% na porosidade total da P-NS em relação a P-REF, resultados semelhantes forma encontrados em outras pesquisas (GHAFARI *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2016; VASCONCELLOS, 2021; MARTINS, 2022).

De acordo com Vasconcellos *et al.* (2023), no caso do NSF, a redução do tamanho dos poros e da porosidade total, está relacionada à maior dispersão gerada pelos grupos APTES, o que

contribuiu para o acesso das partículas do NSF nos poros, com o efeito pozolânico gerando uma malha cimentícia melhor preenchida.

Resultados semelhantes foram observados por Feng *et al.* (2020), Liu *et al.* (2020), Gu *et al.* (2020a) e Vasconcellos *et al.* (2023), que atribuem a redução da porosidade das pastas NSF em relação às pastas com NS à maior dispersão das partículas de NSF quando comparadas às partículas NS aglomeradas. A aglomeração das partículas de NS aumenta a conectividade entre os vazios existentes na matriz de cimento, resultando na formação de uma estrutura porosa menos refinada em comparação com as partículas de NSF dispersas. Assim, o uso de NSF implica diretamente na redução de poros considerados prejudiciais aos compósitos cimentícios (poros maiores) e no aumento de poros menores, resultando no refinamento da estrutura porosa das pastas aos 28 dias (Feng *et al.*, 2020). De acordo com Mindess *et al.* (2002), essa redução da porosidade contribuiu para o aumento do desempenho mecânico e da durabilidade dos materiais cimentícios, principalmente na faixa dos poros capilares grandes.

Pôde-se observar que as pastas com adições, tanto NS quanto de NSF, apresentam menores porcentagens de poros capilares grandes, com exceção da P-NSFA1 que apresentou um resultado 84% superior em relação a amostra REF. Já analisando os poros capilares médios, notou-se um aumento percentual desses poros na P-NSFA1 e na P-NSFA2 em relação a P-REF. Notou-se que as microestruturas porosas são deslocadas para valores de diâmetro de poros menores, indicando uma melhora das microestruturas porosas em todos os casos, com exceção da P-NSFA1. Os resultados encontrados são coerentes com os resultados obtidos por TGA, corroborando com os resultados encontrados por Domínguez *et al.* (2017).

Como pode-se observar na Figura 66, as amostras P-NSF1, P-NSFA2 e P-NSFA4 apresentam apenas um pico acentuado, diferentes dos resultados obtidos por Martins (2022), onde as amostras de NSF com 6 e 8ml de APTES apresentaram dois picos acentuados. A formação do segundo pico que ocorreu nas amostras de Martins (2022), são um indicativo que amostras de NSF com maior quantidade de APTES podem formar aglomerados que posteriormente formam vazios nas pastas, o que não aconteceu quando a NS foi funcionalizada com teores mais baixos de APTES.

Resultados semelhantes foram encontrados por Manzano (2016), que atribuiu a formação do segundo pico a liberação da água que havia sido absorvida pela SAP (similar ao efeito da NSF adsorvendo água entre as longas cadeias). Ao liberar a água presa nas cadeias funcionalizadas forma-se os vazios. De acordo com as pesquisas de Martins (2022) a justificativa para as amostras de NSF com baixo teor de APTES não apresentarem o segundo pico é a ausência de longas cadeias enxertadas, como aconteceu nas amostras funcionalizadas com teores mais altos de APTES. Sem a presença das longas cadeias não há água presa possibilitando o surgimento de vazios posteriores.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou o efeito da variação do teor de APTES na funcionalização da nanossílica nas propriedades mecânicas e na microestrutura dos materiais cimentícios. As proporções de volume de APTES/NS utilizadas para funcionalização da NS foram 1:60 (NSFA1); 2:60 (NSFA2) e 4:60 (NSFA4). Com base nos resultados experimentais deste trabalho, pode-se chegar as seguintes conclusões:

- O método utilizado para realizar a funcionalização da NS foi efetivo, uma vez que através das técnicas de análises microestruturais pôde-se comprovar que os grupos aminosilano foram enxertados na superfície das nanossílicas estudadas.
- Houve alteração na caracterização das NSF's de acordo com o teor APTES utilizado na funcionalização. Estes resultados foram observados pelos ensaios de DRX, FRX, DLS, Potencial Zeta, MET, TGA e FTIR.
- O teor de aditivo utilizado para alcançar o índice de consistência estabelecido (110 ± 10 mm) foi muito parecido para todas as pastas com NS e NSF. As pastas P-NS e P-NSFA1 tiveram teor de aditivo igual a 1 e as pastas P-NSFA2 e P-NSFA4 tiveram teor de aditivo igual a 0,90. Sendo que para a P-REF este índice foi bem menor (0,60). A utilização de NS e NSF nas misturas cimentícias levam a um aumento do teor de aditivo para manter a mesma faixa de consistência, isso porque há uma diminuição na quantidade disponível de água lubrificante na mistura, devido a elevada superfície específica da NS, sendo necessário uma maior quantidade de água para molhar a superfície das partículas e manter a consistência.

- Pôde-se observar que a cinética de hidratação das pastas de cimento é alterada com a incorporação do NSF quando comparado com uma pasta REF contendo apenas cimento ou com uma pasta contendo NS. As NSF's atuaram como retardadores de pega dentro dos compósitos cimentícios, sendo o retardo do período de indução mais longo nas NSFA4, aproximadamente 10h. Este resultado mostra que quanto maior o teor de APTES utilizado para funcionalizar a NS, maior o atraso no período de indução.
- Os resultados de resistência a compressão das pastas mostram um ganho de resistência em idades iniciais da amostra com NS, causado pelo efeito dos sítios de nucleação, pelo efeito de preenchimento e pelas reações pozolânicas. Nas idades iniciais, o retardo do período de indução ocorrido nas amostras com NSF, afetou o ganho de resistência a compressão, com recuperação da resistência já aos 7 dias. Aos 28 dias de hidratação as pastas P-REF, P-NS, P-NSFA1 e P-NSFA4 apresentaram resistências muito próximas. A P-NSFA2 foi a pasta com menor resistência os 28 dias. O que chama atenção é que nas pastas o desvio padrão foi bastante elevado.
- Os resultados de resistência a compressão das argamassas com NSF aos 28 dias foram superiores ao resultado de resistência a compressão da A-REF e A-NS. A resistência a compressão da A-NS foi superior a A-REF em 9,79%. Quando comparadas com a A-NS, nota-se um ganho de resistência de 9,3% da A-NSFA1, 10% da A-NSFA2 e 17,29% da A-NSFA4. Nota-se que quanto o maior foi o teor de APTES utilizado na funcionalização da NS, maior foi a resistência alcançada aos 28 dias.
- As curvas de TGA das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação mostram um mesmo comportamento, ou seja, formando os mesmos tipos de hidratos, porém em quantidades diferentes de acordo com a idade e com a quantidade de APTES utilizada na funcionalização da NS. Notou-se que em todas as idades de hidratação todas as pastas com NS ou NSF resultaram em menores teores de CH do que a pasta REF. Pôde-se observar analisando a perda de massa de 50-400 °C, que aos 28 dias de hidratação a P-NS (12,44%) promove menor formação de produtos hidratados que a P-REF (12,97%). As pastas com NSF apresentam o mesmo comportamento, formando menos produtos hidratados aos 28 dias em comparação com a P-REF. A única exceção é a P-NSFA4

que formou praticamente a mesma quantidade de produtos hidratados (12,98%) que a P-REF aos 28 dias. Já o ensaio de FTIR mostra que não houve diferença significativa na quantidade de C-S-H formada aos 28 dias de hidratação entre todas as pastas, confirmando os resultados encontrados no ensaio de TGA.

- A porosimetria por intrusão de mercúrio, apontou que a utilização das NSF provocou o refinamento dos poros semelhante a amostra P-NS. A porosidade total entre as pastas variou, sendo as amostras P-NS e P-NSFA4 as que apresentaram o menor volume intrudido acumulado. Como tendência geral tanto as adições de NS quanto de NSF levam a uma diminuição da porosidade total, volume total intrudido e diâmetro médio, em relação à argamassa de referência.

Com base nessas conclusões temos que a variação da proporção das funcionalizações da NS com APTES provocou alterações principalmente quanto a cinética de hidratação, na formação do CH e de C-S-H, na distribuição de tamanho dos poros e na resistência à compressão das pastas e argamassas de cimento Portland. Conclui-se, portanto, com base nos resultados obtidos, que o teor de funcionalização de 4ml de APTES parece ser o mais apropriado.

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Funcionalização da NS com outros tipos de aminossilanos;
- Funcionalização da NS sem a utilização de diclorometano, buscando processos mais ecológicos;
- Investigar a amostra NSFA 4 em maiores teores de substituição em pastas de cimento Portland;
- Caracterização das cadeias de C-S-H em amostras de NSF utilizando o ensaio de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), a fim de verificar a distância entre as camadas de C-S-H e sua relação com a melhora na qualidade do C-S-H formado em composições cimentícias com NSF.
- Verificar através do ensaio de nanoidentação se há formação de C-S-H de alta densidade quando se utiliza NSF nos compósitos cimentícios.

- Bi-funcionalização da NS utilizando APTES e aditivo redutor de retração nas amostras NSFA1, NSFA2 e NSFA4.
- Verificar o efeito do tamanho da partícula de NS na funcionalização com aminosilano.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 67: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro, 1998.

_____. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2006.

_____. NBR 12821: Preparação de concreto em laboratório - Procedimento - Rio de Janeiro, 2009.

_____. NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência - Rio de Janeiro, 2016.

_____. NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

_____. NBR 16606: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2018.

_____. NBR 11768-1: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2019.

_____. NBR 11768-3: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Parte 3: Ensaio de caracterização. Rio de Janeiro, 2019.

ABDALLA, JAMAL A.; THOMAS, BLESSEN SKARIAH; HAWILEH, RAMI A.; KABEER, K.I. SYED AHMED. Influence of nanomaterials on the water absorption and chloride penetration of cement-based concrete, *Materials Today: Proceedings*, Volume 65, Part 2, 2022, Pages 2066-2069, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.427>.

ABD.EL.ALEEM, S.; HEIKAL, M.; MORSI, W. M. Hydration characteristic, thermal expansion and microstructure of cement containing nano-silica. *Construction and Building Materials*, v. 59, p. 151-160. 2014.

ABDELZAHER, M. A.; SHEHATA, Nabila; Hydration and synergistic features of nanossilica - blended high alkaline white cement pastes composites. *Applied Nanoscience*, v. 12, n. 5, p. 1731-1746, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02399-5>.

ABHILASH, PP.; NAYAK, DK.; SANGOJU, B.; KUMAR, R.; KUMAR, V. Efeito da nanossilica no concreto; uma revisão. *Construir. Construir. Mate.*, 278 (2021), Artigo 122347, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122347>.

AGGARWAL, P.; SINGH, R.P.; AGGARWAL, Y.; HUSSAIN, R.R. Use of nano-silica in cement based materials—A review. *Cogent Eng.*, 2 (1) (2015), p. 1078018.

AGOSTINHO, LB.; BORGES, JG.; SILVA, EF DA; CUPERTINO, DV MR. Análise calorimétrica de pastas de cimento portland contendo polímero superabsorvente (SAP) e nanossílica (NS) Rev. Matéria, 25 (2020), pp. 1 - 12, <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200004.1160>.

AÏTCIN, P. C. Autogenous shrinkage measurement. In: E. Tazawa (ed), Autoshrink' 98, Proceedings of the International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete, Hiroshima, Japan June, p. 245-256. 1998.

ALTHOEY, F.; ZAID, O.; MARTÍNEZ-GARCÍA, R.; ALSHARI, F. Impact of Nano-silica on the hydration, strength, durability, and microstructural properties of concrete: A state-of-the-art review. Constr. Mate., 18 (2023), Artigo e 01997, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e01997>.

AMIRBEYGI, HESAM; KHOSRAVI, HAMED; TOHIDLOU, ESMAEIL. Reinforcing effects of aminosilane-functionalized graphene on the tribological and mechanical behaviors of epoxy nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, v. 136, n. 18, p. 1–8, 2019.

ANDRADE, D. D. S. Microestrutura de pastas de cimento Portland com incorporação de nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas. Brasília: Qualificação de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília, 2015.

ANDRADE, DANIEL DA SILVA. Microestrutura de pastas de cimento portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas. Daniel. 2016. 1–7 f. Universidade de Brasília, 2016. <https://repositorio.unb.br/handle/10482/31070>.

ANDRADE, D. DA S.; RÊGO, JH DA S.; MORAIS, PC.; ROJAS, MF. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. Construction and Building Materials, 159 (2018), pp. 18 - 26, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.123>.

ANDRADE, D. S. (2017). Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, 0004/17, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 319p.

ANDRADE, D. DA S.; RÊGO, J. H. DA S.; MORAIS, P. C.; LOPES, A. N. DE M.; ROJAS, M. F. Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-reactive supplementary cementitious materials (SCMs): Microstructure and strength. Construction and Building Materials, v. 198, p. 445–455, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.235>.

ASTM, American Society for Testing and Materials. 0069: Standard test method for specific surface area of alumina or quartz by nitrogen adsorption. Pennsylvania, 2014.

AZEVEDO, NAGILLA HUERB DE; GLEIZE, PHILIPPE J.P. Effect of silicon carbide nanowhiskers on hydration and mechanical properties of a Portland cement paste. Construction and Building Materials, v. 169, p. 388–395, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.185>.

AKZONOBEL. Cembinder® for the construction industry: Colloidal silica dispersions – uses and benefits. Netherlands: AkzoNobel and Eka Chemicals S.A., 2013. 6 p.

BAHMANI, SH.; FARZADNIA, N.; ASADI, A.; HUAT, BBK. The effect of size and replacement content of nanosilica on strength development of cement treated residual soil. *Construction and Building Materials*, 118 (2016), pp. 294 - 306, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.075>.

BALAPOUR, MOHAMMAD; JOSHAGHANI, ALIREZA; ALTHOEY, FADI. Nano-SiO₂ contribution to mechanical, durability, fresh and microstructural characteristics of concrete: A review. *Construction and Building Materials*, v. 181, p. 27–41, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.266>.

BARBHUIYA, GH.; MOIZ, MA.; HASAN, SD.; ZAHEER, MM. Effects of the nanosilica addition on cement concrete: A review. *Mate. Hoje Proc.*, 32 (2020), pp. 560 - 566, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.143>,

BEDE, A.; POP, A.; MOLDOVAN, M.; ARDELEAN, I. The Influence of Silanized Nano-SiO₂ on the Hydration of Cement Paste: NMR Investigations (2015), <https://doi.org/10.1063/1.4938459>.

BELKOWITZ, J. S. *et al.* Impact of nanosilica size and surface area on concrete properties. *ACI Materials Journal*, 112, n° 3, May 2015. 419-428.

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

BERRA, M.; CARASSITI, F.; MANGIALARDI, T.; PAOLINI, A.E.; SEBASTIANI, M. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, Volume 35, 2012, Pages 666-675, ISSN 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.132>.

BERRIOZABAL, G.; MIGUEL, YR DE. Synthesis and characterisation of silica nanoparticles bearing different functional groups obtained via a two-stage method. *Física Status Solidi Curr. Principal. Física de estado sólido*, 7 (2010), pp. 2692 - 2696, <https://doi.org/10.1002/pssc.200983837>.

BIANCHI, G. Q. Application of nano-silica in concrete. PhD Thesis—Eindhoven – the Netherlands: technische Universiteit Eindhoven, 2014.

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*, Volume 392, Issues 1–3, 2004, Pages 242-248, ISSN 0009-2614. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.05.071>.

BOLHASSANI, M.; SAMANI, M. Consequences of Colloidal Nanosilica Specific Surface on Its Performance in Concrete. *Adv. Civ. Eng. Mate.*, 4 (2015), Artigo 20140026, <https://doi.org/10.1520/acem20140026>.

BOUL, Peter J; SHANMUGAM, Sivaprakash; JOHNSON, Kenneth D. Nanosilica functionalized to switch from dormant to active for gas migration mitigation in Portland cement. n. June, p. 1–13, 2021.

BRAVO, P. I. P. Funcionalização de nanotubos de titanato e sua aplicação como reforço de nanocompósitos de matriz náilon-11. 2013. 122 f. Dissertacao (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontificia Universidade Catolica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

BUSTOS, A. M. G.; REDONDO, J. J. G.; QUINONES, G. P. A.; ELIZALDE, S. G.; Multiscale analysis of cement pastes with nanosilica addition. *Advances in Cement Research*, 26(5), p. 271–280. 2014. doi:10.1680/adcr.13.00023.

CALDAROLAA, D.; MITEVB, D. P.; MARLINC, L.; NESTERENKOD, E. P.; PAULL, B., ONIDA, B. BRUZZONITIF, M. C.; DE CARLOF, R. M.; SARZANINIF, C.; NESTERENKOB, P. N. Functionalisation of mesoporous silica gel with 2-[(phosphonomethyl)-amino]acetic acid functional groups. *Characterisation and application. Applied Surface Science*. v. 288, p. 373-380, 2014.

CARNEIRO L. DO RS.; HOUMARD. M.; LUDVIG, P. Recent Advances and New Discussions on Superhydrophobic Coatings and Admixtures Applied to Cementitious Materials. *Abrir Construir. Construa Tecnol. J.*, 14 (2021), pp. 400 - 409, <https://doi.org/10.2174/1874836802014010400>.

CASAGRANDE, CA.; JOCHEM, LF.; REPETTE, WL. Evaluation of the functionalization of surface of steel microfibers with Tetraeoxyxilane (TEOS) and Glixidoxypropiltrimetoxysilane (GPTMS). *Matéria (Rio Janeiro)*, vol. 27 (2022), <https://doi.org/10.1590/s1517-707620220001.1350>.

CHEN, Y.; DENG, Y.; LI, M. Influência do nano-SiO₂ na consistência, tempo de pega, resistência inicial e retração de pastas de cimento compostas. *Adv. Mate. ciência Eng.* (2016), pp. 1 - 8, <https://doi.org/10.1155/2016/52837062016>.

CHEN, H.; XU, Y.; ZHANG, D.; HUANG, LINGXIA; ZHU, Y.; HUANG, LE. The Influence of Nano-SiO₂ and Recycled Polypropylene Plastic Content on Physical, Mechanical, and Shrinkage Properties of Mortar. *Advances in Civil Engineering*, v. 2019, 2019.

CHEUNG, J.; JEKNAVORIAN, A.; ROBERTS, L.; SILVA, D. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Volume 41, Issue 12, 2011, Pages 1289-309, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.005>.

CHITHRA, S.; SENTHIL KUMAR, S. R.R.; CHINNARAJU, K. The effect of Colloidal Nanosilica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate. *Construction and Building Materials*, v. 113, p. 794–804, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.119>

COLLODETTI, GIOVANA; GLEIZE, PHILIPPE J.P.; MONTEIRO, PAULO J.M. Exploring the potential of siloxane surface modified nano-SiO₂ to improve the Portland cement pastes

hydration properties. *Construction and Building Materials*, Volume 54, 2014, Pages 99-105, ISSN 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.028>.

CUI, YANBIN; KUNDALWAL, S.I.; KUMAR, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon*, Volume 98, 2016, Pages 313-333, ISSN 0008-6223, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.018>.

DILEEP, P *et al.* Functionalized Nanosilica for Vulcanization Efficiency and Mechanical Properties of Natural Rubber Composites. 2021.

DOMÍNGUEZ, D. HALONSO; ÁLVAREZ-SERRANO, I.; REYES, E.; MORAGUES, A. New mortars fabricated by electrostatic dry deposition of nano and microsilica additions: Enhanced properties, *Construction and Building Materials*, Volume 135, 2017, Pages 186-193, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.011>.

DONG, PENG; ALLAHVERDI, ALI; ANDREI, CARMEN M.; BASSIM, NABIL D. The effects of nano-silica on early-age hydration reactions of nano Portland cement. *Cement and Concrete Composites*, Volume 133, 2022, 104698, ISSN 0958-9465. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104698>.

DU, HONGJIAN; DU, SUHUAN; LIU, XUEMEI. Durability performances of concrete with nano-silica, *Construction and Building Materials*, Volume 73, 2014, Pages 705-712, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.014>.

DURGUN, MUHAMMED YASIN; ATAHAN, HAKAN NURI. Rheological and fresh properties of reduced fine content self-compacting concretes produced with different particle sizes of nano SiO₂. *Construction and Building Materials*, Volume 142, 2017, Pages 431-443, ISSN 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.098>.

FANG, YI; WANG, JIALAI; MA, HAIBIN; WANG, LIANG; QIAN, XIN; QIAO, PIZHONG. Performance enhancement of silica fume blended mortars using bio-functionalized nano-silica. *Construction and Building Materials*, Volume 312, 2021, 125467, ISSN 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125467>.

FENG, PAN; CHANG, HONGLEI; LIU, XIN; YE, SHAOXIONG; SHU, XIN; RAN, QIANPING. The significance of dispersion of nano-SiO₂ on early age hydration of cement pastes. *Materials & Design*, Volume 186, 2020, 108320, ISSN 0264-1275. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108320>.

FERNÁNDEZ, J.M.; DURAN, A.; NAVARRO-BLASCO I.; LANAS, J.; SIRERA, R.; ALVAREZ, J.I. Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. *Cement and Concrete Research*, Volume 43, 2013, Pages 12-24, ISSN 0008-8846. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.007>.

FLORES, YEMCY CALCINA; CORDEIRO, GUILHERME CHAGAS; FILHO, ROMILDO DIAS TOLEDO; TAVARES, LUÍS MARCELO. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica, *Construction and Building Materials*,

FRAGA, Y. S. B. (2019). Efeito da Ultrasonicação da Sílica Ativa e da Nanossílica na Microestrutura das Pastas Temárias de Cimento, Publicação E.DM - 05A/19, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 109p.

FRAGA, YURI SOTERO BOMFIM; RÊGO, JOÃO HENRIQUE DA SILVA; CAPUZZO, VALDIRENE MARIA SILVA; ANDRADE, DANIEL DA SILVA. Ultrasonication effect of silica fume and colloidal nanosilica on cement pastes. *Revista Matéria*, ISSN 1517-7076 artigos e-12847, 2020, V 25, nº4. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200004.1147>.

FRAGA, YURI SOTERO BOMFIM; MARTINS, GABRIEL LIMA OLIVEIRA; RÊGO, JOÃO HENRIQUE DA SILVA. Influence of functionalized nanosilica with different functional groups in the properties of cementitious composites: A review. *Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento*, v. 10, n. 8, e27719817349, 2021 (CC BY 4.0) | ISSN 2525-3409. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17349>.

FRÍAS, M.; DE LA VILLA, R. V.; GARCIA, R.; RODRIGUEZ, O.; FERNANDEZCARRASCO, L.; MARTINEZ-RAMIREZ, S. Carbonation-induced mineralogical changes in coal mining waste blended cement pastes and their influence on mechanical and microporosity properties. *Minerais*, v. 8, p. 169-185. 2018.

FRÍAS, M.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; VILLA, RV DE LA; FERNÁNDEZ-CARRASCO, L.; GARCÍA, R. Reactivity in cement pastes bearing fine fraction concrete and glass from construction and demolition waste: Microstructural analysis of viability. *Cimento Concr. Res.*, 148 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106531>.

FU, Q., ZHAO, X., ZHANG, Z., *et al.* Effects of nanosilica on microstructure and durability of cement-based materials. *Powder Technology*, v. 404, pp. 117447, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117447>.

GANESH, P., MURTHY, A. R., KUMAR, S. S., REHEMAN, M. M. S., IYER, N. R. (2016): Effect of nanosilica on durability and mechanical properties of high-strength concrete. *Magazine of Concrete Research*, v. 68, p. 229-236. <http://dx.doi.org/10.1680/jmacr.14.00338>.

GANESH RATHOD, N.; MOHARANA, NC.; PARASHAR, SKS. Effect of nano-SiO₂ on physical and electrical properties of PPC cement using complex impedance spectroscopy. *Mate. Hoje Proc.*, 5 (2018), pp. 193-199, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.071>.

GARCÍA-MACÍAS, ENRIQUE; D'ALESSANDRO, ANTONELLA; CASTRO-TRIGUERO, RAFAEL; PÉREZ-MIRA, DOMINGO; UBERTINI, FILIPPO. Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites, *Composites Part B: Engineering*, Volume 108, 2017, Pages 451-469, ISSN 1359-8368, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.025>

GHAFARI, EHAN; COSTA, HUGO; JÚLIO, EDUARDO; PORTUGAL, ANTÓNIO; DURÃES, LUISA. The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport

properties of ultra high performance concrete, *Materials & Design*, Volume 59, 2014, Pages 1-9, ISSN 0261-3069. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.051>.

GIVI, A. NAJI; RASHID, AS.; AZIZ, FNA.; *et al.* Experimental investigation of the size effects of SiO₂ nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete. *Papel. B-Eng.*, 41 (8) (2010), p. 673 – 677. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.08.003>.

GIVI, ALIREZA NAJI; RASHID, SURAYA ABDUL; AZIZ, FARAH NORA A.; SALLEH, MOHAMAD AMRAN MOHD. The effects of lime solution on the properties of SiO₂ nanoparticles binary blended concrete, *Composites Part B: Engineering*, Volume 42, Issue 3, 2011, Pages 562-569, ISSN 1359-8368, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.10.002>.

GU, YUE *et al.* Synthesis of nanoSiO₂@PCE core-shell nanoparticles and its effect on cement hydration at early age. *Construction and Building Materials*, v. 114, p. 673–680, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.093>.

GU, Y., RAN, Q., SHE, W., & LIU, J. Modifying Cement Hydration with NS@PCE Core-Shell Nanoparticles. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017(1), 1–13. 2017.

GU, YUE; WEI, ZHENHUA; *et al.* Characterizing cement paste containing SRA modified nanoSiO₂ and evaluating its strength development and shrinkage behavior. *Cement and Concrete Composites*, v. 75, p. 30–37, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.11.001>.

GU, YUE *et al.* Effects and mechanisms of surface-treatment of cementitious materials with nanoSiO₂@PCE core-shell nanoparticles. *Construction and Building Materials*, v. 166, p. 12–22, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.082>.

GU, Y.; XIA, K.; WEI, Z.; JIANG, L.; SHE, W.; LYU, K. Synthesis of nanoSiO₂@graphene-oxide core-shell nanoparticles and its influence on mechanical properties of cementitious materials. *Construir. Construir. Mate.*, 236 (2020), Artigo 117.619, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117619>.

HAN, B.; YANG, Z.; SHI, X.; YU, X.; YU, X.J.J.O.M.E. Transport properties of carbon-nanotube/cement composites. *J. Mater. Eng. Perform.*, 22 (1) (2013), pp. 184-189.

HARUEHANSAPONG, S.; PULNGERN, T.; CHUCHEEPSAKUL, S. Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂. *Construir. Construir. Mate.*, 50 (2014), pp. 471 - 477, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.002>.

HOU, PENG-KUN; KAWASHIMA, SHIHO; WANG KE-JIN; CORR, DAVID J.; QIAN, JUE-SHI; SHAH, SURENDRA P. Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash–cement mortar. *Cement and Concrete Composites*, Volume 35, Issue 1, 2013, Pages 12-22, ISSN 0958-9465. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.027>.

HOU, PENGKUN; SHI, JIE; PRABAKAR, SRINIVAS; CHENG, XIN; WANG, KEJIN; ZHOU, XIANGMING; SHAH, SURENDRA P. Effects of mixing sequences of nanosilica on the hydration and hardening properties of cement-based materials, *Construction and Building Materials*, Volume 263, 2020, 120226, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120226>.

HUANG, CHUNLONG; WANG, DONGMIN. Surface Modification of Nano-SiO₂ Particles with Polycarboxylate Ether-Based Superplasticizer under Microwave Irradiation. *ChemistrySelect*, v. 2, n. 29, p. 9349–9354, 2017.

HUANG, Chunlong *et al.* Potential Effect of Surface Modified Nano-SiO₂ with PDDA on the Cement Paste Early Hydration. *ChemistrySelect*, v. 5, n. 11, p. 3159–3163, 2020.

HAN B, WANG Y, DONG S, *et al.* Smart concretes and structures: A review. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2015; 26(11):1303-1345. <https://doi.org/10.1177/1045389X15586452>.

KAWASHIMA, S.; HOU, P.; CORR, D. J.; SHAH, S. P. Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*. v. 36, p. 8-15, 2013.

KHALIL, MUHAMMAD; SAEED, SHAUKAT; AHMAD, ZAHOOR. Mechanical and Thermal Properties of Polyimide/Silica Hybrids with Imide-Modified Silica Network Structures. Wiley InterScience, 2007.

KHHALOO, A., MOBINI, M.H., HOSSEINI, P. Influence of diferente types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete. *Construction & Building Materials*, v. 113, pp. 188–201, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.041>.

KHAN, K.; AHMAD, W.; AMIN, M.N.; NAZAR, S. Nano-Silica-Modified Concrete: A Bibliographic Analysis and Comprehensive Review of Material Properties. *Nanomaterials* 2022, 12, 1989. <https://doi.org/10.3390/nano12121989>.

KIM, SEONG-SOO; HOOTON. R. DOUG; CHO, TAE-JUN; LEE, JEONG-BAE. 2014. Comparison of innovative nano fly ash with conventional fly ash and nano-silica. *Jornal Canadense de Engenharia Civil*. 41 (5): 396-402. <https://doi.org/10.1139/cjce-2012-0419>.

KONG, DEYU; SU, YONG; DU, XIANGFEI; YANG, YANG; WEY, SU; SHAH, SURENDRA, P. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. *Construction and Building Materials*, Volume 43. 2013, Pages 557-562, ISSN 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.066>.

KONG, X.M.; LIU, H.; LU, Z.B.; WANG, D.M. The influence of silanes on hydration and strength development of cementitious systems. *Cement Concr. Res.*, 67 (2015), pp. 168-178, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.008>.

KORAYEM, A.H.; TOURANI, N.; ZAKERTABRIZI, M.; SABZIPARVAR, A.M.; DUAN, W.H. A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry

perspective. *Construction and Building Materials*, Volume 153, 2017, Pages 346-357, ISSN 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.164>.

KOSMATKA, SH.; KERKHOFF, B.; PANARESE, WC. Projeto e controle de misturas de concreto, Portland Cement Association Skokie, IL2002.

KSHIRSAGAR, A. D.; MAHULIKAR, P. P. Microwave-assisted synthesis of poly(glycidylazide-co-tetrahydrofuran). *Polymer Bulletin*, v. 74, n. 5, p. 1727–1742. 2017

KOTSAY, Galyna; JASKULSKI, Roman. Belite cement as an ecological alternative to Portland cement – a review. n. February, 2020.

KUMAR, RAJ; NATARAJAN, SUGANYA; SINGH, RAHUL; RAJPUT, VINOD SINGH; LOGANATHAN, GANESH BABU; KUMAR, SANJEEV; SAKTHI, T.; MAHEENA, AKTER MEEM. Investigation on Mechanical Durability Properties of High-Performance Concrete with Nanosilica and Copper Slag. *Research Article | Open Access*, Volume 2022 | Article ID 7030680 | <https://doi.org/10.1155/2022/7030680>.

KUZEL, H.J. Formation of AFm and AFt Phases in Hydrating Portland Cements in: G.R. Gouda, A. Nisperos, J. Bayles (Eds.) 16th International Conference on Cement Microscopy Richmond, VA, EUA, 1994, pp. 125–136.

LAND, G.; STEPHAN, D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *J. Mater. Sci.*, 47 (2012), pp. 1011-1017, [10.1007/s10853-011-5881-1](https://doi.org/10.1007/s10853-011-5881-1).

LAVERGNE, F.; BELHADI, R.; CARRIAT, J.; BEN FRAJ, A. Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and the strength development of a blended cement paste. *Cement and Concrete Composites*, v. 95, p. 42–55. 2019.

LI, L. G.; HUANG, Z. H.; ZHU, J.; KWAN, A. K. H.; CHEN, H. Y. Synergistic effect of microsilica and nano-silica on strength and microstructure of mortar. *Construction and Building Materials*, v. 140, p. 229-238, 2017.

LI, Y.; LI, H.; JIN, C.; WANG, Z.; HAO, J.; LI, Y.; LIU, J. Multi-scale investigation and mechanism analysis on Young's modulus of C-S-H modified by multi-walled carbon nanotubes *Construir. Construir. Mate.*, 308 (2021), artigo 125.079, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125079>.

LIM, SEUNGMIN; LEE, HAN SEUNG; KAWASHIMA, SHIHO. Pore structure refinement of cement paste incorporating nanosilica: Study with dual beam scanning electron microscopy/focused ion beam (SEM/FIB). *Materials Characterization*, v. 145, n. August, p. 323–328, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.045>.

LIU, X.; FENG, P.; SHU, X.; RAN, Q. Effects of highly dispersed nano-SiO₂ on the microstructure development of cement pastes. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, v. 53, n. 1, p. 1–12, 2020.

MA, PENG-CHENG; SIDDIQUI, NAVEED A.; MAROM, GAD; KIM, JANG-KYO. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 41, Issue 10, 2010, Pages 1345-1367, ISSN 1359-835X, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>.

MA, C.; HE, J.; QIN, T.; *et al.* A comparison of the influence of micro- and nano-silica on hydration kinetics of Portland cement under different temperatures. *Constr. Construir. Mate.* 248 (2020), Artigo 118.670. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118670>.

MADANI H, BAGHERI A, PARHIZKAR T. A reatividade pozolânica de hidrossóis de nanosílica monodispersos e sua influência nas características de hidratação do cimento Portland. *Cem Concr Res.* 2012;42(12):1563–570. [10.1016/j.cemconres.2012.09.004](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.004).

MAJOUL, N.; AOUIDA, S; BESSAIS, B. Progress of porous silicon APTESfunctionalization by FTIR investigations. *Applied Surface Science*, p. 331, 388–391. 2015.

MAKAR, J.M.; CHAN, G.W. Growth of cement hydration products on single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009), pp. 1303-1310, [10.1111/j.1551-2916.2009.03055.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03055.x).

MANSUR, Alexandra A.P.; MANSUR, Herman S. Surface interactions of chemically active ceramic tiles with polymer-modified mortars. *Cement and Concrete Composites*, v. 33, n. 7, p. 742–748, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.04.003>.

Manual de utilização de aditivos químicos para concreto [livro eletrônico]: aditivos para concreto. 2. ed., Sao Paulo: Instituto Brasileiro de Impermeabilizacao, 2021. PDF. Vários colaboradores. ISBN 978-65-995538-0-6.

MANZANO, MANUEL ALEJANDRO ROJAS. Estudo Experimental de Materiais Cimentícios de Alta Resistência Modificados com Polímeros Superabsorventes (psas) como Agentes de Cura Interna. 2016. Universidade de Brasília, 2016. <https://repositorio.unb.br/handle/10482/22140>.

MARTINS, G.L.O., FRAGA, Y.S.B., VASCONCELLOS, J.S. *et al.* Synthesis and characterization of functionalized nanosilica for cementitious composites: review. *J Nanopart Res* 22, 338 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05063-7>.

MARTINS, G. L. O. (2022). Microestrutura de pastas de cimento Portland contendo nanossílica funcionalizada com diferentes proporções de aminosilano. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.DM-XXA/22, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 189p.

MENDES, T.M.; HOTZA, D.; REPETTE, W.L. Nanoparticles in cement based materials: a review. *rev. adv. mater. SCI*, 2015.

MENDES, T. M; REPETTE, W. L. Effect of nano-silica on Portland cement matrix. *Rev. IBRACON Estrut. Mater.* 12 (06), Nov-Dec 2019. <https://doi.org/10.1590/S1983-41952019000600009>.

MENG, T.; HONG, Y.; WEI, H.; XU, Q. Effect of nano-SiO₂ with different particle size on the hydration kinetics of cement. *Thermochim. Acta*, 675 (2019), pp. 127 - 133, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.03.013>.

MENINO, AMÂNDIO FILIPE SANTOS. Otimização de resistências mecânicas do cimento com base nas suas características químicas e mineralógicas. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade de Nova Lisboa, 2015.

METHA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. Concrete – microstructure, properties, and materials. (third ed.), McGraw-Hill, San Francisco (2006), pp. 220-223.

MINDESS, S.; YOUNG, JF.; DARWIN, D. Concreto (2a ed.) (2002). Nova Jersey.

MOHAMMED, A.; SANJAYAN, J.G.; DUAN, W.; NAZARI, A.J.C. Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties. *Constr. Build. Mater.*, 84 (2015), pp. 341-347, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.083>.

MONASTERIO, MANUEL *et al.* Effect of addition of silica- and amine functionalized silica-nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 450, p. 109–118, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.066>.

MONASTERIO, M.; GAITERO, J. J.; ERKIZIA, E.; GUERRERO BUSTOS, A. M.; MICCIO, L. A.; DOLADO, J. S.; CERVENY, S. Effect addition of silica and a mine functionalized silica – nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-SH) gel. Elsevier. *Journal of Colloid and interface Science*. v. 450, p. 109 – 118. 2015.

MONREDON S. S. Interaction Organosilanes/Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux. 2004. Tese de Doutorado. Université Pierre et Marie Curie. 2004.

MONTEAGUDO, SM.; MORAGUES, A.; GÁLVEZ, JC.; CASATI, MJ.; REYES, E. Avaliação do grau de hidratação de pastas de cimento misturadas por análise térmica diferencial e termogravimétrica. Evolução morfológica das fases sólidas. *Thermochim. Acta*, 592 (2014), pp. 37 - 51, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.12507910.1016/j.tca.2014.08.008>.

MOON, JIHO; MAHMOUD, M.; TAHA, REDA; YOUM, KWANG-SOO; KIM, J. JUNG. Investigation of pozzolanic reaction in nanosilica-cement blended pastes based on solid-state kinetic models and ²⁹Si MAS NMR. *Materials*, 9 (2) (2016), p. 99, [10.3390/ma9020099](https://doi.org/10.3390/ma9020099).

MORAIS, J. F. Aplicações da nanotecnologia na indústria da construção civil: análise experimental em produtos cimentícios com nanotubos de carbono. Niterói: Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Federal Fluminense, 2012. 188 p.

NAGAI, N.; HASHIMOTO, H. FT-IR-ATR study of depth profile of SiO₂ ultra-thin films. *Applied surface science*. v. 172, n. 3, p. 307-311, 2001.

ORDÓÑEZ, S. T. L. Mitigação da retração autógena em microconcretos de alta resistência com adição de polímeros superabsorventes e aditivo redutor de retração. 2013. 160 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

PACHECO-TORGAL, F.; MIRALDO, S.; DING, Y.; LABRINCHA, J.A. Targeting HPC with the help of nanoparticles: An overview, *Construction and Building Materials*, Volume 38, 2013, Pages 365-370, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.013>.

PALMAI, M.; NAGY, L. N.; MIHALY, J.; VARGA, Z.; TARKANYI, G.; MIZSEI, R.; BOTA, A. Preparation, purification, and characterization of aminopropylfunctionalized silica sol. *Journal of colloid and interface science*, v. 390, n. 1, p. 34-40, 2013.

PAN, Z.; HE, L.; QIU, L.; KORAYEM, AH.; LI, G.; ZHU, JW.; COLLINS, F.; LI, D.; DUAN, WH.; WANG, MCJC. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite. *Cem. Concr. Compos.*, 58 (2015), pp. 140 - 147, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001>.

PEREZ, G.; GAITERO, J. J.; *et al.* Characterisation of cement pastes with innovative self-healing system based in epoxy-amine adhesive. *Cement and Concrete Composites*, v. 60, p. 55–64, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.03.010>.

PHAM, K. N.; FULLSTON, D.; CRENTSIL, K. S. Surface modification for stability of nano-sizes silica colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*. V. 315, p. 123- 127, 2007.

PINHEIRO, D.G.L.; SOUSA, M.I.C.; PELISSER, F.; DA SILVA RÊGO, J.H.; MORAGUES TERRADES, A.; FRÍAS ROJAS, M. Physical and Chemical Effects in Blended Cement Pastes Elaborated with Calcined Clay and Nanosilica. *Materials* 2023, 16, 1837. <https://doi.org/10.3390/ma16051837>.

QING, Y.; ZENAN, Z.; DEYU, K.; RONGSHEN, C. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construct. Build. Mater.*, 21 (3) (2007), pp. 539-545, [10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001).

QING, Y. *et al.* A comparative study on the pozzolanic activity between nano-SiO₂ and silica fume. *Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition*, Wuhan, China, 21, n. 3, 2008. 153-157.

QUARCIONI, V. A. Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland: estudo em pasta. 2008. Tese (Doutorado) - Escola Politecnica da Universidade de Sao Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. Sao Paulo, 2008.

QUERCIA, G.; HÜSKEN, G.; BROUWERS, H. J.H. Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 2, p. 344–357, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.10.008>.

RAHMAN, I. A; PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. v. 2012, 15 p, 2012.

RAI, V. R.; AGARWAL, S. Mechanism of self-catalytic atomic layer deposition of silicon dioxide using 3-aminopropyl triethoxysilane, water, and ozone. *Chemistry of Materials*, v. 23, n. 9, p. 2312-2316, 2011.

RASHAD, AM. Effects of ZnO₂, ZrO₂, Cu₂O₃, CuO, CaCO₃, SF, FA, cement and geothermal silica waste nanoparticles on properties of cementitious materials – A short guide for Civil Engineer. *Constr. Construir. Mate.*, 48 (2013), pp. 1120 - 1133, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.083>.

RASHAD, ALAA M. A comprehensive overview about the effect of nano-SiO₂ on some properties of traditional cementitious materials and alkali-activated fly ash. *Construction and Building Materials*, Volume 52, 2014, Pages 437-464, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.101>.

RECHES, Y. Nanopartículas como aditivos de concreto: revisão e perspectivas. *Construir. Construir. Mate.*, 175 (2018), pp. 483-495, [10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214).

RÊGO, J. H. S.; ROJAS, M. F.; TERRADES, A. M.; FERNANDEZ-CARRASCO, L.; MORALES, E. R.; ROJAS, M. I. S. Effect of Partial Substitution of Highly Reactive Mineral Additions by Nanosilica in Cement Pastes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 31, p. 040183601-0401836011. 2019. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002567](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002567).

REN, JINGGE; LAI, YUANMING; GAO, JIANQIANG. Exploring the influence of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, v. 175, p. 277–285, 2018.

REN, CHUNRONG *et al.* Preparation and properties of nanosilica-doped polycarboxylate superplasticizer. *Construction and Building Materials*, v. 252, p. 119037, 2020: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119037>.

RICHARD, PIERRE; CHEYREZY, MARCEL. Composition of reactive powder concretes, *Cement and Concrete Research*, Volume 25, Issue 7, 1995, Pages 1501-1511, ISSN 0008-8846. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00144-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00144-2).

ROEBBEN G, RASMUSSEN K, KESTENS V, LINSINGER TPJ, RAUSCHER H, EMONS H, STAMM H (2013) Reference materials and representative test materials: the nanotechnology case. *J Nanopart Res* 15(3):1–13. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1455-2>.

ROMANO, R. C. O., SCHREURS, H., JOHN, V. M.; *et al.*, “Influência da técnica de dispersão nas propriedades da sílica ativa”, *Cerâmica*, v. 54, pp. 456-461, 2008.

RONG, Z.; ZHAO, M.; WANG, Y. Effects of Modified Nano-SiO₂ Particles on Properties of High-Performance Cement-Based Composites. *Materials* 2020, 13, 646. <https://doi.org/10.3390/ma13030646>.

RUPASINGHE, M.; NICOLAS, RS.; MENDIS, P.; *et al.* Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. *Cem. Concr. Compos.*, 80 (2017), pp. 17-30. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.02.011>.

SAFI, B.; AKNOUCHE, H.; MECHAKRA, H.; ABOUTALEB, D.; BOUALI, K. Incorporation mode effect of Nano-silica on the rheological and mechanical properties of cementitious pastes and cement mortars. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, 143 (2018), Article 012015, <https://doi.org/10.1088/1755-1315/143/1/012015>.

SAID, A. M.; ZEIDAN, M. S.; BASSUONI, M. T.; TIAN, Y. Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials*, v. 36, n. 1, p. 838-844, 2012.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. Elsevier, *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 11, p. 2060-2071, 2010.

SANTOS, T. A. C. (2016). Estudo da Adição de Polímero Superabsorvente e Nanopartículas de Sílica para Melhorar Propriedades de Concretos de Alto Desempenho. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.DM-02A/16, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 145p.

SARGAM, YOGIRAJ; WANG, KEJIN. Influence of dispersants and dispersion on properties of nanosilica modified cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*, v. 118, n. February, p. 103969, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103969>.

SCHMALZ, ROSANA. Durabilidade de argamassas submetidas ao ataque de sulfatos: efeito da adição da nanosílica. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2018.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials. CRC PRESS, 2016.

SEFFF, L.; LABRINCHA JA, FERREIRA VM, HOTZA D, REPETTE WL. Efeito da nanosílica na reologia e propriedades frescas de pastas e argamassas cimentícias. *Const Build Mater.* 2009;23(7):2487–491. [10.1016/j.conbuildmat.2009.02.005](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.005).

SEFFF, L.; HOTZA, D.; LUCAS, S.; FERREIRA, V.; LABRINCHA, JAJMS. Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. *Mate. ciência Eng. A.*, 532 (2012), pp. 354 - 361, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.102>.

SHAH, S.P., HOU, P., CHENG, X. (2015). Durability of Cement-Based Materials and Nanoparticles: A Review. In: Sobolev, K., Shah, S. (eds) *Nanotechnology in Construction*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6_2.

SHIH, JENG-YWAN; CHANG, TA-PENG; HIAO, TIEN-CHIN. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 424, Issues 1–2, 2006, Pages 266-274, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.010>.

SILVESTRO, L.; RUVIARO, A. SPAT.; MATOS, P. RICARDO DE; PELISSER, F.; MEZALIRA, D. ZAMBELLI; GLEIZE, P. JEAN PAUL. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane for application in cementitious matrix.

Construir. Construir. Mate., 311 (2021),
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125358>.

Artigo 125.358,

SILVESTRO, LAURA; LIMA, GEANNINA TEREZINHA DOS SANTOS; RUVIARO, ARTUR SPAT; MATOS, PAULO RICARDO DE; MEZALIRA, DANIELA ZAMBELLI, GLEIZE, PHILIPPE JEAN PAUL. Evaluation of different organosilanes on multi-walled carbon nanotubes functionalization for application in cementitious composites, *Journal of Building Engineering*, Volume 51, 2022, 104292, ISSN 2352-7102, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104292>.

SINGH LP, AGARWAL SK, BHATTACHARYYA SK, SHARMA U, AHALAWAT S. Preparation of Silica Nanoparticles and its Beneficial Role in Cementitious Materials. *Nanomaterials and Nanotechnology*. 2011;1. doi:10.5772/50950.

SINGH, L. P.; KARADE, S. R.; BHATTACHARYYA, S. K.; YOUSUF, M. M.; AHALAWAT, S. Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review. *Construction and Building Materials*, v. 47, p. 1069-1077, 2013.

SINGH, LP.; BHATTACHARYYA, SK.; SHAH, SP.; *et al.* Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part I. *Constr. Construir. Mate.* 74 (2015), pp. 278 – 286. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.046>.

SINGH, LP; BHATTACHARYYA, SK.; SHAH, SP.; MISHRA, G.; SHARMA, U. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part II. *Construir. Construir. Mate.*, 102 (2016), pp. 943 - 949, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.084>.

SONEBI, M.; GARCÍA-TAENGUA, E.; HOSSAIN, KMA.; KHATIB, J.; LACHEMI, M. Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer. *Construir. Construir. Mate.*, 84 (2015), pp. 269 - 276, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.064>.

SOUSA, IONARA PEREIRA DA SILVA. Obtenção de nanossílica funcionalizada visando o uso como aditivo em misturas cimentícias. [S.l: s.n.], 2017.

SOUSA, MATHEUS IAN CASTRO.; RÊGO, JOÃO HENRIQUE DA SILVA. Effect of nanosilica/metakaolin ratio on the calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H) formed in ternary cement pastes. *J. Construir. Eng.*, 38 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102226>.

SUN, J.; SHI, H.; QIAN, B.; XU, Z., LI, W.; SHEN, X. Effects of synthetic C-S-H/PCE nanocomposites on early cement hydration. *Construction and Building Materials*, 140, 282–292. 2017.

TAYLOR, H. F. (1997). *Cement Chemistry* (2nd ed.). London: Thomas Telford Publishing.

TERRA, G.; STEPHAN, D. A influência da nanossílica na hidratação do cimento Portland comum. *J. Mater. Sci.*, 47 (2012), pp. 1011-1017.

THOMAS, JJ.; BIERNACKI, JJ.; BULLARD, JW.; BISHNOI, S.; DOLADO, JS.; SCHERER, GW.; LUTTGE, A. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. *Cimento Concr. Res.*, 41 (2011), pp. 1257 - 1278, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.10.004>.

VEJAYAKUMARAN, P.; RAHMAN, I. A.; SIPAUT, C. S.; ISMAIL, J.; CHEE C. K. Structural and thermal characterizations of silica nanoparticles grafted with pendant maleimide and epoxide groups. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 328, p. 81-91, 2008.

VARGHESE, L.; RAO, V.V.L.K.; PARAMESWARAN, L. Nanosilica-added concrete: strength and its correlation with time-dependent properties. *Constr. Mater.*, 172 (2) (2019), pp. 85-94. <https://doi.org/10.1680/jcoma.17.00031>.

VASCONCELLOS, J.S., MARTINS, G.L.O., DE ALMEIDA RIBEIRO OLIVEIRA, G. *et al.* Effect of amine functionalized nanosilica on the cement hydration and on the physical-mechanical properties of Portland cement pastes. *J Nanopart Res* 22, 234 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04940-5>.

VASCONCELLOS, J. S. (2021). Microestrutura de pastas de cimento Portland com a Incorporação de Nanossílica Funcionalizada com Grupos Amina. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.TD – 08A/21, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 248p.

VASCONCELLOS, JULIANA SIMAS; FRAGA, YURI SOTERO BOMFIM; RÊGO, JOÃO HENRIQUE DA SILVA; SARTORATTO, PATRÍCIA POMMÉ CONFESSORI; ROJAS, MOISÉS FRÍAS. Hydration, mechanical performance and porosity of Portland cement pastes with functionalized nanosilica with APTES. *Developments in the Built Environment*, Volume 14, April 2023, 100157. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100157>.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. New York: Springer, 2009.

WU, ZM; SHI, CJ; KHAYAT, KH *et al.* Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHC). *Cem. Concr. Compos.*, 70 (2016), pp. 24-34. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.03.003>.

XU, ZHENHAI; ZHOU, ZONGHUI; DU, PENG; CHENG, XIN. Effects of nano-silica on hydration properties of tricalcium silicate. *Construction and Building Materials*, Volume 125, 2016, Pages 1169-1177, ISSN 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.003>.

XU, YANG *et al.* Effect of dispersant types on the rheological and mechanical properties of oil well cement paste with nanosilica. *Construction and Building Materials*, v. 271, p. 121576, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121576>.

YAJUN, JI; CAHYADI, JONG HERMAN. Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strength of blended cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Volume 33, Issue 10, 2003, Pages 1543-1548, ISSN 0008-8846, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00100-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00100-5).

YANG J., DENG S., XU H., ZHAO Y., NIE C., HE Y. Investigation and practical application of silica nanoparticles composite underwater repairing materials *Energies*, v. 14. 202. 2021.

ZAJAC M.; LE SAOUT G.; LOTHENBACH B. (2014). Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cement & Concrete Composites*.

ZANYAR M.; SHAZZA, R.; REHMAN I. U. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*. v. 43, p. 134- 179, 2008.

ZHANG, MH.; ISLAM, J.; PEETHAMPARAN, S. Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. *Cem. Concr. Compos.*, 34 (5) (2012), pp. 650-662. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.005>.

ZHANG, Z.; LI, Z.; HE, J.; SHI, X. High-strength engineered cementitious composites with nanosilica incorporated: Mechanical performance and autogenous self-healing behavior. *Cem. Concr. Compos.*, 135 (2023), Artigo 104837,
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104837>.

ZHAO, L.; GUO, X.; LIU, Y.; GE, C.; GUO, L.; SHU, X.; LIU, J. Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites. *RSC Adv.*, 7 (2017), pp. 16688 - 16702, <https://doi.org/10.1039/c7ra01716b>.

ZHAO, ZHIFANG; QI, TIANQI; ZHOU, WEI; HUI, DAVID; XIAO, CONG; QI, JIEYI; ZHENG, ZHIHONG; ZHAO, ZHIGANG. A review on the properties, reinforcing effects, and commercialization of nanomaterials for cement-based materials. *Nanotechnology Reviews* 2020; 9: 303–322. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0023>.

ANEXO A – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO REAGENTE 3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO FORNECEIDO PELA SIGMA-ALDRICH.

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

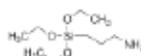
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

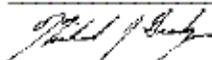
Product Name:

(3-Aminopropyl)triethoxysilane - 99%

Product Number: 440140
Batch Number: SHBJ6515
Brand: ALDRICH
CAS Number: 919-30-2
MDL Number: MFCD00008207
Formula: C₉H₂₃NO₃Si
Formula Weight: 221,37 g/mol
Quality Release Date: 15 NOV 2017
Expiration Date: NOV 2019



Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Colorless	Colorless
Appearance (Form)	Liquid	Liquid
Infrared Spectrum	Conforms to Structure	Conforms
Color Test	< 25 APHA	< 15 APHA
Purity (GC)	> 98.5 %	99.1 %
Expiration Date Period	2 Years	



Michael Grady, Manager
Quality Control
Sheboygan Falls, WI US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

ANEXO B – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO DICLOROMETANO FORNECIDO PELA ÊXODO CIENTÍFICA.



CERTIFICADO DE ANÁLISE

Lote: 2203291817
Código: D09729RA
Data de fabricação: 30/03/2022
Data de validade: 30/03/2028
CAS: 75-09-2
Formula molecular: CH₂Cl₂
Peso molecular: 84,93g/mol

DICLOROMETANO PA ACS 99,5% 1L

CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÕES	RESULTADOS
TEOR (CONCENTRAÇÃO)	MIN. 99,5 %	99,95%
COR (APHA)	MÁX. 10	0
RESIDUO APOS EVAPORACAO	MÁX. 0,002 %	<0,002%
ACIDO TITULAVEL	MÁX. 0,0003 MEQ/G	<0,0003 MEQ/G
HALOGENIOS LIVRES	PASSA NO TESTE	PASSA NO TESTE
AGUA (H2O)	MÁX. 0,02 %	0,0

Documento emitido eletronicamente sob a responsabilidade do Departamento de Controle de Qualidade
Aprovado por Responsável Técnico: Edinilson Barros de Alexandria - CRQ IV n° 04414108

EXODO CIENTIFICA QUIMICA FINA INDUSTRIA E COMERCIO
ESTRADA MUNICIPAL MINEKO ITO, 2300 GALPAO B - PARQUE JATOBA - CEP 13175-695 - SUMARE/SP TEL. (19) 3865-8500
CNPJ: 10.399.413/0001-44. IE: 671.340.139.119.
Email: contato@exodocientifica.com.br
www.exodocientifica.com.br

**ANEXO C – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE
CONCERA SA8225 FORNECIDO PELA SUPERMIX CONCRETO S/A.**



SUPERMIX CONCRETO S/A
S/N QUADRA CSG 14, LOTE 01
BRASILIA 72035-514 Brazil

**Certificate of Analysis
Certificado de análise**

Sorocaba
Avenida Parana, 4690,
Cajuru do Sul, 18105-000,
Sorocaba - SP, Brazil

COA Number : 241082
(Número COA)
Date (Data): 16 Sep 2022

Delivery Number : 89872811 (Número de entrega)	Customer Number : 0000771848 (Número do cliente)
Lot Number : SL 09-01 SA 8225 (Número de lote)	Best Use By : 13 Mar 2023 (Validade)
Product Name : CONCERA SA 8225 (Nome do produto)	GCP Order No : 0050402383 (Número da ordem GCP)
Date of Manufacture : 13 Sep 2022 (Data de fabricação)	Package Batch Number :
Quantity (Quantidade): 3150.00 kg	Customer Order No : ANDERSON/EMAIL (Pedido do Cliente n°:)

Property (Propriedade)	Property Local (Propriedade local)	UOM (Unidade de medida)	Lower Limit (Limite inferior)	Upper Limit (Limite superior)	Result (Resultado)
Cor	Âmbar a marrom (GMT 4001)				Pass
Total Solids	Teor de sólidos (H1) (GMT 4030)	%	24.50	28.50	27.22
pH	pH à 25°C (GMT 4004)		4.00	6.00	5.16
Specific Gravity	Massa específica à 25°C (GMT 4003)	g/cm³	1.045	1.085	1.066

Approved by (Aprovado por): Igor Silva
Quality Representative (Representante da qualidade): Guilherme Pulici

This is an electronic approval. (Esta é uma aprovação eletrônica):

Guilherme Pulici

COA Product Comments: ATENÇÃO - Buscando a garantia da qualidade do produto, antes do uso, realizar devida homogeneização. CLORETOS: Este produto é considerado isento de íons cloretos de acordo com a norma ABNT NBR 11768-1:2019. HOMOGENEIDADE: A GCP recomenda garantir a homogeneidade deste produto antes de sua utilização.

REDUTOR DE AGUA TIPO 2 - RETARDADOR DE PEGA - RA2-R / MODIFICADOR DE VISCOSIDADE ANTISEGREGANTE - MV-AS

ANEXO D – FICHA TÉCNICA DO ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE CONCERA SA8225 FORNECIDO PELA SUPERMIX CONCRETO S/A.

CONCERA® SA8225

ABNT NBR 11768-1:2019 – Redutor de água tipo 2 – Retardador de Pega – RA2-R / Modificador de viscosidade antiesegregante – MV-AS

Descrição do Produto

CONCERA® SA8225 é um redutor de água e modificador de reologia de alto desempenho a base de policarboxilato, utilizado na produção de concretos com alta fluidez ("Control Flow Concrete" - CFC) em traços convencionais. CONCERA® SA8225 foi formulado para aumentar a fluidez, ao passo em que oferece ampla capacidade de trabalho sem segregação no concreto. CONCERA® SA8225 foi desenvolvido para ser robusto frente as variações diárias de materiais como agregados em geral (granulometria, teor de material pulverulento, umidade e morfologia).

Principais Benefícios

Concreto fresco:

- Possibilita obter concreto com altas fluidez sem grandes alterações no traço;
- Redução acentuada da água de amassamento;
- Facilita o adensamento e o lançamento;
- Prolonga a manutenção do abatimento ajudando evitar adições desnecessárias de água na obra. Conseqüentemente, diminui a variação e o desvio padrão dos resultados de resistência;
- Proporciona maior robustez e estabilidade do concreto fresco frente a variação de umidade dos agregados.

Concreto endurecido:

- Proporciona elevadas resistências mecânicas finais;
- Melhora a aderência e textura da superfície do concreto;
- Reduz a permeabilidade;
- Reduz retrações e fissuras de origem plástica;
- Aumenta a durabilidade.

Principais Aplicações

O aditivo CONCERA® SA8225 é recomendado para produção de concreto com alta trabalhabilidade sem segregação. O espalhamento pode variar entre 410 a 650 mm.

Dosagens Recomendadas

O intervalo de dosagem do aditivo CONCERA® SA8225 pode ser ajustado para atender diversos tipos de traços e requisitos de desempenho. As dosagens normalmente variam de 0,4 a 1,8%, com base na quantidade de ligantes totais (cimento e adições). Se as condições exigirem quantidades fora do intervalo recomendado, consulte seu representante da GCP Applied Technologies. Essas dosagens foram estimadas com base em estudos de laboratório, tais dosagens podem variar de acordo com os materiais utilizados e procedimento de mistura.

Compatibilidade

CONCERA® SA8225 é compatível com todos os demais aditivos GCP destinados ao uso em concreto, exceto produtos da linha Daracem.

QUANDO UTILIZAR COMBINAÇÕES DE ADITIVOS, ESTES DEVEM SER ADICIONADOS AO CONCRETO SEPARADAMENTE.

Embalagem

Fornecido em tambores de 200 litros, contentores de 1000 litros ou a granel. Amostras disponíveis em embalagens de 0,5, 1 e 5 litros.

Recomendações de Armazenagem

- Tambores/Contentores: Local abrigado, ventilado e seco mantendo as embalagens originais e intactas.
- Granel: Tanque plástico totalmente vedado provido de barreira de contenção de acordo com as recomendações da GCP. Recomendado processo diário de agitação por circulação ou injeção de ar.
- Recomenda-se o uso de tubulação de polietileno (PEAD) ou polipropileno (PP) no sistema de dosagem do aditivo. Não se recomenda o uso de PVC.

Especificações e Validade

Cor	Âmbar a marrom
Aspecto	Líquido
Massa Específica	1,045 – 1,085
Validade* 	6 (seis) meses a partir da data de fabricação.

*No caso de estocagem a granel, esta validade está condicionada as condições periódicas de limpeza e conservação do tanque.

Instruções de Uso e Responsabilidade Legal

A aditivo CONCERA® SA8225 deve ser adicionado sobre o concreto fresco no final do carregamento junto com a água restante do traço, não adicionar o produto sobre a mistura seca.

A superdosagem do aditivo CONCERA® SA8225 pode ocasionar retardo de pega e/ou exsudação e segregação do concreto, portanto é recomendado que o usuário atente a algumas recomendações técnicas a seguir:

- Realização de ensaios prévios de laboratório e de campo para definição da dosagem recomendada de acordo com as características do traço a ser empregado. Estes ensaios prévios deverão ocorrer sempre que houver quaisquer mudanças nas matérias primas utilizada no concreto;
- Calibração e manutenção dos equipamentos medidores de aditivos de acordo com a norma ABNT NBR 7212;
- Não utilizar o aditivo CONCERA® SA8225 em combinações com outras marcas de aditivos sem previa consulta técnica a algum representante da GCP Applied Technologies;
- Os aditivos da linha CONCERA® devem ser adicionados diretamente no concreto após a mistura dos materiais ou no final do carregamento. Nunca deve ser adicionado sobre os materiais secos;
- Os aditivos da linha CONCERA® devem ser agitados antes do uso.

O aditivo CONCERA® SA8225 poderá perder suas principais funções de desempenho caso não seja armazenado de acordo com o item "Recomendações de Armazenagem".

Qualquer utilização do aditivo CONCERA® SA8225 que não esteja contemplada nesta ficha técnica, deve ser consultada previamente por um representante da GCP Applied Technologies.

O usuário deve precaver-se de que as barreiras de contenção de armazenamento estejam de acordo com as recomendações da GCP Applied Technologies, para evitar inconvenientes com órgãos ambientais.

Instruções de Segurança

Evitar contato direto com os olhos e pele. Manuseio através do uso de EPI como luvas, óculos, máscaras e avental. Em caso de ingestão procurar ajuda médica. Para maiores informações, consulte FISPQ.

ANEXO E – FICHA TÉCNICA DA NANOSSÍLICA COLOIDAL FORNECEIDA PELA LEVASIL CB30.

Levasil CB30

Colloidal silica



Número CAS
7631-86-9

Levasil® CB30 é uma dispersão aquosa e alcalina de sílica coloidal com aproximadamente 30% de sólidos em peso. A dispersão de sílica é estabilizada com sódio e suas partículas são amorfas e transportam uma carga superficial negativa. As partículas de sílica são nanométricas, têm uma forma esférica levemente áspera e estão presentes em uma distribuição estreita de tamanho de partícula. A aparência física da dispersão é um líquido translúcido, ligeiramente mais viscoso que a água. Levasil® CB30 é produzido para distribuição mundial.

Características

Sílica	30 wt%
Densidade	1.2 g/cm ³
pH	10.5
Viscosidade	7 cP