



**EFEITO DA FUNCIONALIZAÇÃO DA NANOSSÍLICA COM  
DIFERENTES RAZÕES DE MASSA DE ADITIVO REDUTOR DE  
RETRAÇÃO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS**

**YURI SOTERO BOMFIM FRAGA**

**TESE DE DOUTORADO 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 FUNCIONALIZAÇÃO DA NANOSSÍLICA COM DIFERENTES  
RAZÕES DE MASSA DE ADITIVO REDUTOR DE RETRAÇÃO EM COMPÓSITOS  
CIMENTÍCIOS**

**YURI SOTERO BOMFIM FRAGA**

**ORIENTADOR: PROF. JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO, DSC.**

**COORIENTADOR: PROF. PAULO CESAR DE MORAIS, DSC.**

**TESE DE DOUTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL**

**BRASÍLIA/DF: AGOSTO – 2023**

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

**EFEITO DA FUNCIONALIZAÇÃO DA NANOSSÍLICA COM DIFERENTES  
RAZÕES DE MASSA DE ADITIVO REDUTOR DE RETRAÇÃO EM COMPÓSITOS  
CIMENTÍCIOS**

**YURI SOTERO BOMFIM FRAGA**

**TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA  
CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE  
DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.**

**APROVADA POR:**

---

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

---

**Prof. Paulo Cesar de Moraes, Dr. (UnB)**  
**(Coorientador)**

---

**Prof.<sup>a</sup> Valdirene Maria Silva Capuzzo, Dr.<sup>a</sup> (UnB)**  
**(Examinadora Interna I)**

---

**Prof.<sup>a</sup> Berenice Martins Toralles, Dr.<sup>a</sup> (UEL)**  
**(Examinadora Externa I)**

---

**Prof. Moisés Frías Rojas, Dr. (IETcc-CSIC/Espanha)**  
**(Examinador Externo II)**

---

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

**BRASÍLIA/DF, 02 DE AGOSTO DE 2023.**

## FICHA CATALOGRÁFICA

FRAGA, YURI SOTERO BOMFIM

Efeito da funcionalização da nanossílica com diferentes razões de massa de aditivo redutor de retração em compósitos cimentícios [Distrito Federal] 2023.

xxiii, 164p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Doutor, Estruturas e Construção Civil, 2023).

Tese de doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Cimento Portland

2. Microestrutura

3. Nanossílica funcionalizada

4. Retração autógena

I. ENC/FT/UnB

II. Título (Doutor)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FRAGA, Y. S. B. (2023). Efeito da funcionalização da nanossílica com diferentes razões de massa de aditivo redutor de retração em compósitos cimentícios, Publicação E.DM – XX/23, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 164p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Yuri Sotero Bomfim Fraga.

TÍTULO: Efeito da funcionalização da nanossílica com diferentes razões de massa de aditivo redutor de retração em compósitos cimentícios.

GRAU: Doutor

ANO: 2023

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

---

Yuri Sotero Bomfim Fraga

Avenida das Flores, S/N, Condomínio Sports Gardens da Amazônia – Bairro Floresta Sul.

CEP: 69.912-295 Rio Branco – AC – Brasil

E-mail: yurisoltero.engcivil@gmail.com

Dedico este trabalho à minha esposa Camila Alice e aos meus pais Roberto Sotero Fraga Silva e Maria Nilda Bomfim Fraga.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus por todas as graças concedidas e me possibilitar concluir mais uma etapa de minha vida pessoal e profissional.

Agradeço aos meus pais, Roberto Sotero Fraga Silva e Maria Nilda Bomfim Fraga, por tudo que fazem por mim. Sou muito grato e reconheço todos os esforços que fazem para que eu consiga conquistar meus objetivos. Essa conquista é nossa, obrigado por abrirem mão de muitas coisas para me proporcionarem chegar até aqui.

À minha esposa, Camila Alice, por todo o apoio para as minhas decisões mais importantes. Sou grato por me incentivar a cursar o mestrado e o doutorado na UnB, mesmo que a gente precisasse ficar afastado durante longos períodos.

À minha irmã, Yasmim Sotero, por ser uma referência para mim. Você me inspirou e me fez querer sempre mais.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo, que me orientou desde o mestrado e sem dúvidas foi um divisor de águas em minha vida profissional. Professor, obrigado por me transformar no profissional que sou hoje. Ainda tenho muito a evoluir, mas tenho certeza que o senhor me fez crescer como ser humano e como profissional. Me espelho muito na forma como orienta suas pesquisas e na sua vontade por construir conhecimento científico.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Paulo César de Moraes, por ser preciso nas considerações desde a concepção desta pesquisa até o amadurecimento na discussão dos resultados. O senhor é uma referência que tenho na área de nanotecnologia e quero, cada vez mais, aprender com nossas reuniões e publicações.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Valdirene Maria Silva Capuzzo, não só por dedicar parte do seu tempo para contribuir para o desenvolvimento desta pesquisa desde o seminário de doutorado, passando pelo exame de qualificação, até a defesa da tese, como também pelos conhecimentos que me passou juntamente com o professor João Henrique na orientação do mestrado e na disciplina Técnicas de Análise Microestrutural. Essa disciplina foi um diferencial para mim como pesquisador, pois me fez entender como o comportamento microestrutural influencia no

macroestrutural. A senhora é um espelho de ser humano e de pesquisadora, sempre fazendo contribuições da melhor forma para elevar o nível das pesquisas.

Agradeço ao Prof. Dr. Moisés Frías, à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Berenice Toralles e ao Prof. Dr. Cláudio Henrique de Almeida Feitosa Pereira por aceitarem o convite para participar da minha banca. Suas contribuições serão, sem dúvidas, fundamentais para os próximos passos da minha vida profissional. É muito bom possuir referências contribuindo para a melhoria de uma pesquisa tão importante e vocês estão me proporcionando isso, obrigado.

Sou grato à toda equipe do PECC, em especial aos professores Dr. Elton Bauer e Dr.<sup>a</sup> Eugênia Silva, pelos ensinamentos na área de materiais de construção. Hoje tenho orgulho de comentar com meus alunos que parte do conteúdo que ministro aprendi com grandes pesquisadores.

Aos amigos que a UnB me proporcionou e que foram fundamentais para a conclusão desta tese: Gabriel Martins, Divino Pinheiro, Jerfson Lima, Pedro Cunha, Thiago Arnaud, Iago Almeida, André Dantas, Julliana Vasconcellos, Fábio Souza, Augusto Pippi, Izabel Castro, Carla Mabel, Patrícia Milhomem e Arthur Aviz.

Aos amigos da graduação que participaram da construção do profissional que sou hoje: Ismael Marrathman, Cássio Kayque, Luiz Henrique, Walter Mota e João Victor. Sem a amizade que construímos isso seria mais difícil.

Aos amigos que me receberam tão bem na UFAC, Fernando Souza, Júlio Uszacki e Marconi Oliveira. Agradeço pelo acolhimento e parceria de sempre, cada conversa foi fundamental para minha adaptação no Acre e, conseqüentemente, para o andamento desta pesquisa.

Agradeço imensamente aos laboratórios que proporcionaram o desenvolvimento desta pesquisa, em especial o Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB), Laboratório de Geotecnia da UnB, Laboratório de Análise de Águas (LAA) da UnB, Instituto de Química (IQ) da UnB, Instituto de Química (IQ) da Unicamp, Furnas Centrais Elétricas, Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da UFG, Instituto de Física da USP e Laboratório de Materiais de Construção Civil da UFAC.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) por contribuírem com o desenvolvimento de pesquisas no PECC.

“Educar não é repetir palavras, é criar ideias, é encantar”.

(Augusto Cury)



## **RESUMO**

### **EFEITO DA FUNCIONALIZAÇÃO DA NANOSSÍLICA COM DIFERENTES RAZÕES DE MASSA DE ADITIVO REDUTOR DE RETRAÇÃO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS**

**Autor:** Yuri Sotero Bomfim Fraga

**Orientador:** Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo

**Coorientador:** Prof. Dr. Paulo Cesar de Moraes

**Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil**

**Brasília, agosto de 2023**

A nanossílica (NS) proporciona alterações na microestrutura dos compósitos cimentícios como densificação da matriz cimentícia, que contribui para o aumento do desempenho mecânico e da durabilidade desses compósitos. Apesar disso, a utilização de NS aumenta a retração autógena de materiais cimentícios. Dessa forma, esta pesquisa tem como objetivo verificar o efeito da funcionalização da NS com diferentes razões de massa de aditivo redutor de retração (ARR) em compósitos cimentícios. Foram produzidas quatro nanossílicas funcionalizadas, sendo uma com grupos amina (NSFA) e três com diferentes razões de massa de ARR/NSFA (5%, 10% e 15%), denominadas NSFARR. Essas amostras foram caracterizadas através dos ensaios de espalhamento dinâmico de luz (DLS), potencial Zeta, análise termogravimétrica (ATG), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN do  $^{29}\text{Si}$ ). Foram investigadas as propriedades de seis diferentes pastas e microconcretos, sendo uma produzida apenas com cimento Portland CP V-ARI e cinco substituindo 1% do cimento Portland por NS e pelas nanossílicas funcionalizadas supramencionadas. Foram avaliados o tempo zero, a retração autógena, o calor de hidratação, a resistência à compressão aos 2, 7 e 28 dias de hidratação, a quantidade de CH e C-S-H através das técnicas de difração de raios-X (DRX), ATG e FTIR, bem como a porosidade aos 28 dias de hidratação através do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Foi possível observar alteração na cinética de hidratação com retardo do período de indução das pastas com NSFARR em comparação com as demais pastas, o que não influenciou no desempenho mecânico nas idades iniciais. Além disso, a NSFARR mitigou a retração autógena, aumentou a reação pozolânica e promoveu aumento de resistência mecânica entre 7 e 28 dias. Foi possível concluir que o método de funcionalização utilizado foi eficiente para promover a adsorção do ARR na superfície das nanopartículas e que a razão de massa de 10% foi a que apresentou resultados mais promissores para utilização em compósitos cimentícios.

**Palavras-chave:** Cimento Portland; Microestrutura; Nanossílica Funcionalizada; Retração Autógena.

## **ABSTRACT**

### **EFFECT OF FUNCTIONALIZATION OF NANOSILICA WITH DIFFERENT DEGREES OF DENSIFICATION OF SHRINKAGE REDUCING ADDITIVE IN CEMENTITIOUS COMPOSITIES**

**Author: Yuri Sotero Bomfim Fraga**

**Advisor: João Henrique da Silva Rêgo, DSC**

**Co-advisor: Paulo Cesar de Moraes, DSC**

**Postgraduate Program in Structures and Civil Construction**

**Brasilia, august of 2023**

The nanosilica (NS) provides changes in the microstructure of cementitious composites such as densification of the cementitious matrix, which contributes to increase the mechanical strength and durability of these composites. Despite this, the use of NS increases the autogenous shrinkage of cementitious materials. Thus, this research aims to verify the effect of NS functionalization with different mass ratios of shrinkage reducing additive (SRA) in Portland cement pastes. Four functionalized nanosilicas were produced, one with amine groups (NSFA) and three with different mass ratios of SRA/NSFA (5%, 10% and 15%), called NSFarr. These samples were characterized using dynamic light scattering (DLS), Zeta potential, thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance ( $^{29}\text{Si}$  NMR). The properties of six different pastes and microconcretes were investigated, one being produced only with Portland cement CP V-ARI and five replacing 1% of Portland cement by NS or the functionalized nanosilicas. Time zero, autogenous shrinkage, heat of hydration, compressive strength at 2, 7 and 28 days of hydration, amount of CH and C-S-H through X-ray diffraction (XRD), TGA and FTIR, as well as the porosity at 28 days of hydration through the mercury intrusion porosimetry test (MIP) were analyzed. It was possible to observe changes in the hydration kinetics with a delay in the induction period of the pastes with NSFarr compared to the other pastes, which did not influence the mechanical performance at the initial ages. In addition, NSFarr mitigated the autogenous shrinkage, increased the pozzolanic reaction and promoted an increase in mechanical strength between 7 and 28 days. It was possible to conclude that the functionalization method used was efficient to promote the coupling of the SRA functional groups on the surface of the nanoparticles and that the mass ratio of 10% was the one that presented the most promising results for use in cementitious composites.

**Keywords:** Portland Cement; Microstructure; Functionalized Nanosilica; Autogenous Shrinkage.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>24</b>
1.1	Importância do Tema	24
1.2	Motivação da Pesquisa	25
1.3	Objetivos	27
1.3.1	Objetivo geral	27
1.3.2	Objetivos específicos	27
1.4	Estrutura da Tese	27
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>29</b>
2.1	Utilização da NS em Compósitos Cimentícios	29
2.2	Revisão Sistemática da Literatura sobre NS em Compósitos Cimentícios	30
2.3	Revisão Sistemática da Literatura sobre NSF	36
2.4	Síntese e Caracterização da NSF	40
2.4.1	Métodos de síntese da NSF	41
2.4.2	Caracterização da NSF	46
2.4.3	Considerações sobre a síntese e a caracterização da NSF	54
2.5	Efeito da NSF na Matriz Cimentícia	55
2.5.1	Efeito da funcionalização da NS com ARR nas pastas de cimento	60
2.5.2	Considerações sobre o efeito da NSF na matriz cimentícia	65
2.6	Efeito do Aditivo Redutor de Retração (ARR) em compósitos cimentícios	66
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>71</b>
3.1	Materiais Utilizados na Pesquisa	72
3.1.1	Cimento Portland	73
3.1.2	Nanossílica coloidal	75
3.1.3	Aditivo superplastificante	77
3.1.4	Aditivo redutor de retração	77
3.2	Produção e caracterização da NSF	78

3.3	Estudo das propriedades no estado fresco, retração autógena, resistência à compressão e microestrutura das pastas e microconcretos.....	85
3.3.1	Classificação das variáveis da pesquisa.....	85
3.3.2	Preparação das pastas e microconcretos .....	85
3.3.3	Propriedades no estado fresco e retração autógena.....	89
3.3.3.1	Tempo de pega e tempo zero .....	90
3.3.3.2	Retração autógena.....	91
3.3.3.3	Calor de hidratação .....	94
3.3.4	Resistência à compressão de pastas e microconcretos.....	97
3.3.5	Microestrutura das pastas de cimento .....	97
3.3.5.1	Paralisação da hidratação das pastas e preparação das amostras.....	97
3.3.5.2	Análise do CH e do C-S-H das pastas de cimento.....	98
3.3.5.3	Porosidade das pastas de cimento .....	99
3.3.6	Resumo dos ensaios a serem realizados.....	99
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>100</b>
4.1	Caracterização das nanossílicas funcionalizadas.....	100
4.1.1	Diâmetro hidrodinâmico e potencial Zeta.....	100
4.1.2	Termogravimetria (TG/DTG) .....	102
4.1.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	104
4.1.4	Ressonância magnética nuclear (RMN do <sup>29</sup> Si).....	105
4.1.5	Síntese sobre a caracterização das NSFarr.....	111
4.2	Propriedades no estado fresco e retração autógena dos compósitos cimentícios ....	112
4.2.1	Consistência das pastas e microconcretos.....	112
4.2.2	Calor de hidratação .....	114
4.2.3	Tempo de pega e tempo zero .....	117
4.2.4	Retração autógena.....	120
4.3	Resistência à Compressão Axial.....	121
4.3.1	Resistência à compressão das pastas.....	122

4.3.2	Resistência à compressão dos microconcretos .....	125
4.4	Microestrutura das Pastas .....	128
4.4.1	Difração de raios-X (DRX).....	128
4.4.2	Termogravimetria (TG/DTG) .....	132
4.4.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	137
4.4.4	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) .....	139
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>143</b>
5.1	Sugestões para Pesquisas Futuras.....	144
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>146</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Descritores utilizados para revisão sistemática sobre NS em compósitos cimentícios. ....	31
Figura 2.2 – Número de publicações sobre NS em compósitos cimentícios nos últimos 10 anos em diferentes bases de dados.....	32
Figura 2.3 – Trinta principais palavras-chave dos artigos sobre compósitos cimentícios com NS.....	33
Figura 2.4 – Mapa de calor das palavras-chave utilizadas em conjunto. ....	33
Figura 2.5 – Mapa de calor de pesquisas realizadas através de parcerias entre países. ....	34
Figura 2.6 – Mapa de calor dos artigos mais citados identificados pelo autor principal. ....	35
Figura 2.7 – Descritores utilizados para revisão sistemática sobre NSF.....	36
Figura 2.8 – Número de publicações sobre NSF nos últimos 10 anos em diferentes bases de dados.....	37
Figura 2.9 – Trinta principais palavras-chave dos artigos sobre NSF.....	38
Figura 2.10 – Visualização da rede das palavras-chave utilizadas em conjunto.....	38
Figura 2.11 – Rede de autores que mais publicaram sobre NSF.....	39
Figura 2.12 – Sistematização das reações de (a) hidrólise de uma oxi-ligação de um siloxano, onde x é um grupo de interesse, e x' é o grupo ligado ao -o-si, retirado na hidrólise; (b) condensação entre dois siloxanos semelhantes (Martins <i>et al.</i> , 2020). ....	41
Figura 2.13 – Imagens de MET (a) NS; (b) NSFA (adaptado de Vasconcellos, 2021). ....	49
Figura 2.14 – Espectros de FTIR de NS e NSFA com diferentes razões de massa (APTES/NS) (adaptado de Martins, 2022).....	50

Figura 2.15 – Espectros de infravermelho da NS, ARR e NSFArr (Gu <i>et al.</i> , 2017b). .....	51
Figura 2.16 – Curvas termogravimétricas da NS e das NSFA com diferentes teores de APTES em relação à massa de NS (Martins, 2022). .....	52
Figura 2.17 – Curvas termogravimétricas da NSFArr (Gu <i>et al.</i> , 2017b). .....	53
Figura 2.18 – Espectros de RMN <sup>29</sup> Si da NS e da NSF (Vasconcellos, 2021). .....	53
Figura 2.19 – Processo de funcionalização da NS: a) com saturação de APTES na primeira etapa e com saturação de ARR na segunda etapa de funcionalização; b) com saturação de APTES na primeira etapa e sem saturação de ARR na segunda etapa de funcionalização; c) sem saturação de APTES na primeira etapa e com saturação de ARR na segunda etapa; d) sem saturação de APTES na primeira etapa e sem saturação de ARR na segunda etapa (Autoria Própria, 2022). .....	61
Figura 2.20 – Efeito da funcionalização da NS com ARR no sistema cimentício (gu <i>et al.</i> , 2017b). .....	63
Figura 2.21 – Retração autógena de pastas de cimento com NS e com NS funcionalizada com ARR (NS@SRA) (Gu <i>et al.</i> , 2017b). .....	63
Figura 2.22 – Resistência à compressão de pastas de cimento com NS e com NS funcionalizada com ARR (NS@SRA) (Gu <i>et al.</i> , 2017b). .....	64
Figura 2.23 – Aspecto do polímero superabsorvente (1.000x) (Manzano <i>et al.</i> , 2021). .....	67
Figura 2.24 – Efeito do aditivo compensador de retração no concreto (Melo Neto; Cincotto; Repette, 2007). .....	67
Figura 2.25 – Ilustração da movimentação do líquido no interior de um tubo capilar (Rodrigues, 2010). .....	68
Figura 2.26 – Efeito do aditivo retração de retração em compósito cimentício (adaptado de Collepari <i>et al.</i> , 2005). .....	69
Figura 3.1 – Fluxograma da pesquisa. ....	71

Figura 3.2 – Granulometria do cimento Portland.....	74
Figura 3.3 – Difratoograma de raios-X do cimento anidro.....	75
Figura 3.4 – Microscopia eletrônica de transmissão da NS (Vasconcellos <i>et al.</i> , 2020). .....	75
Figura 3.5 – Difratoograma de raios-X da NS. ....	76
Figura 3.6 – Espectro de infravermelho do ARR.....	78
Figura 3.7 – Fluxograma do processo de funcionalização da NSFA e da NSFArr.....	79
Figura 3.8 – Equipamentos utilizados para produzir a NSFA.....	80
Figura 3.9 – Separação do sistema aquoso bifásico. ....	80
Figura 3.10 – Processo de ultrassonicação da NSFA.....	81
Figura 3.11 – Fluxograma da caracterização das nanossílicas.....	82
Figura 3.12 – Realização do ensaio de <i>mini slump</i> de Kantro. ....	86
Figura 3.13 – Verificação do espalhamento do microconcreto na mesa de consistência. ....	89
Figura 3.14 – Localização do emissor/receptor do ultrassom.....	90
Figura 3.15 – Aparato experimental para determinação do tempo zero. ....	91
Figura 3.16 – Detalhe da forma metálica (a) dimensões; (b) abertura no centro da chapa lateral (adaptado de Silva, 2022).....	92
Figura 3.17 – Aparelhagem utilizada no ensaio de retração autógena.....	93
Figura 3.18 – Representação da curva de evolução de calor durante as reações de hidratação de uma pasta de cimento Portland (Jawed <i>et al.</i> , 1998 adaptado por Manzano, 2016). ....	94
Figura 3.19 – Processo de mistura das pastas para realização do ensaio de calorimetria. ....	95
Figura 3.20 – Adição da pasta de cimento na ampola para o ensaio de calorimetria.....	95



Figura 3.21 – Lacre da ampola para o ensaio de calorimetria.....	96
Figura 3.22 – Inserção da ampola no calorímetro.....	96
Figura 4.1 – Diâmetro hidrodinâmico das nanossílicas em suspensão coloidal. ....	100
Figura 4.2 – Curvas termogravimétricas das nanossílicas. ....	103
Figura 4.3 – Espectros de FTIR do APTES, do ARR e das nanossílicas.....	104
Figura 4.4 – Espectros de RMN do <sup>29</sup> Si das amostras NS e NSFA. ....	106
Figura 4.5 – Representação esquemática da terminação da superfície da nanossílica em meio básico (pH10) com frações relacionadas aos tipos Q4, Q3, Q2, T3 e T2 (Autoria Própria, 2022).....	107
Figura 4.6 – Espectros de RMN do <sup>29</sup> Si das amostras NSFArr5, NSFArr10 e NSFArr15. ....	108
Figura 4.7 – Deconvolução dos espectros de RMN do <sup>29</sup> Si das amostras NS e NSFA. ....	109
Figura 4.8 – Deconvolução dos espectros de RMN do <sup>29</sup> Si das amostras NSFArr5, NSFArr10 e NSFArr15. ....	110
Figura 4.9 – Fluxo de calor das pastas durante as 100 primeiras horas de hidratação.....	114
Figura 4.10 – Calor acumulado das pastas durante as 140 primeiras horas de hidratação. ...	116
Figura 4.11 – Retração autógena dos microconcretos até os 14 dias de hidratação.....	120
Figura 4.12 – Resistência à compressão das pastas aos 2, 7 e 28 dias de hidratação.....	122
Figura 4.13 – Resistência à compressão dos microconcretos aos 2, 7 e 28 dias de hidratação. ....	125
Figura 4.14 – Difractogramas das pastas de cimento aos 2 dias de hidratação. ....	128
Figura 4.15 – Difractogramas das pastas de cimento aos 7 dias de hidratação. ....	130
Figura 4.16 – Difractogramas das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. ....	131

Figura 4.17 – Curva termogravimétrica das pastas de cimento aos 2 dias de hidratação. ....	132
Figura 4.18 – Curva termogravimétrica das pastas de cimento aos 7 dias de hidratação. ....	134
Figura 4.19 – Curva termogravimétrica das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. ...	135
Figura 4.20 – Espectro na região do infravermelho das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. ....	137
Figura 4.21 – Porosidade das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação: a) volume incremental intrudido com escala real na faixa de 6,1 nm até 200 nm; b) volume acumulado intrudido com escala logarítmica de 6,1 nm até 10.000 nm. ....	140

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Efeito do teor de ARR na resistência à compressão de microconcretos (Melo Neto; Cincotto; Repette, 2007). .....	70
Tabela 3.1 – Propriedades físicas, químicas e mecânicas do cimento Portland.....	73
Tabela 3.2 – Propriedades da nanossílica coloidal.....	76
Tabela 3.3 – Características do aditivo superplastificante. ....	77
Tabela 3.4 – Características do aditivo redutor de retração. ....	77
Tabela 3.5 – Proporção mássica e proporção molar (APTES:NS).....	79
Tabela 3.6 – Quantitativo de materiais para a moldagem de seis corpos de prova de pastas com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. ....	87
Tabela 3.7 – Quantitativo de materiais para a moldagem de quatro corpos de prova de microconcretos com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. ....	88
Tabela 4.1 – Diâmetro hidrodinâmico ( $d_h$ ) e potencial Zeta ( $\zeta$ ) das nanossílicas.....	101
Tabela 4.2 – Perda de massa das nanossílicas entre 350 °C e 550 °C. ....	103
Tabela 4.3 – Áreas relativas (%) associadas aos picos Q2 (-89 ppm), Q3 (-101 ppm), Q4 (-112 ppm), T2 (-59 ppm) e T3 (-67 ppm) e razão de área (Q3/Q4), resultante da deconvolução dos espectros de RMN do $^{29}\text{Si}$ . ....	111
Tabela 4.4 – Teor de aditivo superplastificante (SP), fluidez média das pastas no ensaio de mini slump e dos microconcretos no ensaio da mesa de consistência.....	113
Tabela 4.5 – Tempo de pega das pastas obtido pela agulha de Vicat. ....	117
Tabela 4.6 – Tempo zero dos microconcretos obtido pelo ensaio de propagação de pulsos ultrassônicos. ....	118

Tabela 4.7 – Análise de variância dos resultados de resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação. ....	124
Tabela 4.8 – Teste de Duncan dos resultados de resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação.....	124
Tabela 4.9 – Análise de variância dos resultados de resistência à compressão dos microconcretos aos 28 dias de hidratação. ....	126
Tabela 4.10 – Teste de Duncan dos resultados de resistência à compressão dos microconcretos aos 28 dias de hidratação.....	127
Tabela 4.11 – Quantificação do teor de CH das pastas de cimento aos 2 dias de hidratação.	133
Tabela 4.12 – Quantificação do teor de CH das pastas de cimento aos 7 dias de hidratação.	134
Tabela 4.13 – Quantificação do teor de CH das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. ....	135
Tabela 4.14 – Perda de massa relacionada com as fases hidratadas das pastas aos 28 dias de hidratação. ....	136
Tabela 4.15 – Quantificação de diferentes faixas de poros das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. ....	141

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1– Procedimentos da funcionalização da NS e principais grupos funcionais utilizados em materiais cimentícios (adaptado de Martins <i>et al.</i> , 2020).....	42
Quadro 2.2– Ensaio realizados para caracterização da NSF por autor (adaptado de Martins <i>et al.</i> , 2020). .....	46
Quadro 2.3– Principais resultados de DLS e potencial Zeta por autor (adaptado de Martins <i>et al.</i> , 2020). .....	48
Quadro 2.4– Tipos de compósitos cimentícios, relação água/cimento (a/c) ou água aglomerante (a/agl) e teor NS/NSF em diferentes pesquisas (adaptado de Fraga <i>et al.</i> , 2021).....	55
Quadro 2.5– Ensaio realizados para avaliação das propriedades das pastas de cimento com NSF em função dos autores (adaptado de Fraga <i>et al.</i> , 2021).....	56
Quadro 2.6– Síntese dos principais resultados de calorimetria de condução isotérmica de diferentes autores (adaptado de Fraga <i>et al.</i> , 2021).....	57
Quadro 2.7– Efeito da funcionalização da NS na resistência à compressão das pastas em função dos autores (adaptado de Fraga <i>et al.</i> , 2021).....	59
Quadro 3.1– Resumo da caracterização dos materiais. ....	84
Quadro 3.2– Variáveis dependentes e independentes do programa experimental. ....	85
Quadro 3.3– Nomenclatura e composição das pastas. ....	86
Quadro 3.4– Nomenclatura e composição dos microconcretos. ....	88
Quadro 3.5– Resumo dos ensaios realizados nas pastas e microconcretos.....	99

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS - N- (2-aminoetil) -3-aminopropil-trimetoxissilano

a/agl - água/aglomerante

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AFM - *Atomic Force Microscope* (microscopia de força atômica)

APTES - 3-aminopropiltriethoxissilano

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais)

ATG- Análise termogravimétrica

BDS- *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Espectroscopia dielétrica de banda larga)

CAD – Concreto de alto desempenho

CH – Hidróxido de cálcio

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

DLS – *Dynamic light scattering* (Espalhamento dinâmico de luz)

DRX- Difração de raios-X

DTG – Derivada da termogravimetria

FH – Fases hidratadas

FRX – Fluorescência de raios-X

FTIR - *Fourier Transform Infrared* (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

GO = óxido de grafeno

GS - (3-glicidoxipropil) -trimetoxissilano

ICDD – *International Centre for Diffraction Data*

MCSs – Materiais cimentícios suplementares

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NBR- Norma Brasileira

NS – Nanossílica

NSF – Nanossílica funcionalizada

NSFA – Nanossílica funcionalizada com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES)

NSFArr – Nanossílica funcionalizada com aditivo redutor de retração

PCE – Éter policarboxilato

PDDA - Cloreto De Dimetil Dialil Amônio

PIM – Porosimetria por intrusão de mercúrio

RMN – Ressonância magnética nuclear

SP –Superplastificante

ARR - *Shrinkage reducing aditive* (aditivo redutor de retração)

TEOS - tetraetoxissilano

XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy* (espectroscopia de fotoelétrons de raios-X)

# 1 INTRODUÇÃO

Nesse item são descritos a importância do tema, a motivação da pesquisa, os objetivos e a estrutura da tese.

## 1.1 Importância do Tema

O estudo de materiais cimentícios de alto desempenho visa atender a demanda da indústria da construção civil por materiais com desempenho mecânico e durabilidade elevados. Para potencializar essas propriedades, faz-se necessária a utilização de baixa relação água/aglomerante (a/agl) e a incorporação de materiais pozolânicos. Dentre esses materiais, destacam-se os materiais cimentícios suplementares (MCSs) altamente reativos como sílica ativa e metacaulim e nanomateriais como a nanossílica (NS) (Ashwini *et al.*, 2023; Fraga *et al.*, 2020; Garcia *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2021; Pinheiro *et al.*, 2023; Ribeiro *et al.*, 2022; Tourani *et al.*, 2022).

A NS destaca-se por ser um dos materiais mais promissores para aumento do desempenho mecânico e da durabilidade dos materiais cimentícios. Ela diferencia-se dos MCSs altamente reativos pela sua reação acelerada nas primeiras idades devido à sua elevada superfície específica e ao seu elevado grau de amorfismo. A utilização da NS em conjunto com o cimento Portland contribui para a formação de pontos de nucleação e para a reação pozolânica, densificando a microestrutura. Observa-se que menores teores de NS (1% a 2%) são mais eficientes do que maiores teores de sílica ativa e metacaulim (10%-20%), por exemplo, para aumento do desempenho mecânico e melhoria da microestrutura de materiais cimentícios (Andrade *et al.*, 2018; Andrade *et al.*, 2019; Fraga *et al.*, 2020; Juenger; Siddique, 2015).

Apesar de contribuir para o aumento da resistência à compressão nas idades iniciais e da durabilidade dos materiais cimentícios de alto desempenho, a alta reatividade desse nanomaterial contribui para a rápida formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) na superfície do clínquer, prejudicando sua completa hidratação e, conseqüentemente, o ganho de desempenho mecânico entre 7 e 28 dias (Althoey *et al.*, 2023; Meng *et al.*, 2019; Thomas *et al.*, 2011; Vasconcellos *et al.*, 2023). Além disso, a NS aumenta a retração autógena em sistemas cimentícios (Chen *et al.*, 2019; Gu *et al.*, 2017b). No concreto convencional a retração autógena é desprezível, enquanto em materiais cimentícios de alto desempenho é bastante expressiva



devido à baixa relação a/agl associada ao elevado consumo de cimento, que contribuem para o rápido desenvolvimento de uma rede porosa refinada dentro da pasta de cimento. Com isso, ocorre o aumento da tensão capilar, principalmente nas idades iniciais, impactando negativamente na sua resistência, durabilidade e estética (Jensen; Hansen, 2001).

Dentre as soluções mitigadoras da retração, destacam-se o aditivo redutor de retração (ARR) (Gu *et al.*, 2017b; Liu *et al.*, 2019a; Statkauskas; Grinys, 2022; Zhan; He, 2019), a cura interna realizada através de agregados leves saturados (Bentur, Igarashi e Kovler, 2001; Castro *et al.*, 2011; Cusson e Hooegeveen, 2008; Golias, Castro e Weiss, 2012; Liu, *et al.*, 2019b) e a cura interna através de polímeros superabsorventes (SAP) (Jensen e Lura, 2006; Mechtcherine *et al.*, 2014).

O ARR é um aditivo químico que possibilita a redução da tensão superficial da água nos poros capilares (Rixom e Mailvaganam, 1999). Essa redução implica na diminuição da intensidade da depressão capilar causada pela formação de água nos meniscos dos poros capilares, resultando na redução da deformação por retração.

A incorporação da NS aumenta a retração dos materiais cimentícios de alto desempenho e o ARR contribui para mitigação desse efeito. Dessa forma, o ARR pode contribuir, melhorando as propriedades de compósitos cimentícios com NS. Uma alternativa para essa utilização é adicionar o ARR na superfície da NS, processo denominado de funcionalização, na etapa de produção desse material, conforme demonstrado na pesquisa realizada por Gu *et al.* (2017b). Dessa forma, é importante investigar esse processo de forma mais profunda visando avaliar a influência do grau de funcionalização da NS com ARR nas propriedades dos compósitos cimentícios de alto desempenho.

## **1.2 Motivação da Pesquisa**

Esta tese faz parte da linha de pesquisa “Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção” do Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC/UnB) e é uma parceria entre o PECC/UnB, o Instituto de Física da Universidade de Brasília (IF/UnB) e o Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB). Nos últimos anos, o PECC/UnB tem desenvolvido pesquisas com o objetivo de investigar a influência da nanossílica nas propriedades reológicas, mecânicas e microestruturais

de materiais cimentícios de alto desempenho (Agostinho, 2017; Agostinho *et al.*, 2021; Andrade *et al.*, 2018; Andrade *et al.*, 2019; Andrade *et al.*, 2020; Cunha *et al.*, 2016; Fraga, 2019; Fraga *et al.*, 2020; Rêgo *et al.*, 2019; Silva Júnior, 2017). Além disso, são desenvolvidas no PECC/UnB pesquisas com o objetivo de mitigar a retração em materiais cimentícios de alto desempenho (Agostinho *et al.*, 2021; Cunha *et al.*, 2016; Manzano, 2016; Ordóñez, 2013; Silva Júnior, 2017; Suarez, 2015).

O PECC possui três pesquisas sobre a modificação superficial da NS com grupos funcionais para melhoria das propriedades dos materiais cimentícios. A primeira pesquisa do PECC nessa área foi de Vasconcellos (2021), que investigou a microestrutura de pastas de cimento Portland com a incorporação de nanossílica funcionalizada com grupos amina (NSFA). A pesquisa realizada por Martins (2022) avaliou o efeito de diferentes razões de massa de APTES:NS da NSFA na microestrutura das pastas de cimento Portland. A pesquisa de Paula e Rêgo (2023) investigou como pequenas razões de massa de APTES:NS da NSFA pode influenciar nas propriedades de compósitos cimentícios.

A partir da revisão bibliográfica mostrada no capítulo 2 desta tese, observou-se que o número de pesquisas com nanossílica funcionalizada (NSF) utilizada em conjunto com o cimento Portland é crescente, apesar do baixo número de artigos sobre o tema. Os artigos pesquisados mostraram que a modificação da superfície da NS com diferentes grupos funcionais melhora algumas propriedades das nanopartículas utilizadas em conjunto com o cimento Portland (Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014; Gu *et al.*, 2016; Gu *et al.*, 2018; Gu *et al.*, 2017a; Gu *et al.*, 2017b).

Dentre os estudos que investigaram o efeito da funcionalização da NS em materiais cimentícios, destaca-se que a funcionalização da NS com diferentes razões de massa aditivo superplastificante à base de policarboxilato (PCE) e de grupos amina resulta em diferentes propriedades dos materiais cimentícios (Gu *et al.*, 2018; Martins, 2022). Com relação ao processo de funcionalização da NS com ARR, foi encontrado apenas um estudo na literatura (Gu *et al.*, 2017b). Esse estudo não investigou o efeito da funcionalização da NS com diferentes razões de massa de ARR em pastas de cimento. Isso representa uma lacuna importante para a comunidade científica atualmente.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo geral**

Esta pesquisa tem como objetivo geral verificar o efeito da funcionalização da NS com diferentes razões de massa de aditivo redutor de retração (ARR) na hidratação, na retração, na resistência à compressão e na microestrutura de compósitos cimentícios.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos dessa pesquisa são:

- Produzir e caracterizar a NS funcionalizada com ARR (NSFArr) em diferentes graus de funcionalização;
- Investigar a influência de diferentes graus de funcionalização da NSFArr no tempo zero e na retração autógena de microconcretos e no calor de hidratação de pastas de cimento Portland;
- Analisar a influência de diferentes graus de funcionalização da NSFArr na resistência à compressão de pastas e microconcretos, bem como nos teores de CH e C-S-H e na porosidade de pastas de cimento Portland.

## **1.4 Estrutura da Tese**

Esta tese está estruturada em cinco capítulos: introdução, revisão bibliográfica, procedimento experimental, resultados e discussões e conclusão. Nesse primeiro capítulo introdutório estão a importância do tema, a motivação da pesquisa, os objetivos e a estrutura da tese.

No segundo capítulo é mostrada a revisão da literatura, abordando a utilização da NS em compósitos cimentícios, a revisão sistemática da literatura sobre NS em compósitos cimentícios, a revisão sistemática da literatura sobre NSF em compósitos cimentícios, os métodos de síntese e caracterização da NSF e o efeito da NSF nos materiais cimentícios.

No terceiro capítulo são expostos os procedimentos experimentais para síntese e caracterização da NSFArr, bem como a metodologia para avaliação da sua incorporação nas propriedades dos compósitos cimentícios.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados sobre as características das NSF, bem como seus efeitos nas propriedades no estado fresco e endurecido de compósitos cimentícios, avaliados através da análise do teor de aditivo superplastificante, calor de hidratação, tempo zero, retração autógena, quantidade de hidróxido de cálcio (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e resistência à compressão de pastas e microconcretos.

No quinto capítulo são mostradas as conclusões da pesquisa e sugestões para pesquisas futuras envolvendo NSF em compósitos cimentícios.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são mostradas pesquisas que utilizaram NS e NSF em compósitos cimentícios. Inicialmente foi realizada uma breve abordagem sobre utilização da NS em compósitos cimentícios, seguida por uma revisão sistemática da literatura sobre essa temática. Depois foi realizada uma revisão sistemática da literatura sobre NSF, abordando a síntese e caracterização da NSF e o efeito da NSF na matriz cimentícia.

### 2.1 Utilização da NS em Compósitos Cimentícios

A tecnologia dos compósitos cimentícios está em constante evolução. Um dos avanços tecnológicos é o desenvolvimento de materiais cimentícios de alto desempenho visando a construção de edificações com maior índice de esbeltez. Para isso, a comunidade científica tem contribuído com possíveis soluções, como a utilização de nanomateriais em compósitos cimentícios (Cai *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2023b; Nogueira *et al.*, 2018; She *et al.*, 2021; Sikora *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2023).

Um dos principais nanomateriais investigados para a produção do concreto de alto desempenho ( $f_{ck} > 50$  MPa) é a nanossílica (Franco-Luján *et al.*, 2023; Pinheiro *et al.*, 2023; Raheem; Abdulwahab; Kareem, 2021; Tourani *et al.*, 2022). Ela é um material silicoso ( $\text{SiO}_2 > 90\%$ ), em formato esférico, escala nanométrica, com elevado grau de amorfismo e alta superfície específica (Agostinho *et al.*, 2021; Fu *et al.*, 2022).

A utilização da NS em conjunto com o cimento Portland resulta na melhoria das propriedades dos compósitos cimentícios, principalmente no desempenho mecânico nas idades iniciais (Bai; Guan; Li, 2022; Liu *et al.*, 2023a; Xu *et al.*, 2023). A combinação da elevada superfície específica da NS e a atividade pozolânica mais efetiva nas idades iniciais promove uma microestrutura mais densa, que justifica o aumento da resistência e a melhoria da durabilidade dos compósitos cimentícios com NS (Hosan; Shaikh, 2022; Ňachaj; Němeček; Němeček, 2022).

Apesar do efeito benéfico mencionado, existem alguns efeitos que necessitam de mais atenção, como a elevada tendência de aglomeração das partículas de NS devido à elevada energia superficial, diminuindo o efeito potencializador do material (Fraga *et al.*, 2020; Liu *et al.*,

2023a). A retração autógena em compósitos cimentícios com nanossílica é outro desafio bastante estudado no meio científico. A deformação autógena é maior em concretos de alto desempenho (CAD) com nanossílica devido ao rápido desenvolvimento de uma rede porosa refinada dentro da pasta de cimento, que gera tensão capilar mais elevada. Como as estruturas têm uma ou mais formas de restrição, o risco de fissuração no CAD é maior, sobretudo nas idades iniciais, podendo comprometer sua resistência, durabilidade e estética (Barbhuiya *et al.*, 2020; Fu *et al.*, 2022; Kong *et al.*, 2013; Manzano, 2016).

Outro efeito deletério da utilização da NS em compósitos cimentícios é a alta reatividade desse nanomaterial, que proporciona rápida formação de C-S-H na superfície dos grãos de cimento Portland. Isso prejudica a hidratação do cimento, especialmente entre os 7 e 28 dias, minimizando seu potencial para aumento da resistência mecânica aos 28 dias de hidratação (Hou *et al.*, 2013; Madani, Bagheri e Parhizkar, 2012; Singh *et al.*, 2016).

Dessa forma, a NS contribui com a formação de pontos de nucleação para hidratação do clínquer nas idades iniciais, reduz o período de indução e acelera a formação de C-S-H. A NS reage com o hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do cimento, formando C-S-H adicional, o que contribui para densificação da microestrutura, aumento do desempenho mecânico nas idades iniciais e da durabilidade de compósitos cimentícios (Bai; Guan; Li, 2022; Potapov *et al.*, 2021). Apesar disso, sua alta reatividade aumenta a retração autógena e prejudica o desempenho mecânico em idades avançadas devido à rápida formação de C-S-H na superfície do clínquer, impedindo sua completa hidratação (Gu *et al.*, 2017a). Com isso, torna-se necessário aprofundar o estudo desse nanomaterial para otimizar sua utilização.

## **2.2 Revisão Sistemática da Literatura sobre NS em Compósitos Cimentícios**

A revisão da literatura foi realizada de forma sistematizada através do modelo da Teoria do Enfoque Meta Analítico Consolidado (TEMAC) (Mariano; Santos, 2017). Foram utilizadas as bases de dados *Web of Science*, *Scopus* e *Google Acadêmico*. Na Figura 2.1 são mostrados os descritores utilizados na pesquisa.

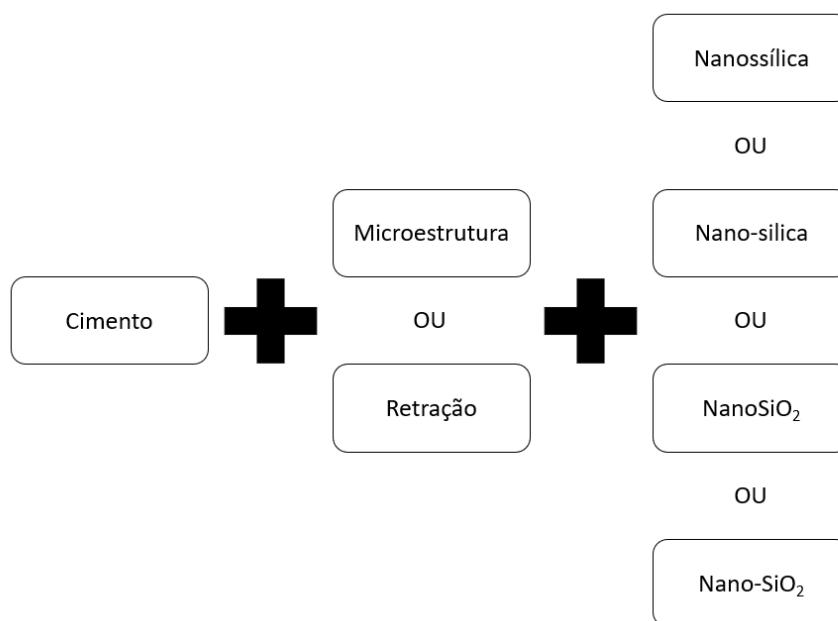


Figura 2.1 – Descritores utilizados para revisão sistemática sobre NS em compósitos cimentícios.

As bases de dados *Web of Science* e *Scopus* foram escolhidas por englobarem as principais publicações internacionais da área. A base de dados *Google Acadêmico* foi escolhida para analisar quais as principais pesquisas desenvolvidas no Brasil e publicadas em Português. Nas três bases de dados pesquisadas, o ano de publicação dos artigos foi delimitado entre 2013 e 2023, sendo a última data de coleta dos dados no dia 08/06/2023.

No período supramencionado, foram encontrados 1.138 artigos na base de dados *Web of Science* através do código de pesquisa: ((ALL=(cement)) AND ALL=((microstructure) OR (shrinkage))) AND ALL=((nanosilica) OR (nano-silica) OR (nanosio2) OR (nano-sio2)).

Na base de dados *Scopus* foram encontrados 11.759 artigos através do seguinte código de busca: cement AND (microstructure OR shrinkage) AND (nanosilica OR nano-silica OR nanosio2 OR nano-sio2).

Na base de dados do *Google Acadêmico* foram mostrados 455 arquivos a partir do seguinte código de pesquisa: “cimento” AND (“microestrutura” OR “retração”) AND (“nanossílica” OR “nano-silica” OR nanosio2 OR “nano-sio2”). Dentre os arquivos estão dissertações, teses, artigos em anais de congressos, capítulos de livro e artigos em periódicos.

Na Figura 2.2 é mostrada a evolução dessas publicações durante os anos.

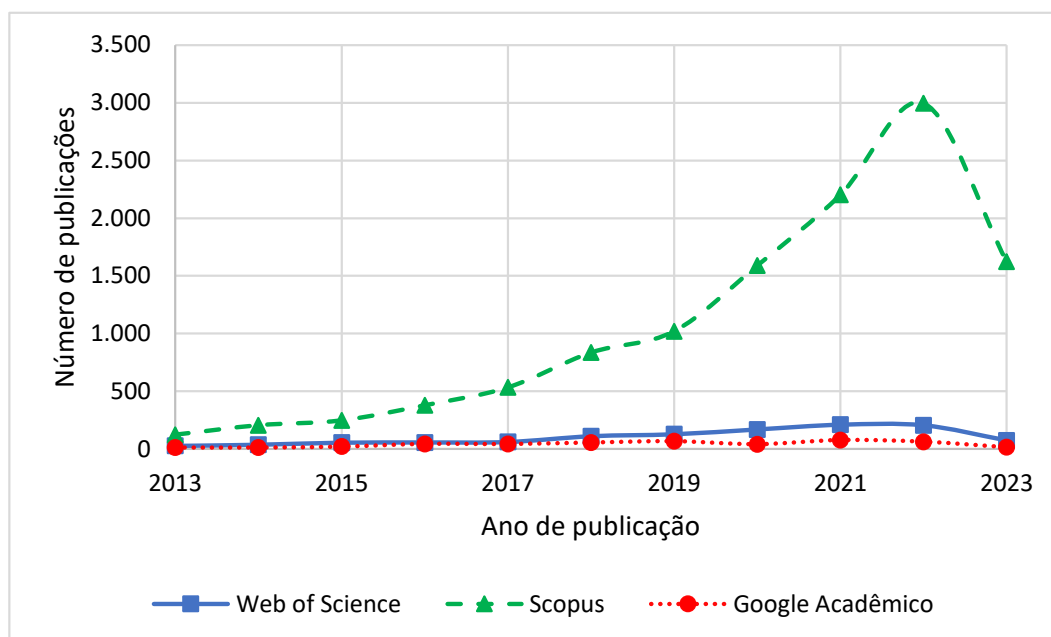


Figura 2.2 – Número de publicações sobre NS em compósitos cimentícios nos últimos 10 anos em diferentes bases de dados.

Foi verificado que em todas as bases de dados pesquisadas houve aumento no número de publicações ao longo do tempo, mostrando o crescente interesse pelo tema nos últimos anos. É possível destacar que a base de dados *Scopus* foi a que resultou no maior número de artigos, bem como foi a que mostrou maior aumento do número de artigos publicados ao longo do tempo, com média de 40% de aumento no número de publicações a cada ano. Entre 01/01/2023 e 08/06/2023 foram publicados 1.713 artigos sobre o tema, sendo 1.622 identificados na base de dados *Scopus*, 75 na *Web of Science* e 16 na base de dados *Google Acadêmico*. Essa última foi a que resultou no menor número de publicações devido à limitação dos descritores pesquisados em Português, porém ela foi importante para verificar as pesquisas publicadas no Brasil.

Ao unir as informações das três bases de dados, foi possível realizar algumas análises. Na Figura 2.3 é mostrada uma nuvem de palavras com as 30 palavras-chave que mais se repetem nos artigos selecionados.





Figura 2.3 – Trinta principais palavras-chave dos artigos sobre compósitos cimentícios com NS.

Dentre as trinta palavras-chave que mais se repetem, observou-se que algumas são utilizadas simultaneamente em diferentes pesquisas, conforme mostrado na Figura 2.4.

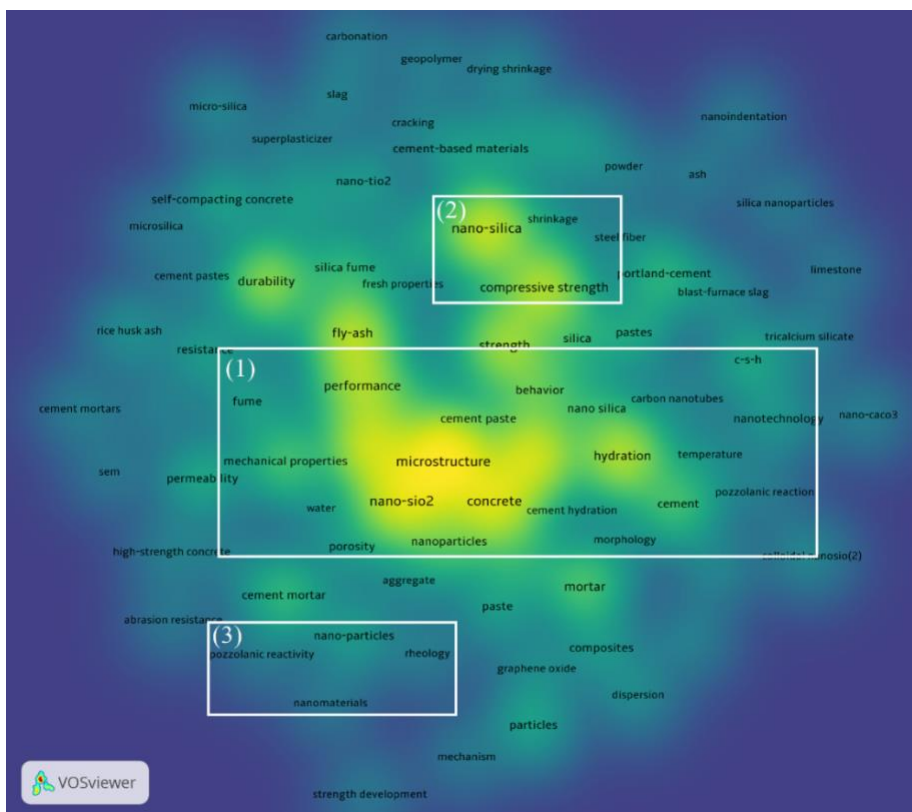


Figura 2.4 – Mapa de calor das palavras-chave utilizadas em conjunto.

A partir do mapa de calor mostrado na Figura 2.4, pode-se observar a formação de 3 grupos de interesse:

- Grupo 1: é o grupo em que as palavras são citadas mais vezes em conjunto, conforme mostrado pela cor amarela. As palavras *microstructure* (microestrutura), *nano-SiO<sub>2</sub>*, *concrete* (concreto), *performance* e *hydration* (hidratação) são as palavras que mais se repetem. Próximo a elas, aparecem as palavras *mechanical properties* (propriedades mecânicas), *porosity* (porosidade), *morphology* (morfologia), *pozzolanic reaction* (reação pozolânica) e C-S-H. Isso indica um elevado interesse nos estudos com essa temática.
- Grupo 2: é um grupo formado com cor amarela, porém em menor intensidade em relação ao grupo 1. Observa-se as palavras *nano-silica*, *compressive strength* (resistência à compressão) e *shrinkage* (retração) estão correlacionadas nos artigos pesquisados.
- Grupo 3: é um grupo com cor mais azul. Foram destacadas as palavras *pozzolanic reactivity* (reatividade pozolânica), *nano-particles* (nanopartículas) e *rheology* (reologia). Isso evidencia que há menos pesquisas nessa área, indicando que podem haver lacunas nessa área.

Na Figura 2.5 é mostrado o mapa de calor das pesquisas realizadas através de parcerias entre países.

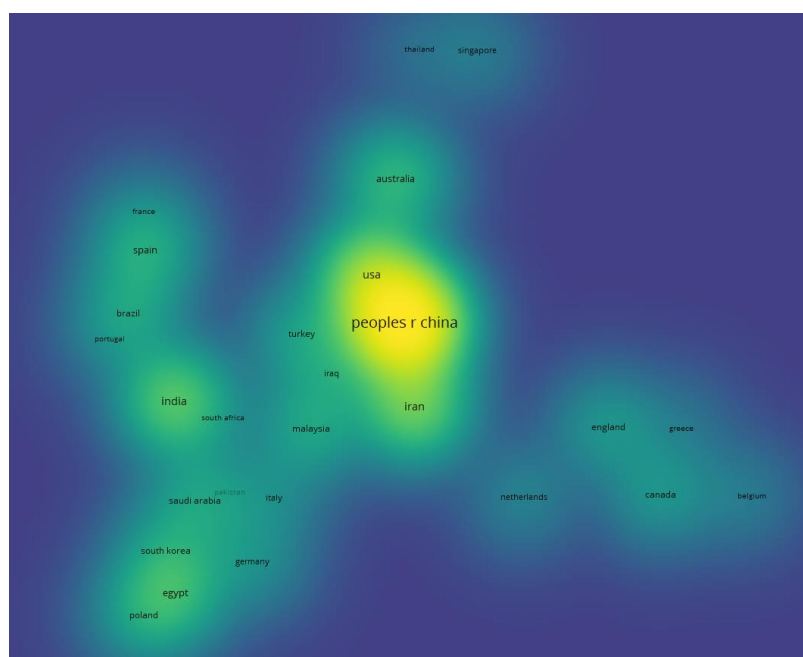


Figura 2.5 – Mapa de calor de pesquisas realizadas através de parcerias entre países.



### 2.3 Revisão Sistemática da Literatura sobre NSF

Para verificar o estado da arte sobre a funcionalização da nanossílica para aplicação em compósitos cimentícios, foi realizada uma nova revisão sistemática da literatura com base Teoria do Enfoque Meta Analítico Consolidado (TEMAC) (Mariano; Santos, 2017). Foram utilizadas as bases de dados *Web of Science*, *Scopus* e *Google Acadêmico*. Na Figura 2.7 são mostrados os descritores utilizados na pesquisa.

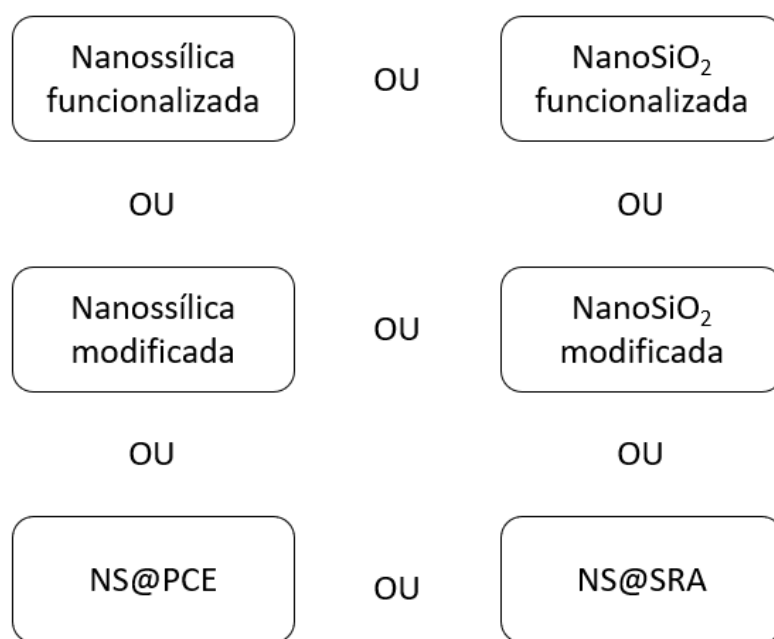


Figura 2.7 – Descritores utilizados para revisão sistemática sobre NSF.

Inicialmente, também foi utilizado o termo “cimento Portland” na pesquisa, porém esse descritor foi retirado, tendo em vista que alguns artigos sobre NSF são apenas de caracterização (Gu *et al.*, 2016; Gu *et al.*, 2017b). Os termos “NS@PCE” e “NS@SRA” foram incluídos entre os descritores após avaliar que em uma busca sem eles alguns artigos não foram identificados. O processo de busca dos artigos foi realizado até o dia 08/06/2023.

Para consulta na base de dados *Web os Science* foi utilizado o seguinte código de busca: (((((ALL=("Functionalized nanosilica")) OR ALL=("Functionalized nanoSiO2")) OR ALL=("Modified nanosilica")) OR ALL=("Modified nanoSiO2")) OR ALL=("NS@PCE")) OR ALL=("NS@SRA")). No total, foram encontrados 267 artigos, sendo 212 publicados nos últimos 10 anos.

Na base de dados *Scopus* foram encontrados 300 documentos, sendo 239 nos últimos 10 anos, com o seguinte código de busca: (TITLE-ABS-KEY("functionalized nanosilica") OR TITLE-ABS-KEY("functionalized nanoSiO2") OR TITLE-ABS-KEY("modified nanosilica") OR TITLE-ABS-KEY("modified nanoSiO2") OR TITLE-ABS-KEY("NS@PCE") OR TITLE-ABS-KEY("NS@SRA")).

Na base de dados do *Google Acadêmico* foi utilizado apenas o descritor “nanossílica funcionalizada”, tendo em vista que é um termo comumente utilizado nas pesquisas nacionais. Foram encontrados 14 arquivos, sendo uma dissertação de mestrado da Universidade Federal de Goiás (Sousa, 2017), duas teses de doutorado da Universidade de Brasília (Martins, 2022; Vasconcellos, 2021), um artigo publicado em congresso (Paula; Rêgo, 2023) e um artigo publicado em periódico (Fraga; Martins; Rêgo, 2021). Os demais documentos não fazem nenhuma abordagem direta sobre o processo de funcionalização da nanossílica.

Na Figura 2.8 é possível observar o número de publicações sobre a nanossílica funcionalizada nos últimos 10 anos.

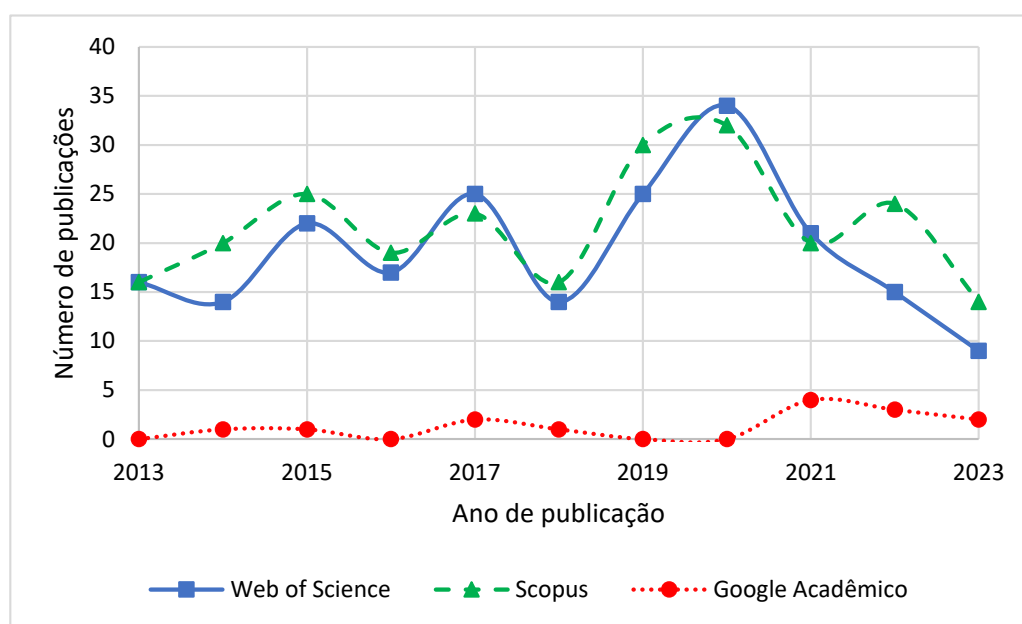


Figura 2.8 – Número de publicações sobre NSF nos últimos 10 anos em diferentes bases de dados.

Foi possível observar uma média de 42 publicações por ano, sendo 2020 o ano com o maior número de publicações. As 30 (trinta) principais palavras-chave podem ser observadas na Figura 2.9.

acid adsorption coating composite composites core-shell epoxy functionalized hybrid  
 mechanical modification modified nanocomposite  
 nanocomposites nanoparticles nanosilica oil oxide  
 poly polymer polymerization polyurethane properties rheology rubber silica  
 sol-gel strength surface thermal

Figura 2.9 – Trinta principais palavras-chave dos artigos sobre NSF.

A palavra-chave de maior destaque foi “nanossílica”, seguida por termos como “modification”, “properties”, “sílica”, “surface”, mechanical” e “nanocomposites”. Foi possível observar que algumas palavras são utilizadas em conjunto nos artigos, conforme mostrado na Figura 2.10.

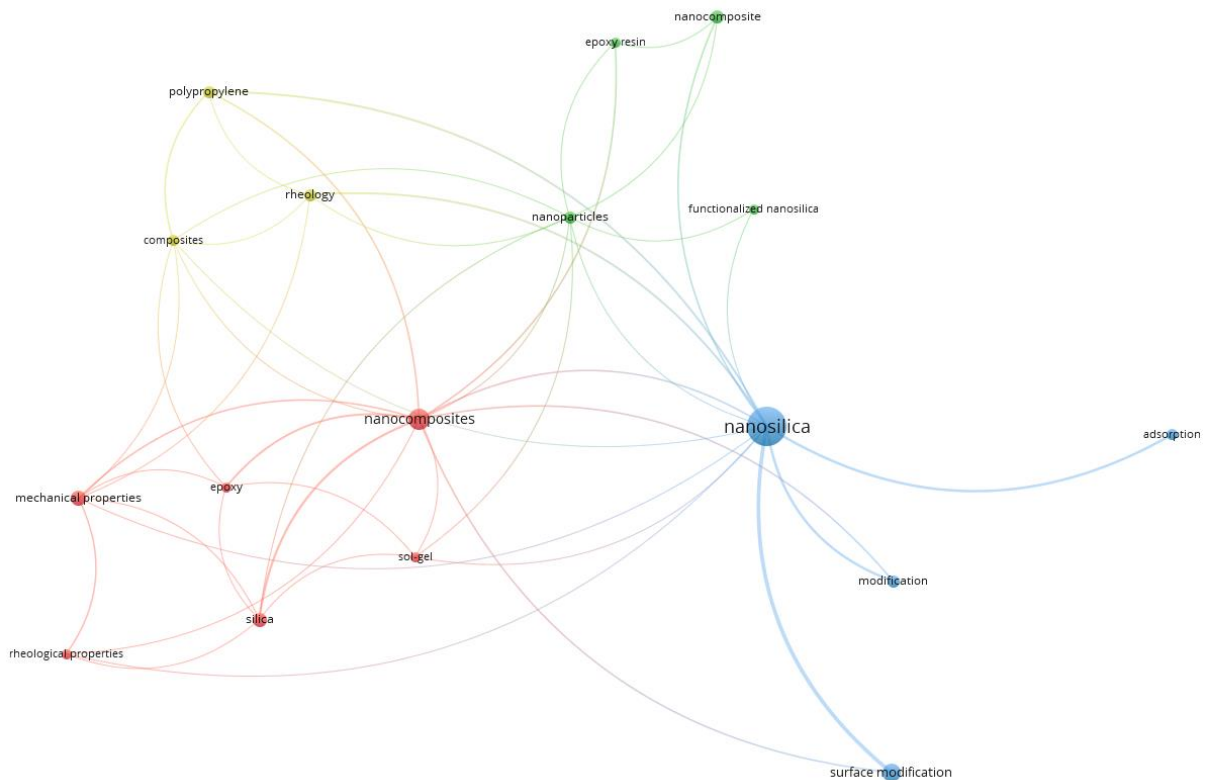


Figura 2.10 – Visualização da rede das palavras-chave utilizadas em conjunto.

Na Figura 2.10 são observados quatro grupos de palavras-chave utilizados em conjunto. O grupo de maior destaque é formado pelas palavras “nanosilica”, “surface modification”, “adsorption” e “modification”. Outra palavra-chave de destaque é “sol-gel”, que é um dos

principais processos de funcionalização que envolve as reações de hidrólise e condensação. Na Figura 2.11 é possível observar a rede de autores que mais publicaram sobre NSF.

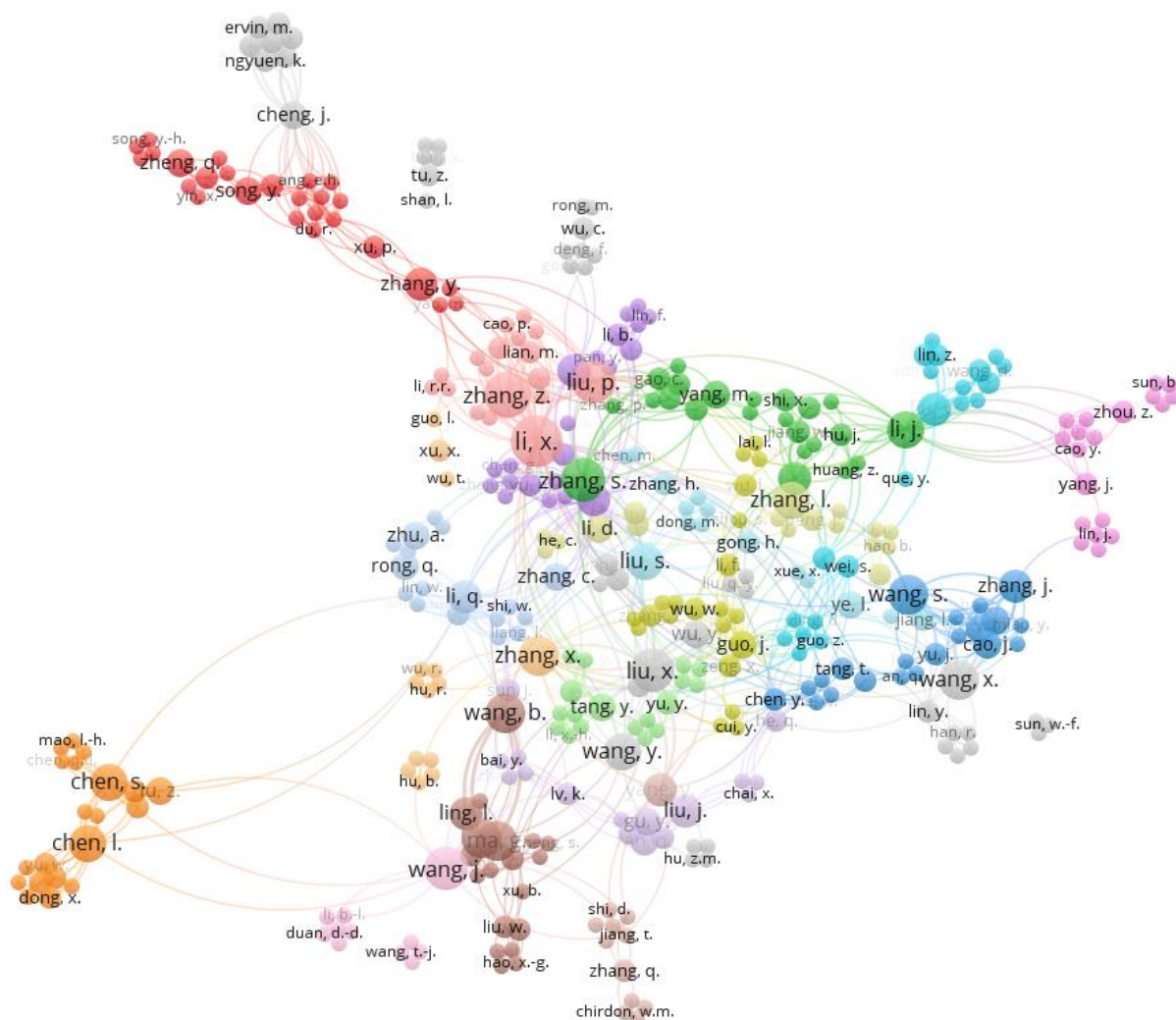


Figura 2.11 – Rede de autores que mais publicaram sobre NSF.

Foi possível observar que a funcionalização da NSF é estudada por diversas áreas, desde a área da saúde até a construção civil. Dessa forma, cada cor da Figura 2.11 ilustra um conjunto de pesquisadores que publicaram em conjunto sobre determinado tema relacionado com o processo de funcionalização da NSF, mas que não se limitam à utilização em compósitos cimentícios.

## 2.4 Síntese e Caracterização da NSF

Parte dos dados apresentados neste item foram publicados previamente pelo grupo de pesquisa “Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios” do PECC/UnB, que atua com a funcionalização da NS para aplicação em compósitos cimentícios (Martins *et al.*, 2020).

Para mitigar os efeitos negativos da NS, alguns pesquisadores investigaram modificações na superfície da NS de forma a criar adaptações de acordo com a necessidade das mais diversas áreas (Azevedo e Gleize, 2018; Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014; Feng *et al.*, 2020; Gu *et al.*, 2016, 2017b, 2018, 2020; Huang e Wang, 2017; Monasterio *et al.*, 2015; Perez *et al.*, 2015; Rong, Zhao e Wang, 2020; Singh, Srivastava e Singh, 2019).

A funcionalização da nanossílica é um processo químico que consiste em adicionar novos grupos funcionais na superfície da NS. Essa reação química substitui os grupos silanóis (OH) da superfície da nanossílica por outro grupo funcional de interesse maior. Dentre os grupos funcionais mais utilizados para funcionalização das NS estão os grupos amina ou aminosilanos, os grupos carboxilas e os grupos glicóis. O grupo amina é conhecido por possuir polaridade que o permite ser disperso em meios iônicos como pastas de cimento Portland com mais facilidade que outros grupos orgânicos, como por exemplo os grupos silanóis presentes na NS. Por isso, é uma função orgânica que está entre as mais usadas em processos de funcionalização para meio cimentício (Collodetti, 2013; Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014; Gu *et al.*, 2017b; Khalil, Saeed e Ahmad, 2007).

Outro grupo funcional estudado na literatura para meio cimentício são os grupos carboxilas, como o aditivo superplastificante à base de éter policarboxilato (PCE) (Feng *et al.*, 2020; Gu *et al.*, 2016, 2018; Liu *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2017). Os grupos carboxilas são utilizados em geral para promover melhor dispersão das nanopartículas. Os grupos funcionais de carboxilas adsorvidos na NS criam uma camada protetora comumente chamada de *shell*, que provoca um efeito repulsivo entre as nanopartículas por repulsão estérica.

Além desses agentes de funcionalização citados para meio cimentício, outras pesquisas inovadoras recentes buscaram desenvolver trabalhos com outros agentes, como por exemplo aditivos redutores de retração (ARR) (Gu *et al.*, 2017b), óxido de grafeno (GO) (Gu *et al.*, 2020) e polidialildimetilamônio (PDDA) (Huang *et al.*, 2020).



### 2.4.1 Métodos de síntese da NSF

O método de funcionalização refere-se ao procedimento químico que é realizado para a inserção dos grupos orgânicos na superfície da NS. Foram encontrados três métodos de funcionalizar a nanossílica para aplicação em materiais cimentícios: i) Métodos de Stöber e suas variações (Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014; Monasterio *et al.*, 2015; Perez *et al.*, 2015). Este método baseia-se no processo sol-gel, no qual o processo ocorre a partir de reações de hidrólise e policondensação de tetraalcóxidos de silício, numa mistura constituída por álcool, amônia e água; ii) Método “grafting to”(Gu *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2017); e iii) método de aquecimento por micro-ondas (Huang e Wang, 2017).

Na reação de funcionalização da NS, o grupo hidroxila (OH) da superfície da nanossílica atua como ponto de ancoragem (Berriozabal e Miguel, 2010; Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014; Gu *et al.*, 2016, 2017b, 2018; Li *et al.*, 2017). Pelo método utilizado por Collodetti (2013), a funcionalização da NS com siloxanos ocorre em duas fases: a hidrólise e posteriormente a condensação.

A reação de hidrólise ocorre em presença de água ou de álcool, pois é o grupo –OH que vai propiciar a reação. Por isso, eles são geralmente escolhidos como solvente para o processo. A Figura 2.12 apresenta um esquema genérico e simplificado da reação de hidrólise de um siloxano (a) que ocorre apenas nos grupos ligados ao -O-Si, e da reação de condensação (b) entre dois siloxanos semelhantes.

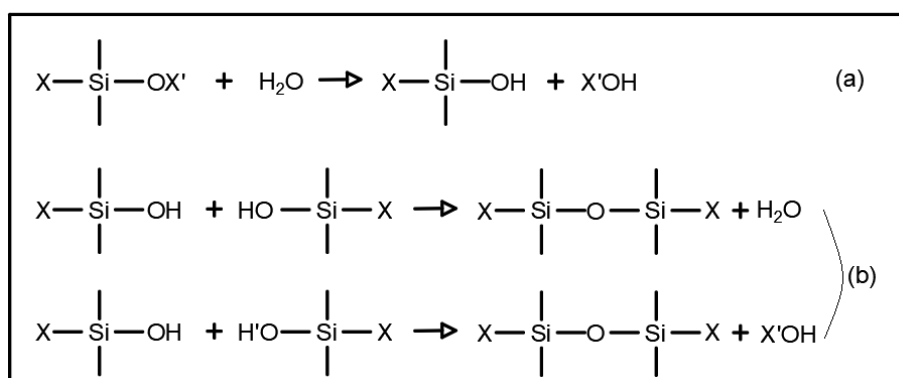


Figura 2.12 – Sistematização das reações de (a) hidrólise de uma oxi-ligação de um siloxano, onde X é um grupo de interesse, e X' é o grupo ligado ao -O-Si, retirado na hidrólise; (b) condensação entre dois siloxanos semelhantes (Martins *et al.*, 2020).

As principais metodologias de funcionalização encontradas nas literaturas foram baseadas em processos químicos envolvendo controle de agitação, temperatura e solventes. No geral, os processos encontrados na literatura apresentam grande variação nas condições de preparo da NSF. No Quadro 2.1 é apresentada uma relação dos principais agentes funcionalizadores, bem como os solventes e procedimentos de mistura utilizados em processos de funcionalização da NSF para aplicação no meio cimentício.

Quadro 2.1– Procedimentos da funcionalização da NS e principais grupos funcionais utilizados em materiais cimentícios (adaptado de Martins *et al.*, 2020).

(Continua)

Autores	NSF	Reagentes	Procedimento de Mistura
(Berriozabal e Miguel, 2010)	NSFA (Nanossílica modificada com grupo amina)	Tetraetoxissilano (TEOS), 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), 3-cianopropiltrietoxissilano, trietóxi-vinililsilano, trietoxifenilsilano, amido e hidróxido de amônio	No estágio 1 uma dispersão coloidal de nanopartículas de sílica foi preparada pela adição de TEOS (3,8 mL) a uma solução de etanol absoluto (114 mL) e hidróxido de amônia concentrado (5,7 mL). A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 24 h. No segundo estágio, 50 mL foram retirados da mistura preparada no estágio 1 (sem purificação) e o organossilano com os grupos amina, nitrila, vinil ou fenil (1 mL) foi adicionado a ela. A dispersão resultante foi agitada durante a noite à temperatura ambiente.
(Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014)	NSFA e NSF com grupos glicol.	N- (2-aminoetil) -3-aminopropil-trimetoxissilano (AAS); (3-glicidoxipropil) -trimetoxissilano (GS)	A NS foi dispersa em água e misturada por 10 min. Em seguida, o siloxano escolhido foi adicionado até atingir 2,5 vezes a massa da NS. A solução foi agitada em um frasco selado até ser usada. Isso durou pelo menos 4 horas para garantir que a maioria das reações fossem concluídas, mas não mais que 3 dias para evitar a oxidação.

Autores	NSF	Reagentes	Procedimento de Mistura
(Monasterio <i>et al.</i> , 2015)	NSFA	Etanol; tetraetoxissilano; 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES); Hidróxido de amônia	O método de síntese foi baseado no método Stöber (WERNER STÖBER, 1968): Etanol (4 L), água (83,3 mL), tetraetoxissilano (121 mL, 0,542 mol) e (3-aminopropiltriethoxissilano (13,2 mL, 0,0566 mol) foram adicionados em um recipiente de vidro de 5 L. Em seguida, hidróxido de amônia concentrado (39 mL) foi adicionado e a reação foi deixada em agitação por três dias. Após esse período, foi obtida uma dispersão coloidal branca. O sólido foi separado do solvente por centrifugação e decantação. O sólido foi lavado três vezes com etanol para remover quaisquer reagentes, sendo centrifugado até decantar para coletá-lo. O sólido branco obtido foi seco ao ar.
(Gu <i>et al.</i> , 2016)	NS@PCE (Nanossílica funcionalizada com aditivo superplastificante policarboxilato)	Na(OH); PCE	Colocou-se 300g NS coloidal sob agitação magnética em um balão à 30°C por 20 min, depois o balão foi aquecido a 60°C sob uma atmosfera de nitrogênio, "X" gramas (essa quantidade foi variada) de solução de PCE a 30% em peso e uma certa quantidade de solução de NaOH a 2% em peso foram adicionados gota a gota para reagir durante o período de 60 min. Finalmente, a mistura foi agitada por mais 60 minutos, mantendo a temperatura a 60°C. A dispersão resultante foi purificada pelo método de diálise para remover o copolímero de PCE livre e não reagido em solução aquosa.
(Gu <i>et al.</i> , 2017a)	NS@PCE	Na(OH); PCE	Semelhante ao de Gu <i>et al.</i> (2016): a NS@PCE foi sintetizada a partir de superplastificante de policarboxilato (PCE) silanizado e NS coloidal pelo método de "grafting to".

Autores	NSF	Reagentes	Procedimento de Mistura
(Gu <i>et al.</i> , 2017b)	NS@ARR	Tolueno; APTES e Aditivo redutor de retração (ARR)	O procedimento foi dividido em dois passos. No primeiro, a NS coloidal e o 3-aminopropiltrióxissilano (APTES) foram dispersos em tolueno. A suspensão obtida foi agitada a 95 °C por 16 h após evacuar o ar com N <sub>2</sub> por 20 min. O produto resultante foi ultrasonificado com tolueno, precipitado por centrifugação e seco sob vácuo à temperatura ambiente durante 1 dia. O segundo passo foi a funcionalização do material resultante com ARR por força eletrostática em solução aquosa.
(Huang e Wang, 2017)	NS@PCE	G-metacriloxipropil trimetoxi-silano (KH570).	Irradiação de micro-ondas: o PCE contendo grupos Si-OH foi quimicamente enxertado na superfície da NS, sofrendo uma reação de condensação entre o agente de acoplamento de silano (g-metacriloxipropil trimetoxi-silano, KH570) e a NS sob condição alcalina.
(Sun <i>et al.</i> , 2017).	NS@PCE	CaO, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na(OH), CaNO <sub>3</sub> e PCE.	A amostra foi preparada por agitação contínua usando um agitador magnético. Além disso, foi realizado o controle de pH 11,6±1. Após o período de agitação, a suspensão de nanopartículas foi liofilizada em um liofilizador por 48 horas. Em seguida foi adicionada a água deionizada a fim de remover os reagentes restantes e liofilizadas novamente.
(Gu <i>et al.</i> , 2020)	NS@GO (Nanossílica funcionalizado com óxido de grafeno)	Grafeno; ácido sulfúrico; Permanganato de potássio; nitrato de sódio; peróxido de hidrogênio, hidróxido de amônia, etanol, tetraetoxissilano (TEOS) e APTES	Foram adicionados NS coloidal e APTES em 150 mL de etanol sob ultrassom e agitação constante. A suspensão obtida foi colocada em um balão, depois agitada constantemente a 50°C por 12 h após evacuar o ar. O produto foi lavado com álcool e água várias vezes, precipitado por centrifugação e seco sob vácuo à temperatura ambiente durante 1 dia. Por fim, a funcionalização da NS com óxido de grafeno (GO) por força eletrostática foi realizada em solução aquosa.
(Huang <i>et al.</i> , 2020)	NS@PDDA (Nanossílica funcionalizada com Cloreto De Dimetil Dialil Amônio)	Cloreto De Dimetil Dialil Amônio;	Mistura via solução aquosa com atração eletrostática entre a NS e o PDDA.

<b>Autores</b>	<b>NSF</b>	<b>Reagentes</b>	<b>Procedimento de Mistura</b>
(Rong, Zhao e Wang, 2020)	NSFA	KH550 (APTES ou 3-Aminopropiltrióxissilano); etanol e ácido clorídrico.	A NS em suspensão com etanol foi ultrassonicada por 15 minutos. Em seguida, adicionou-se o agente de acoplamento de silano (APTES) com temperatura e agitação constante. Após a reação, a suspensão foi filtrada várias vezes por um filtro e lavada com álcool. O material sólido foi seco em uma câmara de secagem a temperatura constante a vácuo a 50 °C por 3 dias.
(Feng <i>et al.</i> , 2020)	NS@PCE	PCE; Isopreniloxi polietileno glicol (TPEG); Trietóxi vinilsilano (VTEO); Ácido acrílico (AA), ácido tioglicólico (MPA), Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) e Vitamina C (Vc).	Baseado no procedimento proposto por Gu <i>et al.</i> (2016).
(Liu <i>et al.</i> , 2020)	NS@PCE	PCE; Trietóxi vinilsilano (VTEO), Ácido acrílico (AA), Ácido tioglicólico (MPA), Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), vitamina C (Vc) e isopreniloxi polietilenoglicol	O processo foi realizado em duas etapas: síntese do modificador PCE através da polimerização por radicais livres e enxerto do modificador PCE na superfície do nano-SiO <sub>2</sub> através de uma reação de condensação por desidratação.
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2020)	NSFA	3-Aminopropiltrióxissilano (APTES) e diclorometano.	O método de silanização da superfície da nanopartícula foi por hidrólise/condensação do APTES em meio reagente funcionalizante básico. Um sistema de reação bifásico foi empregado para evitar a coagulação da nanossférica coloidal e para controlar a taxa de hidrólise/condensação do reagente de funcionalização.
(Fang <i>et al.</i> , 2021)	NS-TA	Ácido tânico.	O processo de funcionalização foi realizado misturando a NS coloidal com o ácido tânico por 5 min.
(vasconcellos, 2021)	NSFA	3-Aminopropiltrióxissilano (APTES) e diclorometano.	Mesmo método descrito por Vasconcellos <i>et al.</i> (2020).
(Martins, 2022)	NSFA	3-Aminopropiltrióxissilano (APTES) e diclorometano.	Mesmo método descrito por Vasconcellos <i>et al.</i> (2020).
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2023)	NSFA	3-Aminopropiltrióxissilano (APTES) e diclorometano.	Mesmo método descrito por Vasconcellos <i>et al.</i> (2020).

Através do Quadro 2.1, observa-se que os principais parâmetros de reação para funcionalização da nanossférica são tipo e teor do reagente de funcionalização (em geral grupos amina, glicol ou carboxila), tipo e quantidade de solvente (em geral, um álcool), tempo e temperatura de reação,

modo de agitação (em geral agitação magnética) e tipo de catalisador (ácido, básico ou organometálico). Nas literaturas científicas pesquisadas, esses parâmetros foram bastante variados e escolhidos de acordo com o produto final desejado.

#### 2.4.2 Caracterização da NSF

O Quadro 2.2 apresenta os principais ensaios utilizados para caracterização das nanopartículas funcionalizadas.

Quadro 2.2– Ensaio realizados para caracterização da NSF por autor (adaptado de Martins *et al.*, 2020).

(Continua)

Autores	Potencial Zeta	Estabilidade em solução saturada de Ca(OH) <sub>2</sub>	DL <sub>S</sub> <sup>1</sup>	FTIR <sup>2</sup>	MET <sup>3</sup>	MEV <sup>4</sup>	DRX <sup>5</sup>	ATG <sup>6</sup>	BDS <sup>7</sup>	RMN <sup>8</sup>	AFM <sup>9</sup>
(Berriozabal e Miguel, 2010)	X		X							X	X
(Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014)			X					X			
(Monasterio <i>et al.</i> , 2015)					X			X	X		
(Gu <i>et al.</i> , 2016)			X	X				X			
(Gu <i>et al.</i> , 2017a)			X					X			
(Gu <i>et al.</i> , 2017b)	X		X	X				X			
(Huang e Wang, 2017)	X	X		X	X						
(Gu <i>et al.</i> , 2020)				X		X	X				
(Huang <i>et al.</i> , 2020)			X	X				X			
(Rong, Zhao e Wang, 2020)				X				X			

(Conclusão)

Autores	Potencial Zeta	Estabilidade em solução saturada de Ca(OH) <sub>2</sub>	DLS <sup>1</sup>	FTIR <sup>2</sup>	MET <sup>3</sup>	MEV <sup>4</sup>	DRX <sup>5</sup>	ATG <sup>6</sup>	BDS <sup>7</sup>	RMN <sup>8</sup>	AFM <sup>9</sup>
(Feng <i>et al.</i> , 2020)			X	X	X			X			
(Liu <i>et al.</i> , 2020)			X								
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2020)			X	X	X			X		X	
(Fang <i>et al.</i> , 2021)					X						
(Vasconcellos, 2021)	X		X	X	X		X	X		X	
(Martins, 2022)	X		X	X			X	X		X	
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2023)	X										

<sup>1</sup>DLS: *Dynamic Light Scattering* (Espalhamento dinâmico de luz);  
<sup>2</sup>FTIR: *Fourier Transform Infrared* (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier);  
<sup>3</sup>MET: Microscopia eletrônica de transmissão;  
<sup>4</sup>MEV: Microscopia eletrônica de varredura;  
<sup>5</sup>DRX: Difração de raios-X;  
<sup>6</sup>ATG: Análise termogravimétrica;  
<sup>7</sup>BDS: *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Espectroscopia dielétrica de banda larga);  
<sup>8</sup>RMN: Ressonância Magnética Nuclear;  
<sup>9</sup>AFM: *Atomic Force Microscope* (microscopia de força atômica).

De forma geral, os autores utilizaram os ensaios de caracterização da NSF para confirmar e quantificar a funcionalização das nanopartículas. Entre os ensaios mais utilizados destacam-se o espalhamento dinâmico de luz (DLS), a espectroscopia no infravermelho (FTIR) e as análises termogravimétricas (TG e DTG).

O espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi utilizado para determinar o diâmetro hidrodinâmico das partículas de NS e NSF e verificar se houve aumento do tamanho das partículas com a funcionalização (Berriozabal; De Miguel, 2010; Collodetti; Gleize; Monteiro, 2014; Feng *et al.*, 2020; Gu *et al.*, 2017b; Huang *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2020; Martins, 2022; Sun *et al.*, 2017; Vasconcellos, 2021).

O potencial Zeta foi outra técnica utilizada pelos autores para caracterização da NSF (Berriozabal; De Miguel, 2010; Gu *et al.*, 2017b; Huang; Wang, 2017; Martins, 2022; Vasconcellos, 2021; Vasconcellos *et al.*, 2023). Através dessa técnica, é possível verificar a repulsão entre as nanopartículas. No Quadro 2.3 é apresentado um resumo dos principais autores e resultados abordados com as técnicas de DLS e potencial Zeta.

Quadro 2.3– Principais resultados de DLS e potencial Zeta por autor (adaptado de Martins *et al.*, 2020).

<b>Autores</b>	<b>Resultados de DLS</b>	<b>Resultados de potencial Zeta</b>
(Berriozabal e Miguel, 2010)	O diâmetro das partículas funcionalizadas ficou na faixa entre 58 a 81 nm. A única amostra que ficou fora dessa faixa foi uma NSFAs que apresentou 254 nm de diâmetro.	Todas as NSF tiveram potencial Zeta variando entre -32,7 mV e 48,2 mV, com exceção da NSF com grupo amina que foi -2,49 mV.
(Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014)	A distribuição do tamanho das NSF com AAS e GS resultaram em um leve deslocamento nas curvas de volume acumulado em relação à NS.	-
(Gu <i>et al.</i> , 2016)	O raio hidrodinâmico médio das partículas de NS foi de 18 nm. Após o enxerto de PCE na superfície da NS, os raios hidrodinâmicos médios foram de 20 nm, 24 nm e 29 nm nas amostras de NS@PCE.	-
(Gu <i>et al.</i> , 2017a)	O diâmetro hidrodinâmico D <sub>50</sub> das NS@PCE avaliadas no artigo ficou entre 38,64 nm e 53,48 nm, sendo que o D <sub>50</sub> da NS foi de 33,84 nm.	-
(Gu <i>et al.</i> , 2017b)	A NSF@ARR resultou em tamanho médio de 24 nm e a NS de 19 nm.	O ensaio foi realizado em função da concentração do íon Ca <sup>2+</sup> . Na dosagem 0 do íon Ca <sup>2+</sup> , a NS@ARR apresentou potencial de +12,5 mV e estabilizou o potencial com +20 mV na concentração de 0,7% do íon Ca <sup>2+</sup> . A NS no teor 0 de Ca <sup>2+</sup> apresentou potencial próximo a -20 mV e estabilizou com 1,1% de Ca <sup>2+</sup> com +5 mV.
(Huang e Wang, 2017)	-	O potencial zeta das partículas funcionalizadas foi de -46,6 mV e -49,6 mV.
(Huang <i>et al.</i> , 2020)	Os autores caracterizaram o raio hidrodinâmico da NS através do DLS em torno de 15 nm.	-
(Feng <i>et al.</i> , 2020)	A distribuição do tamanho de partículas de NS@PCE foi entre 20 nm e 32,85 nm e a NS foi 13,90 nm (aproximadamente metade do valor da NS@PCE).	-
(Liu <i>et al.</i> , 2020)	A NS@PCE apresentou diâmetro de 176,45 nm e a NS apresentou diâmetro de 7.994,62 nm. O autor atribui o elevado tamanho da NS à aglomeração das partículas de NS.	-
(Vasconcellos, 2021)	A NSFAs apresentou aumento de 42% do diâmetro hidrodinâmico em relação à NS.	O potencial zeta da NS foi -23,7mV, enquanto da NSF foi +14,6 mV
(Martins, 2022)	Quanto maior o teor de APTES funcionalizando a NSFAs, maior o tamanho das partículas.	Quanto maior o teor de APTES, mais próximo de zero o valor do potencial zeta, sendo -33,1 mV para a NS, -29,4 mV para a NSFAs4, -18,5 mV para a NSFAs6 e -18,7 para a NSFAs8.
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2023)	-	Mesmo resultado de Vasconcellos (2021).

Pelas técnicas de visualização microscópica, destacou-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Essa técnica forneceu informações sobre a forma e tamanho aproximado das nanopartículas sintetizadas. Foram verificados os tamanhos das partículas de nanossílica funcionalizada com grupos amina (NSFA) e não funcionalizada (NS) (Berriozabal e Miguel,



2010). Outros autores, de forma semelhante, utilizaram o MET para avaliar a morfologia das nanopartículas funcionalizadas (Feng *et al.*, 2020; Huang e Wang, 2017; Monasterio *et al.*, 2015). Além do MET, outra técnica de microscopia utilizada foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Gu *et al.*, 2020).

Na Figura 2.13 é possível observar que as imagens de MET são utilizadas para verificar o tamanho das partículas de NS ou NSF. Apesar disso, o procedimento utilizado para realização do ensaio consiste na secagem do material para posterior dispersão, o que pode influenciar nos resultados observados (Vasconcellos, 2021).

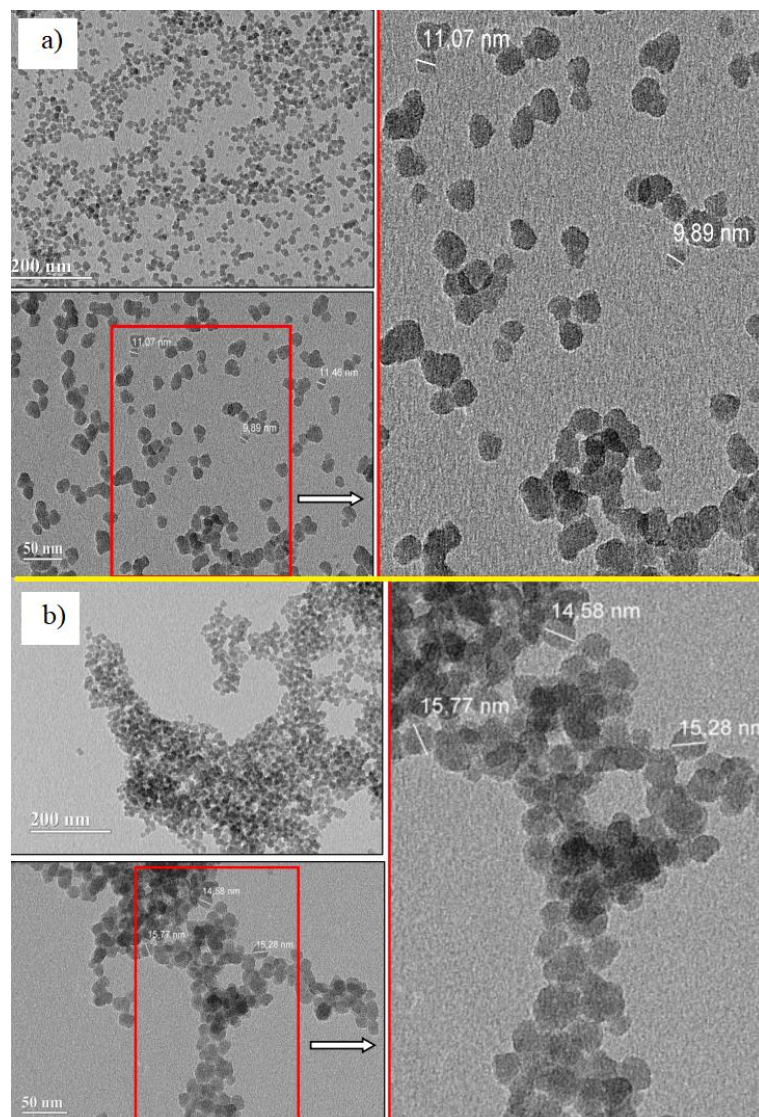


Figura 2.13 – Imagens de MET (a) NS; (b) NSF (adaptado de Vasconcellos, 2021).

Dentre as técnicas de espectroscopia, a técnica utilizada pela maioria dos autores foi a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica objetivou identificar um composto ou investigar a composição das amostras através das vibrações específicas que cada tipo de ligação apresenta. No caso da NSF, as ligações em destaque são dos grupos silicosos. O FTIR foi utilizado para identificar as bandas correspondentes a inserção de APTES no processo de funcionalização (Martins, 2022). Na Figura 2.14, é possível observar alguns espectros de NSFA com diferentes razões de massa de APTES (APTES/NS).

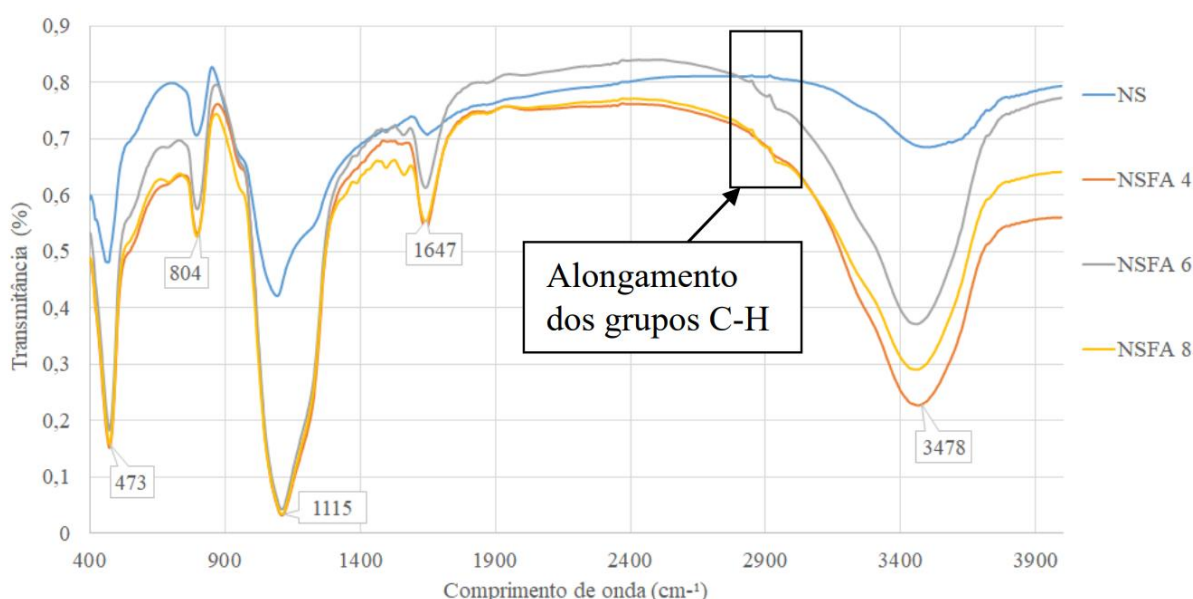


Figura 2.14 – Espectros de FTIR de NS e NSFA com diferentes razões de massa (APTES/NS) (adaptado de Martins, 2022).

Observa-se 3 bandas principais: as bandas de absorção a  $3.420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.636\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de NS e NSFA. O valor da banda em  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração simétrica de estiramento do Si-O-Si e a vibração de flexão ocorre perto de  $476\text{ cm}^{-1}$ . A banda de absorção em  $1.636\text{ cm}^{-1}$  corresponde à flexão de O-H e a banda de absorção em  $3.420\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento de O-H (Rong, Zhao e Wang, 2020). Na Figura 2.15 são mostrados os espectros de infravermelho da NS, do ARR e da NSFarr.

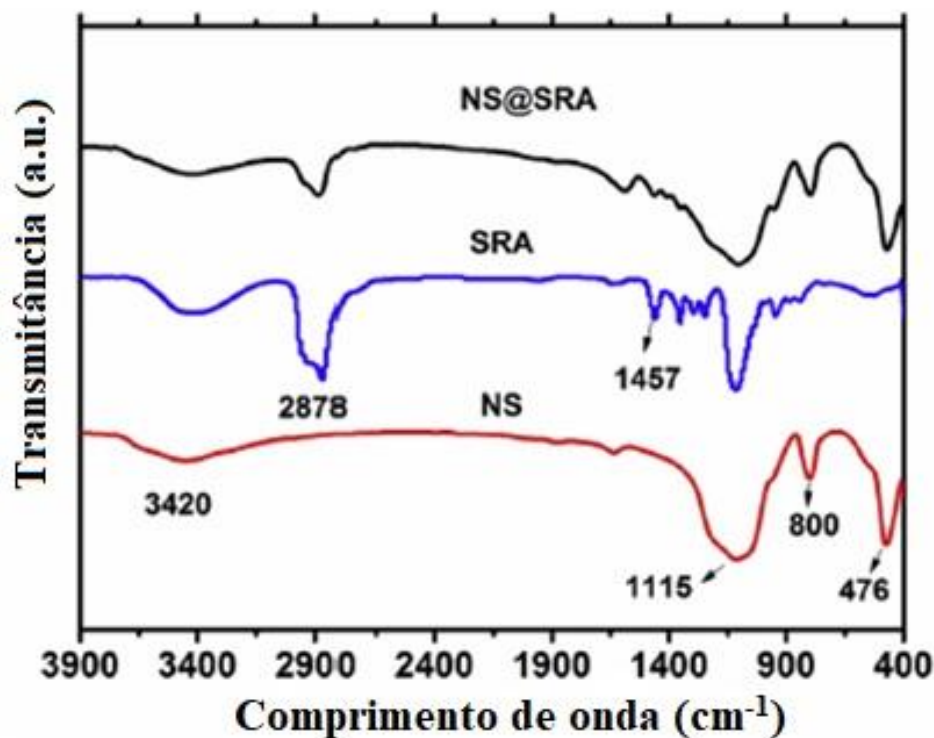


Figura 2.15 – Espectros de infravermelho da NS, ARR e NSFarr (Gu *et al.*, 2017b).

Observa-se que o aditivo redutor de retração possui duas bandas com comprimento de onda em  $2.878\text{ cm}^{-1}$  e  $1.457\text{ cm}^{-1}$  que são incorporadas à NSFarr em comparação com a NS. Essas bandas correspondem à vibração de alongamento de C-H e CH<sub>3</sub> do ARR, indicando que as moléculas de ARR foram funcionalizadas na superfície da NSFarr (Gu *et al.*, 2017b).

Outra caracterização importante encontrada nos trabalhos pesquisados são as análises térmicas, que foram realizadas pela maioria dos autores, conforme pode ser observado no Quadro 2.2. Os autores verificaram as alterações de massa das amostras em função do aumento da temperatura. As análises termogravimétricas foram utilizadas, por exemplo, para estimar a quantidade de PDDA que foi funcionalizado na superfície da NSF (Huang *et al.*, 2020). A Figura 2.16 apresenta as análises térmicas de amostras de NSF com diferentes razões de APTES/NS (4/60 ml, 6/60 ml e 8/60 ml).

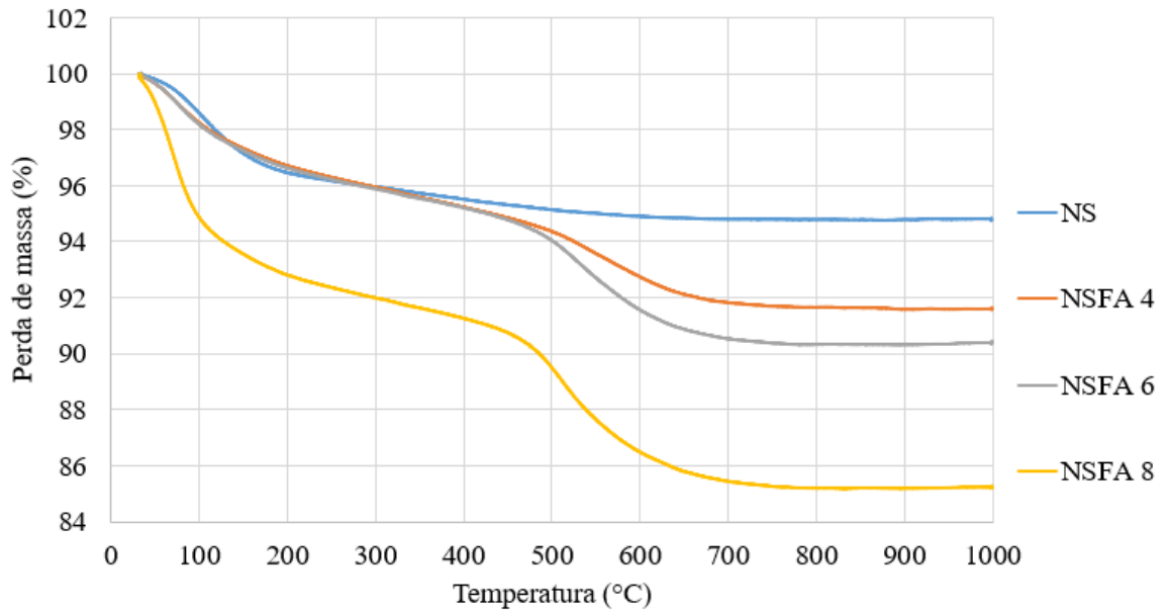


Figura 2.16 – Curvas termogravimétricas da NS e das NSFA com diferentes teores de APTES em relação à massa de NS (Martins, 2022).

Na temperatura de aproximadamente 450°C verifica-se a decomposição do grupo amina incorporado à NSFA. Feng *et al.*, (2020) utilizaram a perda massa identificada no ensaio termogravimétrico para determinar o teor de PCE adsorvido à NSF, como pode ser observado na Eq. (1), na qual  $m_1$  é a massa ao iniciar o processo de decomposição do grupo funcional e  $m_2$  é a massa após a decomposição.

$$\text{Percentual de enxerto} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\% \quad \text{Eq. (1)}$$

Através da Eq. (1), é possível determinar a quantidade de material adsorvido à superfície da NSF e, com isso, verificar o grau de funcionalização das amostras.

Na Figura 2.17 são mostradas as curvas termogravimétricas da NS e da NSF<sub>Arr</sub>. É observado que o comportamento da NS e da NSF<sub>Arr</sub> é diferente em função do aumento da temperatura. Entre 350°C e 550°C é observada grande redução da massa de NSF<sub>Arr</sub>, que corresponde à oxidação e pirólise do ARR na superfície da NSFA (Gu *et al.*, 2017b). Isso comprova a funcionalização da NS com o ARR e, através da Eq. (1) é possível determinar se o ARR funcionalizado na superfície da NSFA.

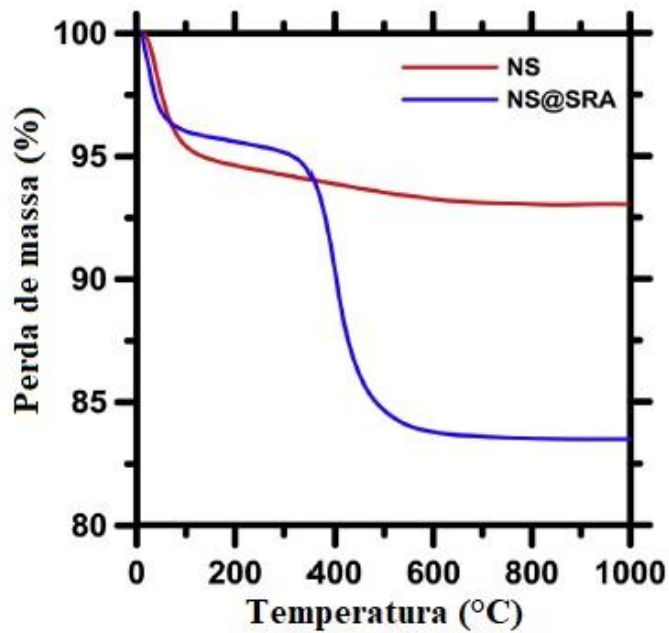


Figura 2.17 – Curvas termogravimétricas da NSFarr (Gu *et al.*, 2017b).

Uma análise pouco utilizada para caracterização da NSF, porém muito importante, é a ressonância magnética nuclear (RMN). Vasconcellos (2021) realizou a caracterização da NSFA através da técnica de RMN do  $^{29}\text{Si}$ , como pode ser observado na Figura 2.18.

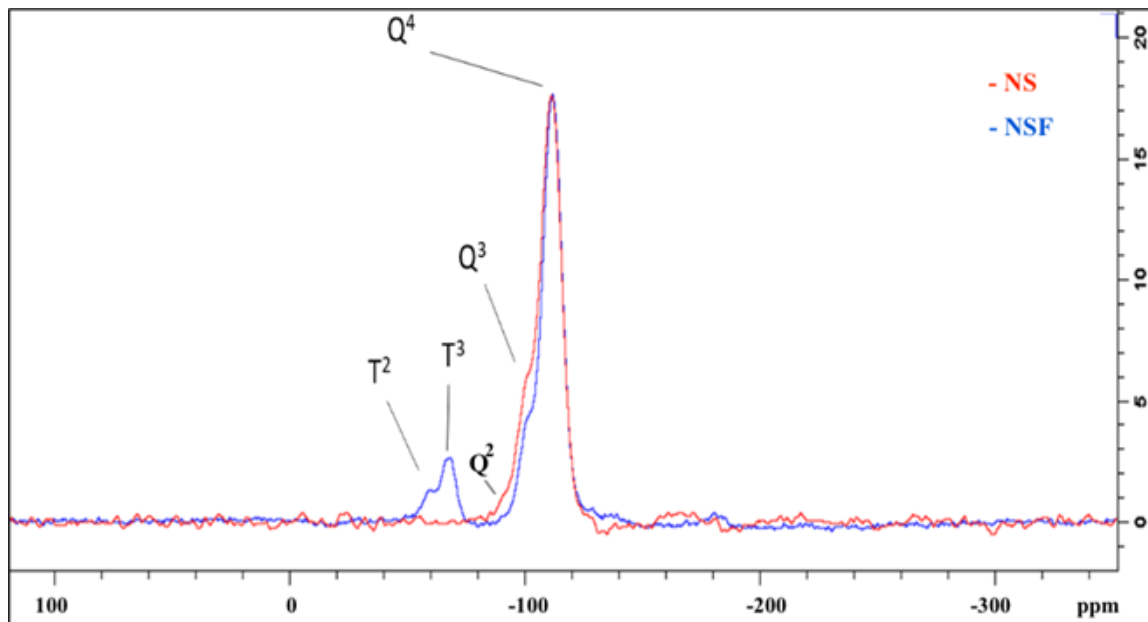


Figura 2.18 – Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  da NS e da NSF (Vasconcellos, 2021).

Através da Figura 2.18, é possível observar que a NS apresentou dois picos. Um desses picos está relacionado com as ligações dos átomos de silício do tipo  $\text{Q}^3$  ( $\text{SiO}_3(\text{OH})$ ), na região

próxima a -101 ppm. O outro pico é do tipo Q<sup>4</sup> e corresponde a quatro ligações siloxano (SiO<sub>4</sub>), na região próxima a -112 ppm. Ao comparar a NSFA com a NS, observa-se a formação de dois novos picos, além dos supracitados. Esses picos são do tipo T<sup>2</sup>, com aproximadamente -59 ppm, com ligações SiO<sub>2</sub>(OH)R e do tipo T<sup>3</sup> na região próxima a -67 ppm, correspondendo a ligações do tipo SiO<sub>3</sub>R (Monredon, 2004; Nassar *et al.*, 2002).

É possível evidenciar que o processo de funcionalização da NSFA resultou no surgimento de espécies de silício T. Esse comportamento pode ser justificado pela mudança na ligação SiO para Si-C, que transforma o silício Q em silício T, causando deslocamento de aproximadamente 45 ppm. Com isso, pode-se concluir que a funcionalização da NS com grupos amina foi realizada, assim como também observado na literatura (Thomé *et al.*, 2019; Vasconcellos, 2021).

### **2.4.3 Considerações sobre a síntese e a caracterização da NSF**

Os estudos sobre nanossílica funcionalizada (NSF) ainda se encontram em caráter inicial e os processos de síntese diferem de autor para autor e até mesmo de amostra para amostra. Os métodos de síntese de NSF foram bem variados, mas houve uma predominância por processos químicos baseados principalmente pela metodologia de Stöber.

Sobre os métodos de caracterização, observou-se uma tendência de utilização de métodos térmicos e de espalhamento dinâmico da luz (DLS e potencial Zeta). Ensaio mais aprofundados como o FTIR e RMN também trouxeram caracterizações relevantes para os artigos com as identificações de ligações químicas para confirmação da funcionalização.

A maior parte dos trabalhos analisados tiveram como intuito a melhoria da dispersão das NS em meio cimentício. Destacaram-se nesse quesito os trabalhos com grupos funcionais PCE e amina. Os grupos aminas tiveram destaque importante nas pesquisas por serem utilizados como ponte para enxertos de um segundo grupo funcional, como o ARR.

Trabalhos singulares com novos grupos funcionais também foram encontrados (grafeno e PDDA) e apontam que as pesquisas com NSF ainda estão no início e que há uma grande variedade de materiais e grupos químicos com possibilidade para funcionalizar nanopartículas.

## 2.5 Efeito da NSF na Matriz Cimentícia

Parte dos dados apresentados neste item foram publicados pelo grupo de pesquisa “Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios” do PECC/UnB, que atua em pesquisas sobre a funcionalização da NSF e seu efeito em compósitos cimentícios (Fraga *et al.*, 2021).

O efeito da NSF na matriz cimentícia depende de diversos fatores como o agente funcionalizador, o teor do material funcionalizado e a razão de massa. No Quadro 2.4 observa-se o tipo de compósito cimentício, a relação água/cimento e o teor de NSF.

Quadro 2.4– Tipos de compósitos cimentícios, relação água/cimento (a/c) ou água aglomerante (a/agl) e teor NS/NSF em diferentes pesquisas (adaptado de Fraga *et al.*, 2021).

<b>Autores</b>	<b>Tipo de compósito cimentício</b>	<b>Teor de água (a/agl ou a/c)</b>	<b>Teor de NS/NSF</b>
(Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014)	Pasta	0,3 (a/agl)	0,1% e 0,5% de NS ou NSF com AAS e GS.
(Monasterio <i>et al.</i> , 2015)	Mistura de C <sub>3</sub> S puro, Nanopartículas e água destilada	281,6 - água em excesso (a/C <sub>3</sub> S)	2,5 gramas de C <sub>3</sub> S para 700g de água destilada com e sem nanopartículas
(Gu <i>et al.</i> , 2017a)	Pasta	0,4 (a/agl)	0%, 0,3%, 1%, 2% e 3% de NS ou NS@PCE
(Gu <i>et al.</i> , 2017b)	Pasta	0,3 (a/c)	2% de NS ou NS@ARR
(Huang e Wang, 2017)	Pasta	0,35 (a/c)	0,6% de NS ou NS@PCE
(Sun <i>et al.</i> , 2017).	Pasta	0,50 (a/agl)	0,3% e 0,6% de NS@PCE
(Gu <i>et al.</i> , 2020)	Pasta	0,4 (a/agl)	1,55% de NS@GO; 1,5% de NS; 1,5% de NS com 0,05% de GO; e 0,05% de GO
(Huang <i>et al.</i> , 2020)	Pasta	0,35 (a/agl)	0,3%, 1% e 3% de NS ou NS@PDDA
(Rong, Zhao e Wang, 2020)	Pasta	0,2 (a/agl)	0,3%, 0,5% e 1,0% de NS (referência) ou de NSFA
(Feng <i>et al.</i> , 2020)	Pasta	0,5 (a/c)	0,5%, 1,0% e 1,5% de NS (referência) ou de Nano@PCE
(Liu <i>et al.</i> , 2020)	Pasta	0,5 (a/c)	1,5% de NS ou Nano@PCE
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2020)	Pasta	0,4 (a/agl)	0,3; 0,9 e 2,7 de NS ou NSFA
(Fang <i>et al.</i> , 2021)	Pasta e microconcreto	0,61 (a/c)	1; 2; 3; 4; 5 e 6% de NSFTA
(Vasconcellos, 2021)	Pasta	0,40 (a/c)	0,3%, 0,9% e 2,7% de NS ou NSFA
(Martins, 2022)	Pasta e microconcreto	0,35 (a/c)	1% de NS, NSFA4, NSFA6 ou NSF8
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2023)	Pasta	0,40 (a/c)	0,9% de NS ou NSFA

Legenda:  
AAS = N- (2-aminoetil) -3-aminopropil-trimetoxissilano;  
GS = (3-glicidoxipropil) -trimetoxissilano;  
PCE = éter policarboxilato;  
ARR = aditivo redutor de retração;  
GO = óxido de grafeno;  
PDDA = Cloreto De Dimetil Dialil Amônio;  
NSFA = nanossílica funcionalizada com grupos amina;  
NSFTA = nanossílica funcionalizada com ácido tânico.

A partir do Quadro 2.4, observa-se que as pesquisas foram realizadas em pastas de cimento Portland com baixas relações água/cimento ou água/aglomerante (em geral até 0,50). Além disso, em geral os teores de nanossílica utilizados nos estudos variaram de 0,3% até 3%, com grande parte dos estudos entre 1% e 2%.

Como os diferentes agentes funcionalizadores são utilizados para melhorar determinada propriedade dos compósitos estudados, diferentes técnicas foram utilizadas pelos autores para avaliar o efeito da funcionalização da NSF nas pastas de cimento, como pode ser observado no Quadro 2.5.

Quadro 2.5– Ensaio realizados para avaliação das propriedades das pastas de cimento com NSF em função dos autores (adaptado de *fraga et al., 2021*).

Autores	Calorimetria de condução isotérmica	Resistência à compressão	MEV <sup>1</sup>	MET <sup>2</sup>	FTIR <sup>3</sup>	DRX <sup>4</sup>	ATG <sup>5</sup>	PIM <sup>6</sup>	RMN <sup>7</sup>	XPS <sup>8</sup>	Retração autógena	Microscopia XN-1	Teste de fluidez	Resistência à flexão	Nanoindentação
(Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014)	X											X			
(Monasterio <i>et al.</i> , 2015)					X	X	X		X	X					
(Gu <i>et al.</i> , 2017a)	X	X	X			X									
(Gu <i>et al.</i> , 2017b)		X									X				
(Huang e Wang, 2017)													X		
(Sun <i>et al.</i> , 2017).	X	X			X	X	X	X							
(Gu <i>et al.</i> , 2020)		X	X											X	
(Huang <i>et al.</i> , 2020)	X														
(Rong, Zhao e Wang, 2020)	X	X	X			X									
(Feng <i>et al.</i> , 2020)	X		X				X	X							
(Liu <i>et al.</i> , 2020)	X		X			X	X	X							X
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2020)	X	X		X				X							
(Fang <i>et al.</i> , 2021)	X	X				X	X	X					X		X
(Vasconcellos, 2021)	X	X	X		X	X	X	X					X		
(Martins, 2022)	X	X			X	X	X	X			X		X		
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2023)	X	X			X	X	X	X					X		

<sup>1</sup>MEV: Microscopia eletrônica de varredura;  
<sup>2</sup>MET: Microscopia eletrônica de transmissão;  
<sup>3</sup>FTIR: *Fourier Transform Infrared* (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier);  
<sup>4</sup>DRX: Difração de raios-X;  
<sup>5</sup>ATG: Análise termogravimétrica;  
<sup>6</sup>PIM: Porosimetria por intrusão de mercúrio;  
<sup>7</sup>RMN: Ressonância Magnética Nuclear;  
<sup>8</sup>XPS: *X-ray photoelectron spectroscopy* (espectroscopia de fotoelétrons de raios-X).



Dentre os ensaios realizados para avaliar as propriedades das pastas de cimento com NSF, observa-se que o ensaio mais realizado foi o de calorimetria de condução isotérmica. No Quadro 2.6 é mostrada uma síntese dos resultados desse ensaio.

Quadro 2.6– Síntese dos principais resultados de calorimetria de condução isotérmica de diferentes autores (adaptado de FRAGA *et al.*, 2021).

(Continua)

<b>Autores</b>	<b>Principais comentários</b>
(Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014)	Os autores observaram que a NSF mostrou uma mudança significativa no período inativo de pastas de cimento Portland para os dois tipos de siloxano usados. O tempo de hidratação das partículas de cimento, que afeta o tempo de aplicação do concreto feito com esta pasta, foi aumentado em mais de 15 h para adição de 0,1% e em torno de 30 h para pastas com 0,5% de NSF com AAS em comparação com a NS.
(Gu <i>et al.</i> , 2017a)	A taxa de hidratação das amostras NS@PCE provocou um deslocamento ascendente das curvas de calorimetria. Em uma amostra esse impacto foi mais leve, ficando semelhante à NS de referência.
(Sun <i>et al.</i> , 2017).	O desenvolvimento do calor de hidratação das amostras contendo a NS@PCE foi mais intenso e não houve alteração no tempo de hidratação. A única diferença observada foi que o pico de depleção do sulfato foi maior que o pico de hidratação dos silicatos para amostras com NS@PCE.
(Huang <i>et al.</i> , 2020)	Na pasta de cimento com 0,3% de NS@PDDA foi observado um retardo do pico de hidratação de 9,4h para 9,8h. Quando a dosagem da NS@PDDA aumentou de 0,3% para 1%, a NS@PDDA acelerou a hidratação do cimento em vez de retardá-la. No entanto, o efeito da NS@PDDA na aceleração da hidratação do cimento não aumentou significativamente quando o teor foi aumentado para 3%.
(Rong, Zhao e Wang, 2020)	Os autores investigaram 5 amostras e obtiveram curvas de calor de hidratação relativamente próximas. O período de aceleração da hidratação das amostras sem NS foi de cerca de 15 a 20 h, e o valor máximo de pico foi atingido em cerca de 32 h. A adição de NS e NSFAs aumentou a taxa de liberação de calor e reduziu o tempo para atingir o valor máximo. O calor acumulado liberado pela adição de NSFAs também foi maior que o de NS aos 3 dias de hidratação.
(Feng <i>et al.</i> , 2020)	Os autores relataram um aumento no fluxo de calor das amostras de pastas de cimento com NS@PCE. Esse aumento foi mais acentuado na amostra com 1,1% de NS@PCE. Observou-se também que houve um retardo do pico de hidratação de 2,5 h em relação aos picos silicatos e de sulfatos.
(Liu <i>et al.</i> , 2020)	A amostra com NS@PCE resultou no aumento do fluxo de calor em dois picos de referência (o pico da hidratação dos silicatos e o pico de depleção de sulfato). Em termos de tempo, a amostra de NS@PCE obteve retardo da hidratação em relação à NS não modificada, porém obteve aceleração em relação à pasta de referência (sem NS).

Autores	Principais comentários
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2020)	As pastas de cimento com NSFA tiveram seus picos de calor deslocados para a direita no gráfico de calor de hidratação x tempo, ou seja, houve retardo no pico máximo de calor para a amostra contendo 2,7% de NSFA para 60 horas, enquanto para a amostra referência foi de aproximadamente 10 horas. Quanto maior foi o teor de NSFA, maior foi o deslocamento do pico para a direita.
(Fang <i>et al.</i> , 2021)	A funcionalização da NS com ácido tânico resultou no retardo das reações de hidratação das pastas. O teor de 1% de ácido tânico resultou em 2 horas de retardo, 3% em 15 horas de retardo e 5% em 25 horas de retardo.
(Vasconcellos, 2021)	Houve aumento do período de indução proporcional ao percentual de NSF utilizado, cerca de 7 horas, 18 horas e 45 horas para as pastas com teores de substituição 0,3%, 0,9% e 2,7%, respectivamente, comparados à pasta de referência.
(Martins, 2022)	Foi observada extensão do período de indução de 12 horas para NSFA 4 e de cerca de 30 horas para NSFA 6 e NSFA 8 em comparação com a utilização da NS.
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2023)	Houve aumento de cerca de 12 horas no período de indução da pasta com 0,9NSFA em comparação da pasta contendo 0,9NS.
Legenda: AAS = N- (2-aminoetil) -3-aminopropil-trimetoxisilano; PCE = éter policarboxilato; PDDA = Cloreto De Dimetil Dialil Amônio; NSFA = nanossílica funcionalizada com grupos amina.	

O calor de hidratação das pastas de cimento é alterado com a incorporação de NSF tanto quando comparado com uma pasta referência contendo apenas cimento ou com uma pasta contendo NS. Observou-se que a NSFA não segue um padrão bem definido quanto ao fluxo de calor. Na pesquisa realizada por Rong, Zhao e Wang (2020) foi observado aumento do calor acumulado e aceleração das reações de hidratação das pastas com NSFA em comparação com a pasta com NS, o que foi justificado pela maior dispensabilidade da NSFA. Por outro lado, a pesquisa de Feng *et al.* (2020) constatou retardo para as pastas com NSFA alcançarem o valor máximo de calor gerado, porém o calor máximo foi maior da pasta com NSFA em comparação com a pasta com NS. Martins (2022) e Vasconcellos *et al.* (2023) observaram tanto retardo das reações de hidratação como também redução do calor acumulado com a NSFA em comparação com a NS. Essas diferenças podem ser devido às quantidades e aos tipos de reagentes utilizados.

O segundo ensaio mais realizado nas pastas com NSF foi o de resistência à compressão. No Quadro 2.7 é mostrado um resumo dos resultados desse ensaio nas pesquisas.

Quadro 2.7– Efeito da funcionalização da NS na resistência à compressão das pastas em função dos autores (adaptado de Fraga *et al.*, 2021).

(Continua)

<b>Autores</b>	<b>Idades</b>	<b>Principais comentários</b>
(Gu <i>et al.</i> , 2017a)	12 horas, 1, 2 e 3 dias	As amostras com NS e NS@PCE resultaram em resistência à compressão superior à amostra de referência a partir de 1 dia de hidratação. Os autores destacaram que a amostra de NS@PCE foi a que obteve maior resistência à compressão. Esse resultado foi atribuído à maior dispersão desse nanomaterial na matriz de pastas de cimento. Os autores também atribuíram esse aumento à produção de C-S-H com quantidade e qualidades diferentes.
(Gu <i>et al.</i> , 2017b)	2, 7, 14 e 28 dias	A incorporação de NS@ARR melhorou a resistência à compressão da pasta de cimento nas idades iniciais em relação à referência (sem adição). No entanto, quando comparado com a amostra referência contendo nanossílica (sem funcionalização), seu efeito acelerador de ganho de resistência é um pouco mais lento até 7 dias. Os autores justificaram esse comportamento pelo fato das partículas NSF estarem cobertas com ARR. Esse “efeito protetor” da camada de ARR torna os núcleos de NS menos disponíveis como locais de nucleação para a formação de C-S-H, bem como para reagir com CH na solução de poros, portanto o ganho de resistência é relativamente mais lento. Após 7 dias, a pasta com NS@ARR resultou em resistência cada vez maior do que a pasta com NS ao longo do tempo. Esse efeito foi atribuído a dois aspectos principais: melhoria da dispersão das nanopartículas e o efeito protetor se desfaz pela alteração da carga elétrica ao longo da hidratação.
(Sun <i>et al.</i> , 2017).	12 horas, 1 e 3 dias	A resistência à compressão das pastas com 0,3% e 0,6% de NSF@PCE foi superior à pasta referência.
(Gu <i>et al.</i> , 2020)	3 e 28 dias	Em geral, a incorporação de nanopartículas melhorou a resistência à compressão nas idades de cura inicial e posterior. Os autores atribuíram esse comportamento aos efeitos de nucleação e refinamento da microestrutura. A resistência à compressão das pastas de cimento contendo NS@GO foi 28,2% maior que a da amostra de referência (pasta sem adição de NS).
(Rong, Zhao e Wang, 2020)	3, 7 e 28 dias	A NSFA dispersa pode acelerar a hidratação do cimento e preencher os vazios internos da pasta. Aos 7 dias de hidratação, a resistência à compressão da amostra referência (somente com cimento Portland) foi 62,2 MPa, e a resistência das amostras com NS não modificada e modificada a 0,5% foi de 65,3 MPa e 69,0 MPa, que aumentaram 5% e 11%, respectivamente.
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2020)	2, 7 e 28 dias	As amostras de NSFA resultaram em resistências inferiores às amostras referências até os 3 dias de hidratação devido ao retardo da hidratação provocado pela NSFA. No entanto, o melhor resultado de resistência à compressão aos 28 dias foi da amostra contendo 0,9% de NSFA.
(Fang <i>et al.</i> , 2021)	3, 7 e 28 dias	Nas idades iniciais a resistência dos compósitos com NSFTA foi inferior à dos compósitos com NS. Apesar disso, aos 28 dias a resistência dos compósitos com NSFTA foi superior, mesmo ocorrendo retardo nas reações de hidratação, indicando melhoria do grau de hidratação dos grãos de cimento.
(Vasconcellos, 2021)	1, 3, 7 e 28 dias	Com 1 dia de hidratação, quanto maior o teor de NS, maior o desempenho mecânico e quanto maior o teor de NSFA, menor o desempenho mecânico. Aos 28 dias de hidratação, o teor que proporcionou maior desempenho mecânico foi 0,9% de NSFA, com aumento de 5,61% em relação à pasta referência.

Autores	Idades	Principais comentários
(Martins, 2022)	2, 7 e 28 dias	Com 2 dias de hidratação, quanto maior o teor de funcionalização da NSFAs, menor foi o desempenho mecânico em relação à pasta com NS. Apesar disso, aos 28 dias de hidratação as 3 pastas com NSFAs apresentaram desempenho mecânico semelhantes entre si e maiores que da pasta com NS, sendo esta última igual à pasta referência.
(Vasconcellos <i>et al.</i> , 2023)	1, 3, 7 e 28 dias	Com 1 dia de hidratação a pasta com NS apresentou maior desempenho mecânico que a referência e a pasta com NSFAs resultou em menor desempenho mecânico que a referência. Aos 28 dias, não houve diferença significativa no desempenho mecânico entre as 3 pastas avaliadas.
Legenda: PCE = éter policarboxilato; ARR = aditivo redutor de retração; GO = óxido de grafeno; NSFAs = nanossílica funcionalizada com grupos amina; NSFAs = nanossílica funcionalizada com ácido tânico.		

O desempenho mecânico foi avaliado entre 12 horas e 28 dias de hidratação. Para todos os agentes funcionalizadores de NSF investigados (aditivo superplastificante à base de policarboxilato – PCE, aditivo redutor de retração – ARR, óxido de grafeno – GO, grupos amina), foi observado aumento no desempenho mecânico das pastas a partir dos 7 dias de hidratação. A funcionalização da NSFAs, com grupos amina, resultou no aumento da resistência à compressão aos 7 dias de hidratação na pesquisa realizada por Rong, Zhao e Wang (2020), enquanto na pesquisa realizada por Vasconcellos *et al.* (2020) esse aumento no desempenho mecânico somente foi observado aos 28 dias de hidratação. Isso pode ser atribuído à maior quantidade de grupos amina adsorvidos à superfície da NSFAs na pesquisa de Vasconcellos *et al.* (2020), que contribuiu para o retardo das reações de hidratação.

### 2.5.1 Efeito da funcionalização da NS com ARR nas pastas de cimento

O processo de funcionalização consiste em uma reação química que substitui os grupos silanóis (OH) da superfície da NS por outros grupos funcionais de maior interesse como éter policarboxilato, aditivo redutor de retração, grupos amina, óxido de grafeno. Esse é um processo que pode ser direto como no caso do 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) ou um processo realizado em duas etapas como é o caso do ARR. Para o ARR ser funcionalizado na superfície da NS, faz-se necessário realizar um procedimento em duas etapas, pois o ARR não é funcionalizado diretamente na superfície da NS. Dessa forma, na primeira etapa o ARR deve ser funcionalizado com APTES (NSFAs) e, posteriormente, a NSFAs é funcionalizada com o ARR por força eletrostática em solução aquosa. Como o ARR possui muitos grupos carboxila,

ele é carregado negativamente e pode ser atraído para a superfície da NSFa que é carregada positivamente (Gu *et al.*, 2017b). Na Figura 2.19 é possível observar as duas etapas do processo de funcionalização da NSFarr em diferentes situações.

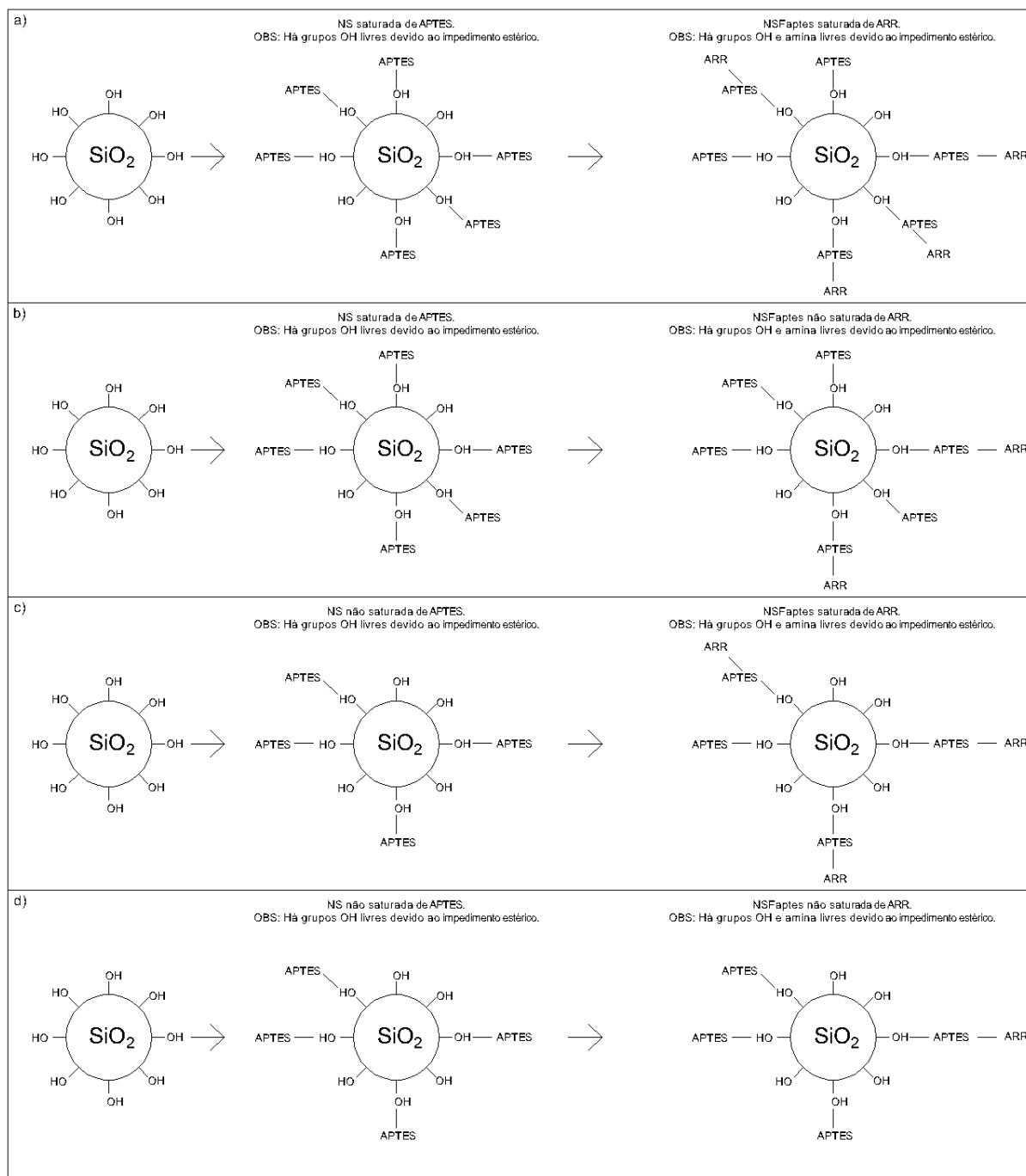


Figura 2.19 – Processo de funcionalização da NS: a) com saturação de APTES na primeira etapa e com saturação de ARR na segunda etapa de funcionalização; b) com saturação de APTES na primeira etapa e sem saturação de ARR na segunda etapa de funcionalização; c) sem saturação de APTES na primeira etapa e com saturação de ARR na segunda etapa; d) sem saturação de APTES na primeira etapa e sem saturação de ARR na segunda etapa (Autoria Própria, 2022).

Através da Figura 2.19 é possível observar quatro resultados para o processo de funcionalização da NS com ARR. Na Figura 2.19(a) é ilustrado que na primeira etapa houve saturação dos grupos OH da NS, porém nem a todos os grupos OH foram ligados aos grupos funcionais de APTES devido ao impedimento estérico. Posteriormente, os grupos funcionais de APTES ( $C_9H_{23}NO_3Si$ ) foram saturados com os grupos funcionais de ARR, porém alguns grupos funcionais do APTES ficaram livres devido ao impedimento estérico.

Na Figura 2.19(b) é ilustrada uma NS funcionalizada que na primeira etapa de funcionalização houve saturação dos grupos OH com APTES, ficando alguns grupos OH livres devido ao impedimento estérico. Na segunda etapa de funcionalização, apenas parte do APTES foi funcionalizado com ARR. Com isso, ao comparar o primeiro caso com o segundo, é possível observar que no primeiro caso há maior quantidade de ARR funcionalizado na superfície da NSF<sub>A</sub>.

Na Figura 2.19(c) pode ser visto que na primeira etapa de funcionalização não houve saturação dos grupos OH ligados aos grupos funcionais de APTES. Na segunda etapa de funcionalização houve saturação do APTES com o ARR, restando alguns grupos livres de APTES devido ao impedimento estérico. Diferentemente dos dois primeiros casos, nesse terceiro caso há mais grupos OH livres na NSF<sub>Arr</sub> para participarem da reação pozolânica.

Na Figura 2.19(d) a primeira etapa de funcionalização consiste em funcionalizar apenas parte dos grupos hidroxila com APTES e na segunda etapa de funcionalização apenas parte do APTES é funcionalizado com ARR. Com isso, espera-se maior quantidade de grupos hidroxila livres para promover a reação pozolânica, bem como APTES livre no sistema para retardar as reações de hidratação do cimento.

A mitigação da retração autógena em compósitos cimentícios com NSF<sub>Arr</sub> é possível devido à maior dispersão das nanopartículas de sílica funcionalizadas com ARR entre os grãos de cimento, proporcionando redução da tensão superficial do poro, conforme mostrado na Figura 2.20.

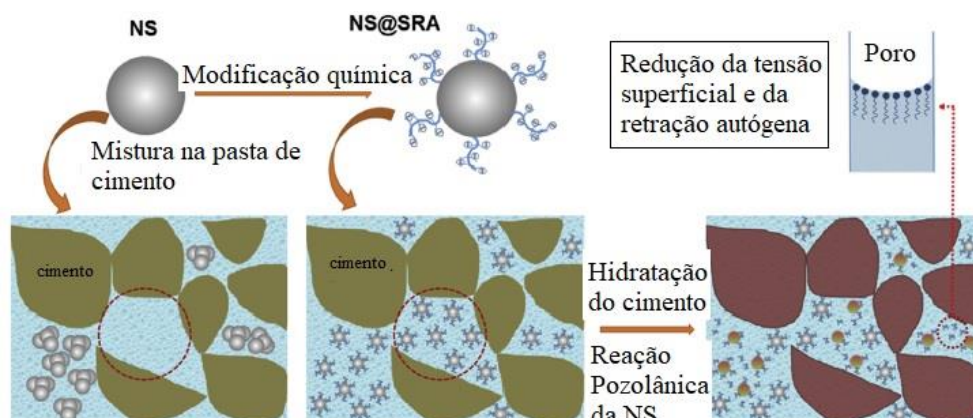


Figura 2.20 – Efeito da funcionalização da NS com ARR no sistema cimentício (Gu *et al.*, 2017b).

É consolidado na literatura que a utilização de NS dispersa no meio cimentício promove aceleração das reações de hidratação e potencializa a reação pozolânica (Fraga *et al.*, 2020). Por outro lado, a utilização da NS potencializa a retração autógena, sendo o ARR utilizado para reduzir da tensão superficial dos poros, contribuir para mitigação da retração autógena e, conseqüentemente, aumentar o desempenho mecânico e a durabilidade de estruturas de concreto (Silva, 2007).

A partir da revisão sistemática da literatura, foi observado que apenas um estudo investigou o efeito da funcionalização da NS com ARR (Gu *et al.*, 2017b). Nesse estudo, foram investigadas três pastas de cimento Portland com relação água/cimento igual a 0,3, sendo uma referência somente com cimento Portland, uma contendo 2% de NS e uma contendo 2% NS funcionalizada com ARR (NS@SRA), conforme mostrado na Figura 2.21.

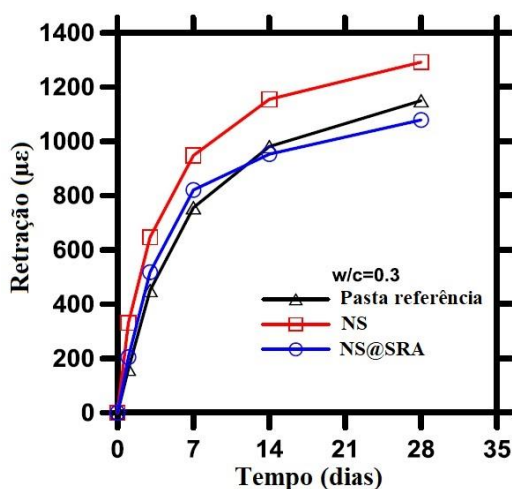


Figura 2.21 – Retração autógena de pastas de cimento com NS e com NS funcionalizada com ARR (NS@SRA) (Gu *et al.*, 2017b).

Os resultados expressos na Figura 2.21 correspondem à média de três repetições para cada traço estudado. Observa-se que a presença de NS na pasta de cimento resultou no aumento da retração autógena desde as idades iniciais em comparação com a pasta referência. Esse comportamento é esperado, tendo em vista que a adição de NS acelera as reações de hidratação do cimento e, conseqüentemente, ocorre a auto dessecação. Por outro lado, a adição de NSFarr (NS@SRA) resultou em um comportamento semelhante ao da pasta referência, especialmente nas idades até 14 dias de hidratação. Isso foi atribuído à camada de ARR na superfície da NS, que limitou o efeito da aceleração da hidratação da NS nas idades iniciais.

Na Figura 2.22 é mostrado o gráfico da resistência à compressão de pastas de cimento sem nanossílica (referência), com NS e com NSFarr (NS@SRA).

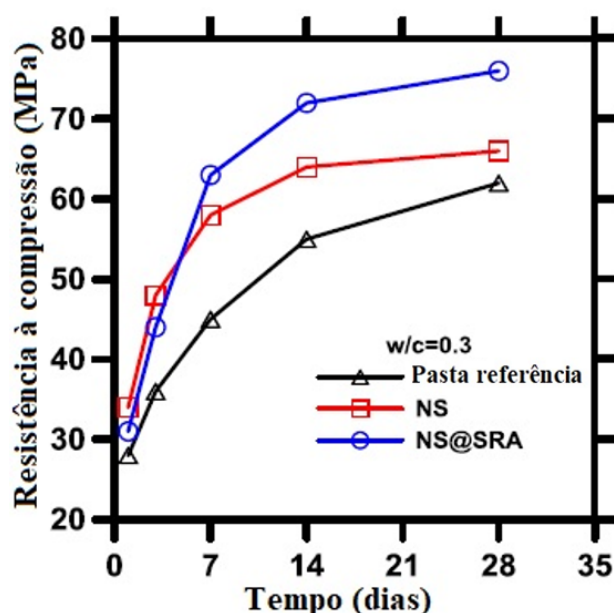


Figura 2.22 – Resistência à compressão de pastas de cimento com NS e com NS funcionalizada com ARR (NS@SRA) (Gu *et al.*, 2017b).

A pasta referência, sem nanossílica, foi a que resultou em menor desempenho mecânico ao longo do tempo. Ao analisar as pastas com NS e NSFarr (NS@SRA), é possível destacar que até os 3 dias de hidratação a pasta com NS possui maior desempenho mecânico que a pasta com NSFarr, porém a partir dos 7 dias esse comportamento é invertido. Isso acontece, pois até os 3 dias há um pequeno aumento do tamanho das partículas de NSFarr em relação às partículas de NS, reduzindo o efeito da NSFarr em função da sua maior superfície específica. Além disso, há menos grupos OH livres para promover a reação pozolânica até essa idade e a presença de



polietilenoglicol retarda as reações de hidratação. Por outro lado, a partir dos 7 dias o efeito químico dos grupos funcionais proporciona aumento no desempenho mecânico pela redução da retração autógena e melhor hidratação do clínquer. Dessa forma, a utilização de NSF<sub>Arr</sub> pode contribuir não só para reduzir a retração autógena em pastas de cimento, mitigando a ocorrência de fissuras nas idades iniciais, como também para aumentar a quantidade de fases hidratadas e, conseqüentemente, aumentar a resistência à compressão dos materiais cimentícios aos 28 dias de hidratação em comparação com a NS (Vasconcellos *et al.*, 2023).

### **2.5.2 Considerações sobre o efeito da NSF na matriz cimentícia**

A nanossílica funcionalizada com 3-aminopropil-trimetoxissilano (AAS) retardou as reações de hidratação da pasta de cimento em 15 horas com adição de 0,1% e 30 horas com adição de 0,5% de NSF com AAS em comparação com a pasta com NS.

O processo de funcionalização da NS com óxido de grafeno (GO) resultou no aumento do desempenho mecânico nas idades iniciais (3 dias) e posteriores (28 dias) em comparação com a pasta com NS.

A funcionalização da NS com aditivo superplastificante à base de policarboxilato (PCE) resultou no aumento no fluxo de calor, além do retardo do tempo para ocorrência do pico do fluxo de calor em comparação com a pasta contendo NS. Com relação ao desempenho mecânico, a funcionalização da NS com PCE resultou em aumento da resistência à compressão das pastas a partir de 1 dia de hidratação em comparação com a pasta referência e com a pasta contendo NS sem o processo de funcionalização.

A funcionalização da NS com Cloreto de Dimetil Dialil Amônio (PDDA) resultou no retardo do pico de hidratação de 9,4 horas para 9,8 horas quando utilizado o teor de 0,3%. Quando esse teor foi aumentado para 1%, a NS funcionalizada com PDDA contribuiu para a aceleração das reações de hidratação do cimento.

Com maiores teores de grupos amina da NSF<sub>A</sub>, houve retardo na hidratação das pastas em comparação com a NS, porém com teores menores houve aceleração das reações de hidratação. Para os maiores teores, a NSF<sub>A</sub> resultou na redução do desempenho mecânico até os 7 dias de hidratação; porém, após essa idade, a resistência à compressão dessas pastas foi maior que a da pasta referência e da pasta contendo NS.

A funcionalização da NS com ARR resultou no aumento da resistência à compressão da pasta de cimento em comparação com a pasta referência nas idades iniciais; apesar disso seu efeito no aumento da resistência à compressão foi menor em comparação com a pasta contendo NS não funcionalizada até os 7 dias de hidratação. A partir dos 7 dias de hidratação, a resistência à compressão da pasta contendo NS funcionalizada com ARR foi maior que as pastas referência e contendo NS. Além dessas propriedades, destaca-se que a funcionalização da NS com ARR contribuiu para mitigar a retração autógena das pastas.

## **2.6 Efeito do Aditivo Redutor de Retração (ARR) em compósitos cimentícios**

Como o aditivo redutor de retração (ARR) é um agente funcionalizador promissor para o meio técnico-científico e é o objeto de investigação desta pesquisa, neste item serão descritas algumas características deste aditivo.

É consenso na literatura que a utilização de NS em compósitos cimentícios traz efeitos benéficos para compósitos cimentícios, como o aumento do desempenho mecânico nas idades iniciais, a partir de 1 dia de hidratação, bem como o aumento da durabilidade devido ao refinamento da estrutura porosa com a formação de C-S-H adicional. Por outro lado, também são destacados na literatura dois efeitos adversos da NS em compósitos cimentícios, que são a baixa taxa de ganho de resistência entre 7 e 28 dias e o aumento da retração autógena (Ashwini *et al.*, 2023; Fu *et al.*, 2022; Pinheiro *et al.*, 2023; Vasconcellos *et al.*, 2023).

Ao adicionar NS em meio cimentício é possível observar grande aumento no desempenho mecânico entre 1 e 3 dias, com pequena redução da taxa de aumento entre 3 e 7 dias e estabilização da resistência mecânica entre 7 e 28 dias. Esse fato pode estar relacionado com a rápida formação de C-S-H na superfície do clínquer, que favorece o aumento do desempenho mecânico inicial, porém prejudica a completa hidratação do grão, bem como o aumento da retração autógena que resulta em fissuras que contribuem para redução do desempenho mecânico (Althoey *et al.*, 2023; Meng *et al.*, 2019; Thomas *et al.*, 2011; Vasconcellos *et al.*, 2023).

Para mitigar os efeitos adversos supramencionados, alguns materiais são estudados como o polímero superabsorvente, o aditivo compensador de retração e o aditivo redutor de retração. O

polímero superabsorvente atua absorvendo água e liberando-a para o meio cimentício no decorrer da hidratação. Na Figura 2.23 é mostrado o aspecto desse polímero.

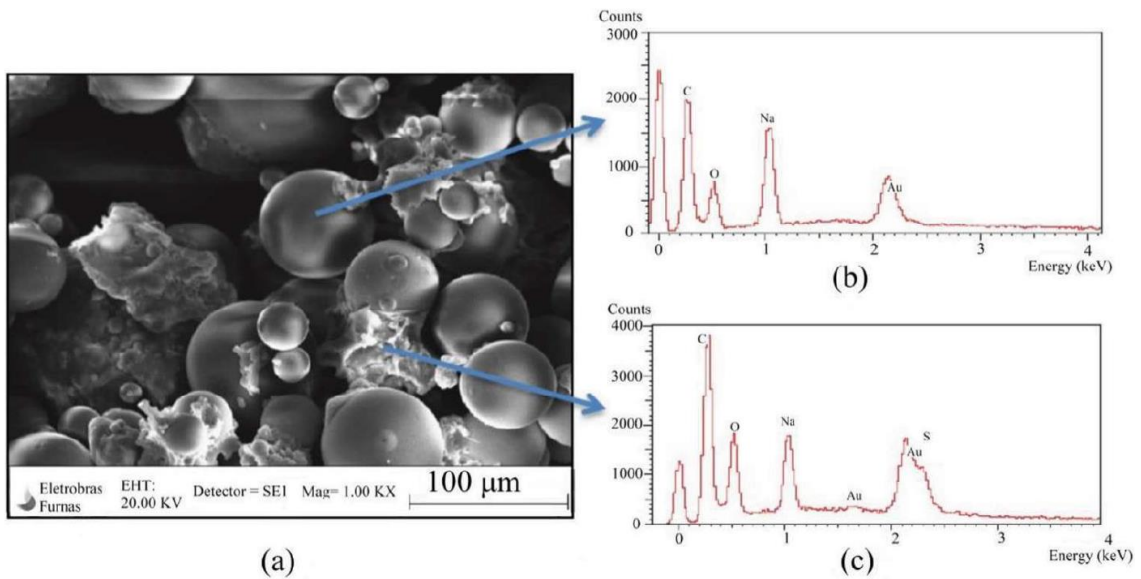


Figura 2.23 – Aspecto do polímero superabsorvente (1.000x) (Manzano *et al.*, 2021).

O aditivo compensador de retração tem como mecanismo gerar uma expansão no compósito, de modo a compensar a retração. O princípio desse aditivo é induzir o surgimento de tensões de compressão de modo a compensar o surgimento de tensões de tração. A expansão induzida é ocasionada pela formação de etringita (Melo Neto; Cincotto; Repette, 2007). Na Figura 2.24 é possível observar o efeito do aditivo compensador de retração no concreto.

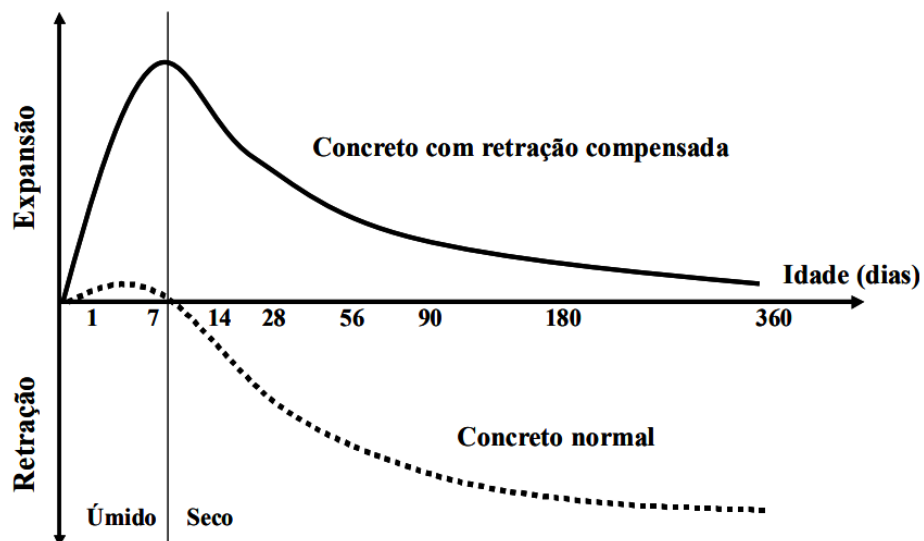


Figura 2.24 – Efeito do aditivo compensador de retração no concreto (Melo Neto; Cincotto; Repette, 2007).

O aditivo redutor de retração é um líquido de baixa viscosidade, geralmente derivado do glicol. O propilenoglicol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-OH})_2$ ) e o neopentil glicol ( $((\text{CH}_2)_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{-OH})_2$ ) são exemplos de derivados do glicol comumente utilizados para a produção do aditivo redutor de retração (Collepari *et al.*, 2005; Melo Neto, 2008). O ARR reduz a tensão superficial da água nos poros entre 2,5 nm e 50 nm (Rixom e Mailvaganam, 1999).

Na Figura 2.25 é possível verificar a ilustração da variação da depressão capilar, formando uma interface líquido-gás, na qual a fase líquida tende a diminuir sua superfície em contato com a fase gasosa para atingir o estado de menor energia (Mortimer, 2008; Silva, 2022).

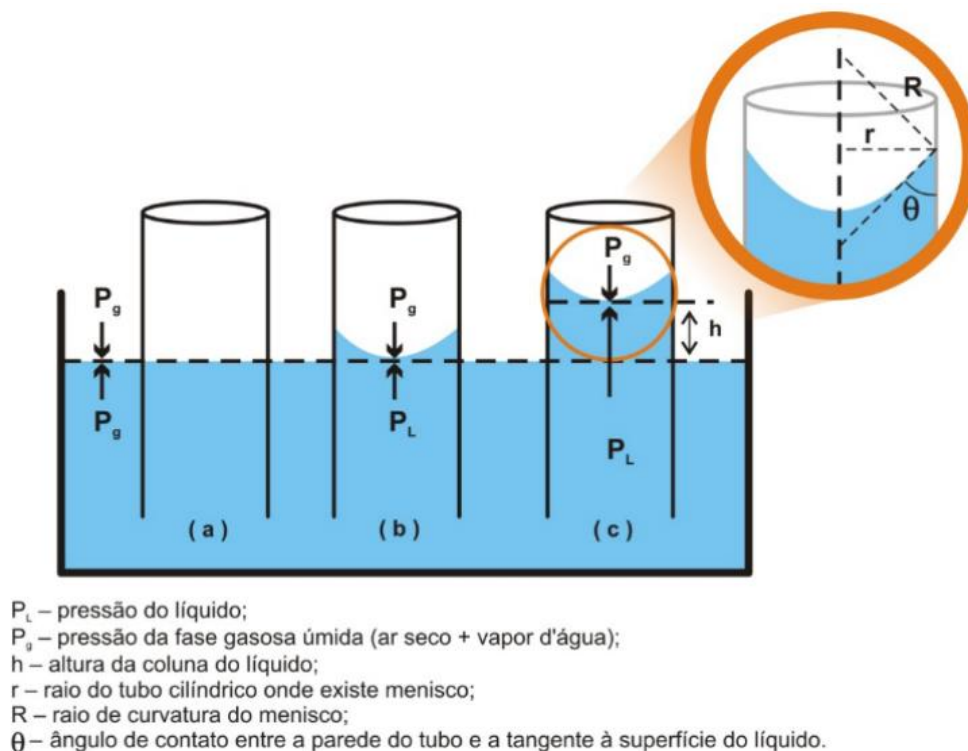


Figura 2.25 – Ilustração da movimentação do líquido no interior de um tubo capilar (Rodrigues, 2010).

De acordo com Tazawa e Miyazawa (1995), a redução da tensão superficial na solução é proporcional à diminuição da retração autógena. Esse comportamento é descrito pela equação de Kelvin-Laplace (Eq. 2).

$$\sigma_{cap} = \frac{2\gamma}{r} = \frac{-\ln(RH/100\%) RT}{V_m} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

$\sigma_{cap}$  = tensão capilar;  
 $\gamma$  = tensão superficial da água no poro;  
 $r$  = raio do maior poro parcialmente saturado;  
 $RH$  = umidade relativa em porcentagem;  
 $R$  = constante universal dos gases;  
 $T$  = temperatura absoluta;  
 $V_m$  = volume molar da solução do poro.

Na Figura 2.26 é possível observar o efeito do aditivo redutor de retração em compósito cimentício. Na Figura 2.26 as duas misturas possuem 390 kg/m<sup>3</sup> de cimento e relação a/c igual a 0,40. A mistura referência não possui ARR em sua composição e a mistura denominada “ARR” possui 1% de ARR em relação à massa de cimento em sua composição. Diferentemente do que se observou na Figura 2.24, o efeito se dá pela redução da tensão superficial da água no poro capilar ao invés de uma expansão induzida.

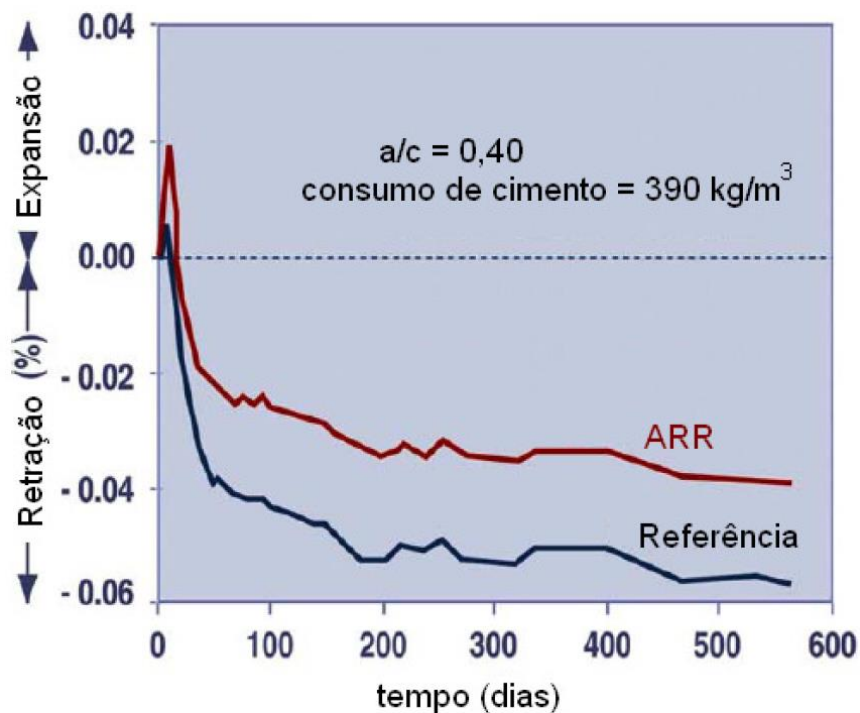


Figura 2.26 – Efeito do aditivo redutor de retração em compósito cimentício (adaptado de Collepardi *et al.*, 2005).

Na Tabela 2.1 é possível observar o efeito de diferentes teores de ARR no desempenho mecânico de microconcretos entre 1 e 28 dias.

Tabela 2.1 – Efeito do teor de ARR na resistência à compressão de microconcretos (Melo Neto; Cincotto; Repette, 2007).

-	Idade	Teor de ARR				
		0%	0,50%	1,00%	1,50%	2,00%
Resistência à compressão (MPa)	1 dia	25,5	18,9	17,9	19,0	16,5
	3 dias	48,3	43,9	40,3	40,5	37,8
	7 dias	59,1	51,0	57,7	49,6	49,4
	28 dias	62,1	59,8	59,1	58,5	55,7
Redução da resistência à compressão (%)	1 dia	-	-34,4	-42,2	-33,9	-54,5
	3 dias	-	-10,2	-19,9	-19,4	-28,0
	7 dias	-	-15,9	-2,4	-19,2	-19,8
	28 dias	-	-3,9	-5,1	-6,2	-11,6

Foi possível observar que quanto maior o teor de ARR, menor é o desempenho mecânico do microconcreto. Além disso, esse efeito é mais acentuado nas idades iniciais do que aos 28 dias de hidratação. Os resultados supracitados corroboram com a literatura, que identifica, de forma geral, que quando o ARR é adicionado em compósitos cimentícios é observada uma redução no desempenho mecânico. O teor de 1% de ARR pode reduzir o desempenho mecânico em 20% e 5% aos 2 dias e 7 dias, respectivamente, e aumentar 2% aos 28 dias; enquanto o teor de 2% de ARR pode reduzir o desempenho mecânico em 45%, 10% e 10% aos 2 dias, 7 dias e 28 dias, respectivamente (Dushimimana; Amandine; Nzamurambaho, 2021; Lopes, 2011; Melo Neto, 2008; Silva, 2007; Statkauskas; Grinys, 2022).

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental desta pesquisa foi dividido em duas etapas, conforme mostrado na Figura 3.1.

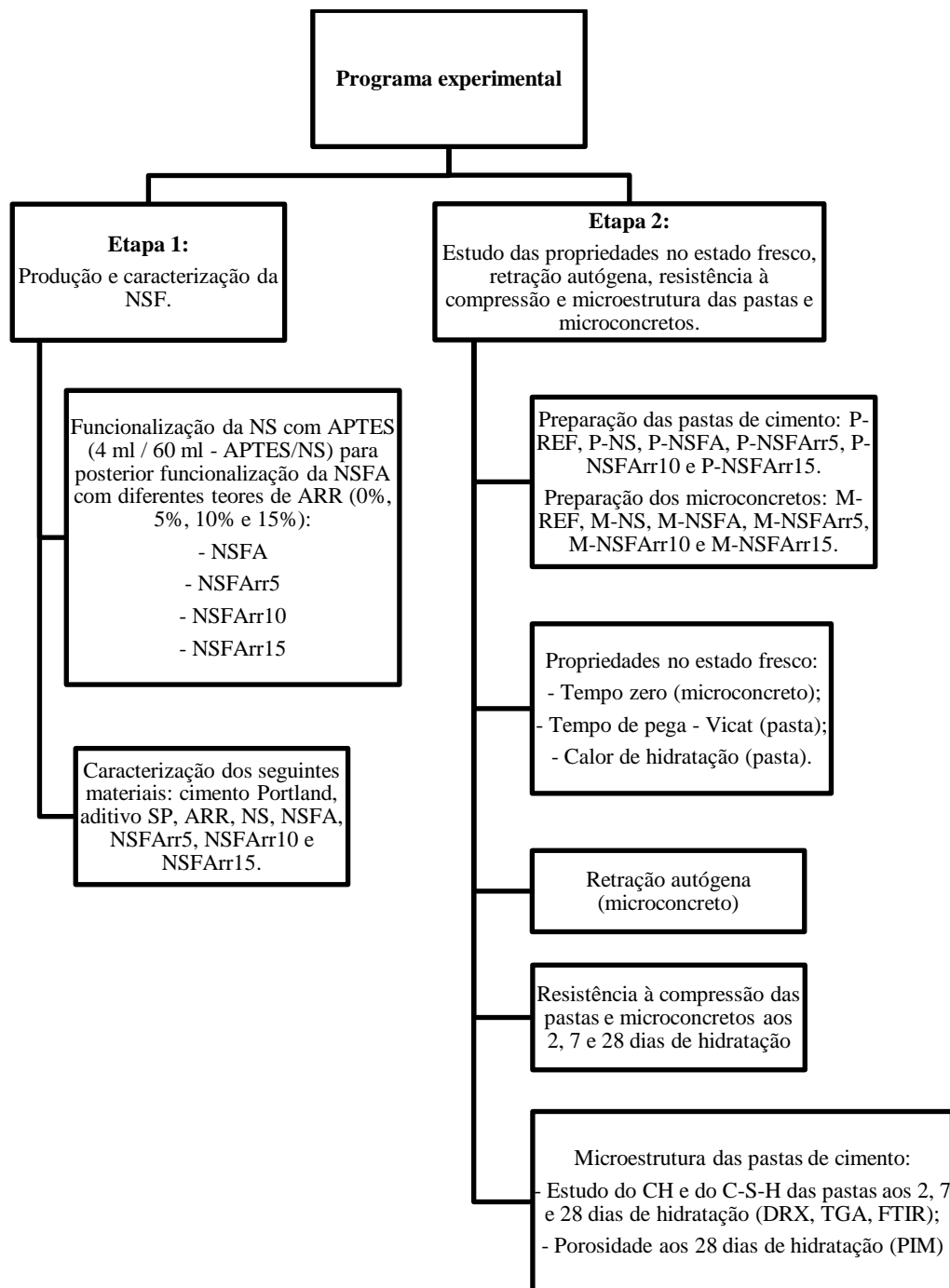


Figura 3.1 – Fluxograma da pesquisa.

Na Etapa 1 foram produzidas a NSFA, a NSFArr5, a NSFArr10 e a NSFArr15. Além disso, foram caracterizados os seguintes materiais: cimento Portland, aditivo SP, ARR, NS, NSFA, NSFArr5, NSFArr10 e NSFArr15.

A Etapa 2 teve como finalidade a produção das pastas de cimento e dos microconcretos; a análise das propriedades no estado fresco como tempo zero e calorimetria de condução isotérmica; a análise da retração autógena; a verificação da resistência à compressão de pastas de cimento e microconcretos; e a análise da microestrutura das pastas com ênfase na quantidade de CH e C-S-H e na porosidade.

### **3.1 Materiais Utilizados na Pesquisa**

Para a realização da pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais:

- Cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI), Montes Claros - HOLCIN, conforme classificação da NBR 16697 (ABNT, 2018), por ser o cimento disponível comercialmente com menor quantidade de material cimentício suplementar;
- Areia normal brasileira do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) nas quatro frações granulométricas (n° 100, n° 50, n° 30 e n° 16);
- Nanossílica (NS) coloidal com teor de sólidos de 30% Levasil CB30 da *Nouryon Chemicals*;
- 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES), com 99% de pureza, da Sigma-Aldrich;
- Diclorometano com 95% de pureza da SupraSolv;
- Aditivo redutor de retração (ARR) Eclipse da *GCP Applied Technologies*;
- Aditivo superplastificante (SP) à base de policarboxilato CONCERA SA8225 da *GCP Applied Technologies*;
- Água deionizada;
- Água da Companhia de Saneamento do Distrito Federal (CAESB).



### 3.1.1 Cimento Portland

O cimento Portland CP V-ARI foi escolhido para verificar um efeito mais acentuado da retração autógena, por ser um cimento mais fino que os demais, bem como pelo maior teor de clínquer ( $\geq 90\%$  de clínquer e sulfato de cálcio) em comparação com os demais cimentos comerciais (ABNT, 2018).

A caracterização do cimento Portland foi realizada no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB) e nos laboratórios de FURNAS Centrais Elétricas em Aparecida de Goiânia/GO. Foram realizados os ensaios de tempo de pega pela NBR 16607 (ABNT, 2017a), finura por peneiramento na peneira 75  $\mu\text{m}$  de acordo com a NBR 11579 (ABNT, 2013), massa específica pela NBR 16605 (ABNT, 2017b), finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine) de acordo com a NBR 16372 (ABNT, 2015), resistência à compressão pela NBR 7215 (ABNT, 2019) e fluorescência de raios-X. Na Tabela 3.1 são mostrados os resultados da caracterização do cimento Portland.

Tabela 3.1 – Propriedades físicas, químicas e mecânicas do cimento Portland.

Propriedade		Resultado	Limites
Tempo de pega (min)	Início	141	$\geq 60$ min (ABNT NBR 16697:2018)
	Fim	200	$\leq 600$ min (ABNT NBR 16697:2018)
Índice de finura na peneira 75 $\mu\text{m}$ (%)		4,6	$\leq 6,0\%$ (ABNT NBR 16697:2018)
Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		2,99	-
Área específica Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )		3.466	-
Resistência à compressão (MPa)	1 dia	16,4	$\geq 14$ MPa (ABNT NBR 16697:2018)
	3 dias	24,2	$\geq 24$ MPa (ABNT NBR 16697:2018)
	7 dias	34,3	$\geq 34$ MPa (ABNT NBR 16697:2018)
	28 dias	40,0	-
Composição química (%)	SiO <sub>2</sub>	16,71	-
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,56	-
	MgO	3,00	$\leq 6,5\%$ (ABNT NBR 16697:2018)
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,79	-
	CaO	60,63	-
	SO <sub>3</sub>	4,10	-
	K <sub>2</sub> O	0,91	-
	TiO <sub>2</sub>	0,26	-
	SrO	0,35	-
	MnO	0,11	-
	LOI	5,58	$\leq 6,5\%$ (ABNT NBR 16697:2018)

Conforme observado na Tabela 3.1, todos os requisitos físicos, químicos e mecânicos do cimento Portland foram atendidos. Além dos ensaios supramencionados, foi realizado o ensaio de granulometria a laser do cimento Portland no laboratório da Universidade Estadual de Ponta Grossa/PR. O equipamento utilizado foi o granulômetro a laser CILAS 920. Os resultados podem ser observados na Figura 3.2.

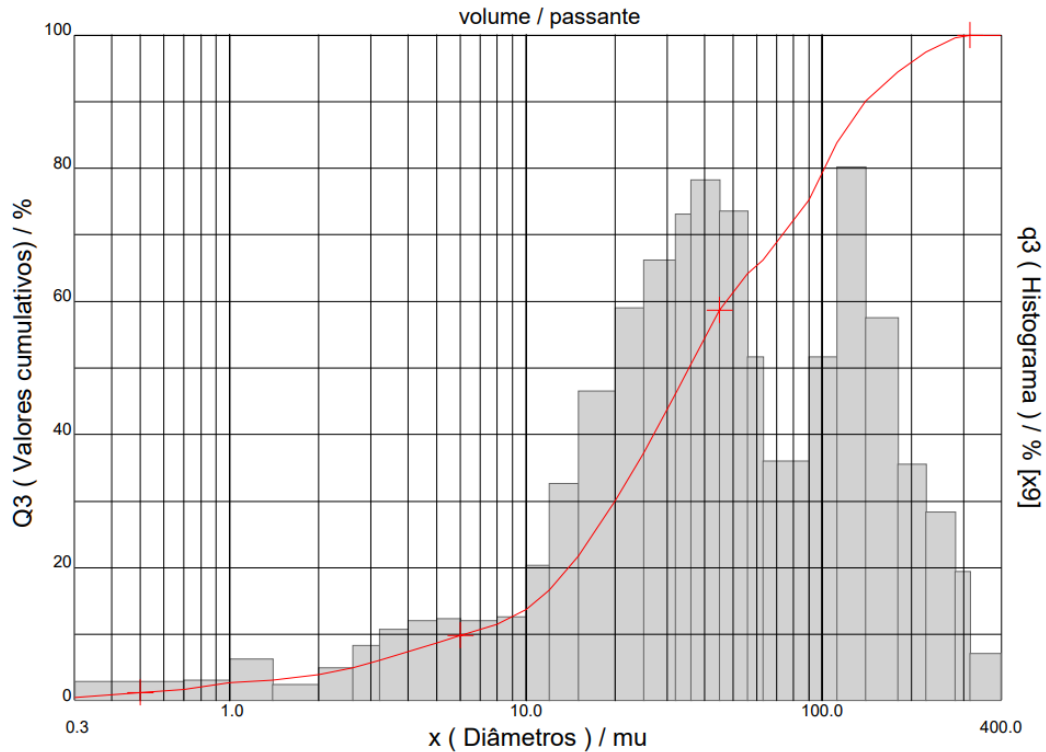


Figura 3.2 – Granulometria do cimento Portland.

É possível observar uma granulometria contínua dos grãos de cimento, que possui diâmetro médio igual a 59,15  $\mu\text{m}$ . Foi observado que 10% das partículas (D10) estão abaixo de 6,20  $\mu\text{m}$ , 50% dos grãos (D50) estão abaixo de 35,44  $\mu\text{m}$  e 90% dos grãos (D90) estão abaixo de 139,60  $\mu\text{m}$ .

O ensaio de difração de raios-X (DRX) foi realizado para identificar as fases do cimento anidro, conforme mostrado na Figura 3.3. Esse ensaio foi realizado no difratômetro Bruker D8 Discover, no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da Universidade Federal de Goiás (CRTI/UFG). Foi possível identificar o silicato tricálcico ( $\text{C}_3\text{S}$ ), o silicato dicálcico ( $\text{C}_2\text{S}$ ), o ferro aluminato tetracálcico ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), o aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e quartzo.

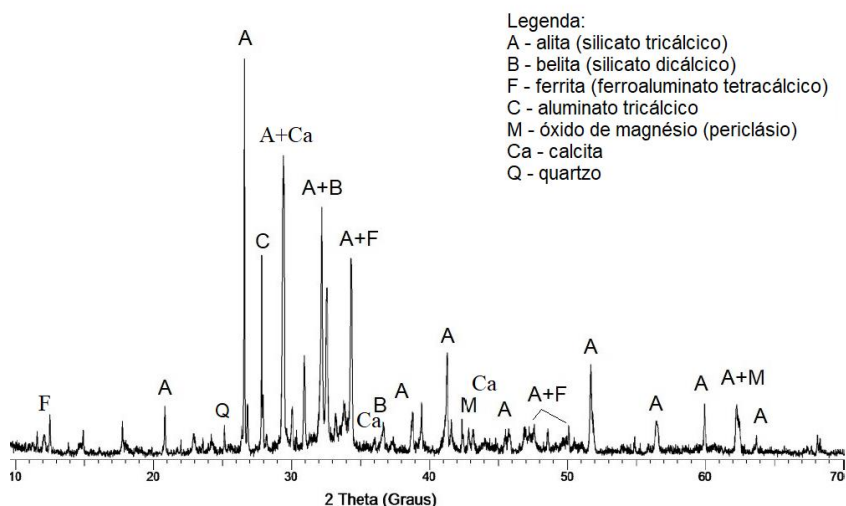


Figura 3.3 – Difratoograma de raios-X do cimento anidro.

### 3.1.2 Nanossílica coloidal

A nanossílica utilizada na pesquisa foi na forma coloidal, com 30% de NS em suspensão aquosa. De acordo com Fraga *et al.* (2020), que utilizaram a mesma NS desta pesquisa, as nanopartículas encontram-se em escala nanométrica no sistema, não sendo necessário aplicar algum método adicional de dispersão.

As nanopartículas de sílica possuem carga superficial negativa, possuindo partículas entre 3 e 150 nm, em formato esférico, com superfície específica variando entre 30 e 1.100 m<sup>2</sup>/g (Vasconcellos *et al.*, 2020). Na Figura 3.4 é mostrada uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da nanossílica utilizada nesta pesquisa.

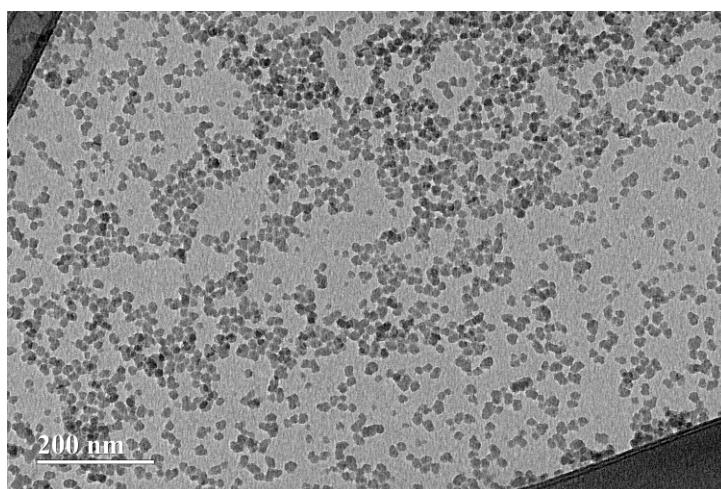


Figura 3.4 – Microscopia eletrônica de transmissão da NS (Vasconcellos *et al.*, 2020).

Na Tabela 3.2 são mostrados os resultados de caracterização da NS.

Tabela 3.2 – Propriedades da nanossílica coloidal.

Propriedade	Resultado	Limites	
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,20	-	
pH	10,5	-	
Teor de sólidos (%)	30	-	
Diâmetro médio (nm)	17,85	-	
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	305	-	
Viscosidade (MPa.s)	7	-	
Composição química (%)	SiO <sub>2</sub>	90,61	-
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,01	-
	MgO	0,10	-
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	-
	CaO	0,02	-
	Na <sub>2</sub> O	2,03	-
	K <sub>2</sub> O	0,03	-
	TiO <sub>2</sub>	0,03	-
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,01	-
	MnO	<0,01	-
LOI	6,19	-	

O teor de sólidos da NS foi 30%, ou seja, 70% da amostra é líquida, sendo esse valor posteriormente descontado da água de amassamento dos compósitos cimentícios. Conforme esperado, o teor de dióxido de silício foi superior a 90%. Para verificar o grau de amorfismo, foi realizado o ensaio de difração de raios-X (DRX), conforme mostrado na Figura 3.5. Esse ensaio foi realizado no Instituto de Geociências (IG/UnB), através do difratômetro de raios-X modelo Ultima IV da Rigaku, operando com um filamento de tungstênio como cátodo e um tubo de raios-X de cobre, sob 35 kV e 15 mA, no intervalo de 2θ igual 2° até 60°. A velocidade de varredura foi de 5°/min e passos de 0,05°.

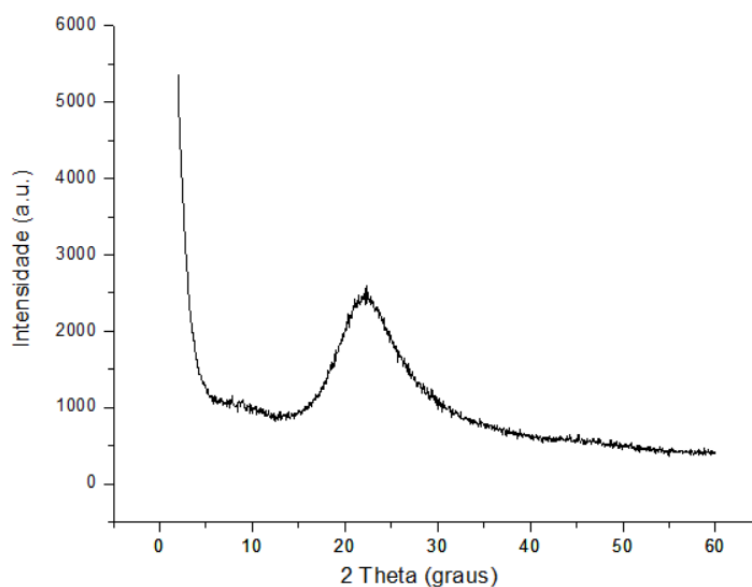


Figura 3.5 – Difratograma de raios-X da NS.

Conforme pode ser observado na Figura 3.5, a NS encontra-se no estado amorfo, ou seja, não apresentou picos cristalinos. Os demais ensaios de caracterização da NS estão apresentados no tópico “RESULTADOS E DISCUSSÕES”, tendo em vista que envolvem os efeitos da funcionalização nas propriedades da NS.

### 3.1.3 Aditivo superplastificante

O aditivo superplastificante (SP) utilizado foi o CONCERA SA8225, que é à base de poliacrilato e atua como redutor de água na produção de concretos. A dosagem recomendada pelo fabricante varia entre 0,4% e 1,8%, em relação à massa de cimento. A caracterização do aditivo SP foi realizada no LEM/UnB, em FURNAS e no Laboratório de Processos Químicos do Instituto de Química (IQ/UnB). O aditivo foi caracterizado de acordo com a NBR 11768:2019 (ABNT, 2019), conforme mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Características do aditivo superplastificante.

<b>Propriedade</b>	<b>Resultado</b>
Cor	Âmbar a marrom
Aspecto	Líquido
Homogeneidade	Homogêneo
Massa específica	1,06 g/cm <sup>3</sup>
Teor de sólidos	27,44 %
pH	5,1
Cloretos solúveis em água	Isento

Como o teor de sólidos foi igual a 27,44%, o aditivo SP possui 72,66% de líquido. A parte líquida foi descontada da quantidade da água de amassamento dos compósitos cimentícios.

### 3.1.4 Aditivo redutor de retração

O aditivo redutor de retração (ARR) Eclipse é um aditivo químico para concreto, que contribui para a redução das fissuras por retração. Na Tabela 3.4 são mostradas as propriedades do ARR.

Tabela 3.4 – Características do aditivo redutor de retração.

<b>Propriedade</b>	<b>Resultado</b>
Cor	Transparente
Aspecto	Líquido
Homogeneidade	Homogêneo
Massa específica	0,91 g/cm <sup>3</sup>
Teor de sólidos	0 %
pH	10
Dosagem recomendada (%)	1,00 a 2,5%

A massa específica do ARR foi  $0,91 \text{ g/cm}^3$  e sua dosagem recomendada é entre 1% e 2,5% em relação à massa de cimento Portland. Ele é um líquido – não sendo detectados sólidos no ensaio de perda ao fogo – transparente, com pH igual a 10. O ARR é um aditivo orgânico com base química propilenoglicol, de baixa viscosidade ( $48,6 \text{ mPa.s}$ ). Na Figura 3.6 é possível observar o espectro no infravermelho do ARR.

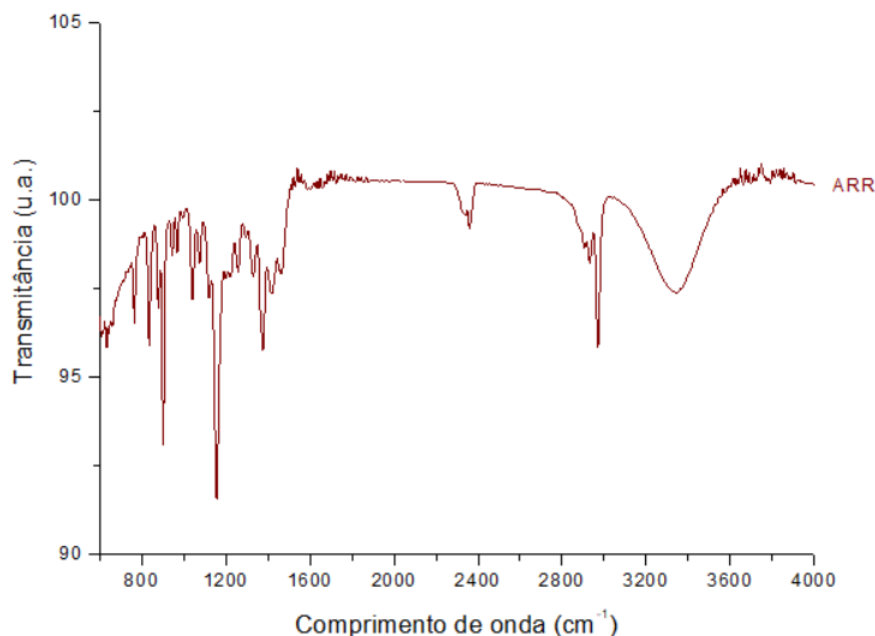


Figura 3.6 – Espectro de infravermelho do ARR.

Através da Figura 3.6 é possível observar algumas bandas, que corroboram com a literatura (Santos, 2018). A banda em  $2.979 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-H, em  $1.602 \text{ cm}^{-1}$  e  $1.739 \text{ cm}^{-1}$  à deformação angular  $\text{CH}_2$ . Em  $1.119 \text{ cm}^{-1}$  é mostrada a banda de estiramento simétrico C-O-C correspondente ao éter, em  $2.400 \text{ cm}^{-1}$  a banda é característica do  $\text{CO}_2$  presente no ar e em  $3.323 \text{ cm}^{-1}$  é uma banda característica do estiramento O-H relativo à água quimicamente combinada.

### 3.2 Produção e caracterização da NSF

Para a produção da NFSarr foi necessário realizar dois procedimentos: funcionalização da NS com APTES, formando a NSFA, e, posteriormente, uma nova funcionalização da NSFA com o ARR, formando a NSFarr. O procedimento de produção da NSFA foi o mesmo utilizado por Martins (2022).

Na pesquisa realizada por Martins (2022), o método proposto para produção da NSFA foi o de silanização da superfície da nanossílica por hidrólise/condensação com o APTES como agente

de funcionalização. Alguns estudos do grupo de pesquisa “Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios” do PECC/UnB indicam que relação APTES/NS coloidal que proporciona saturação da superfície da NS é em torno de 6ml/60ml (Martins, 2022; Vasconcellos *et al.*, 2020). Conforme ilustrado na Figura 2.19, a saturação dos grupos OH com APTES reduz a quantidade de grupos OH livre para reação pozolânica, provocando uma possível redução do efeito da NSFAs nos compósitos cimentícios. Dessa forma, como o objetivo dessa pesquisa é aplicação da NSF em materiais cimentícios, optou-se por utilizar a proporção 4ml/60ml (APTES/NS) de modo que o comportamento da NSFAs seja semelhante às Figura 2.19(c) e (d), bem como essa foi a razão que apresentou os resultados mais adequados para utilização em materiais cimentícios de alto desempenho na pesquisa de Martins (2022). Dessa forma, são mostrados na Tabela 3.5 o volume de APTES, o volume de NS, a proporção mássica (APTES:NS) obtida a partir da densidade do APTES (0,946 g/cm<sup>3</sup>) e da densidade da NS (1,2 g/cm<sup>3</sup>), além da proporção molar (APTES:NS) obtida a partir da massa molar do APTES (221 g/mol) e da massa molar da NS (60 g/mol).

Tabela 3.5 – Proporção mássica e proporção molar (APTES:NS).

<b>Volume de APTES (ml)</b>	<b>Volume de NS (ml)</b>	<b>Proporção mássica (APTES:NS)</b>	<b>Proporção molar (APTES:NS)</b>
4	60	1:19.03	1:70,10

Na Figura 3.7 é possível observar o fluxograma do processo de funcionalização.

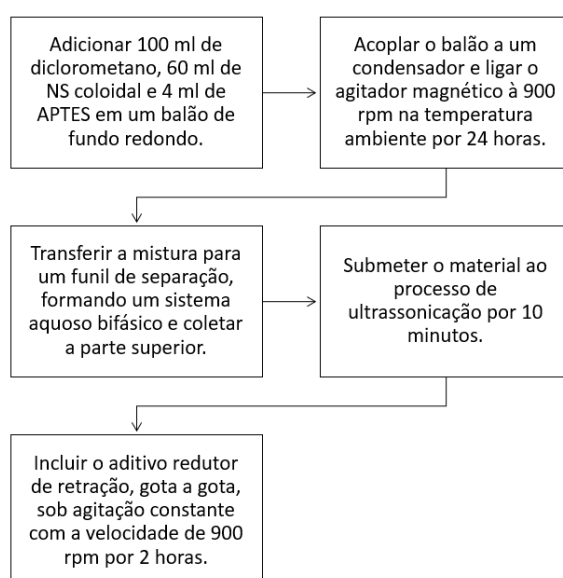


Figura 3.7 – Fluxograma do processo de funcionalização da NSFAs e da NSFArr.

Para o processo de funcionalização da NS com APTES, foi utilizado um balão com fundo redondo acoplado a um condensador para evitar a perda dos reagentes por evaporação, conforme mostrado na Figura 3.8.

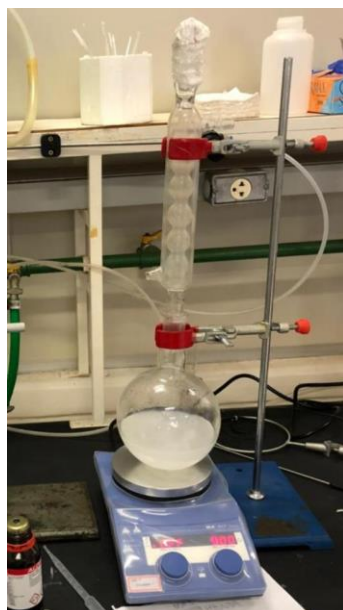


Figura 3.8 – Equipamentos utilizados para produzir a NSFA.

A funcionalização foi realizada adicionando 100 ml de diclorometano (solvente), em um balão de fundo redondo. Depois, foi realizada a adição de 4 ml de APTES e, posteriormente, foram adicionados 60 ml de NS. Os materiais foram agitados com o auxílio de um agitador magnético com a velocidade de 900 rpm à temperatura ambiente por 24 horas. Depois, essa mistura foi transferida para um funil de separação, formando um sistema aquoso bifásico. A fase orgânica, mais densa, ficou na parte de baixo com coloração transparente e a fase contendo NSFA, menos densa, ficou na parte superior, com coloração translúcida, conforme mostrado na Figura 3.9.

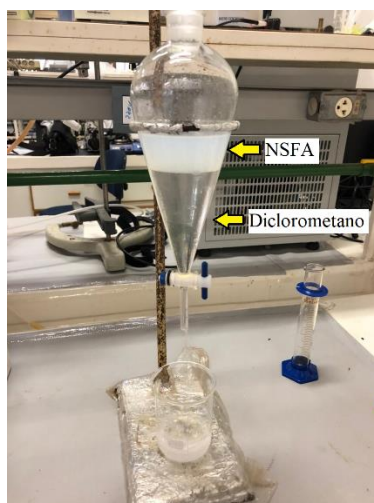


Figura 3.9 – Separação do sistema aquoso bifásico.



A fase orgânica, com coloração transparente, é o diclorometano, que foi coletado e armazenado para posterior descarte. A fase contendo a NSFA, com coloração translúcida, foi coletada apresentando pH superior a 10. Martins (2022) constatou que após esse processo ocorre aglomeração das nanopartículas. Dessa forma, foi realizado o processo de ultrassonicação descrito por Fraga *et al.* (2020). A NSFA foi ultrassonicada durante 10 minutos, com ciclos de 50 segundos com aplicação de pulsos ultrassônicos e 10 segundos sem aplicação, com amplitude de 75%. O equipamento utilizado foi um ultrassonicador VCX 750 da Sonics com sonda ultrassônica modelo CV334, conforme mostrado na Figura 3.10.



Figura 3.10 – Processo de ultrassonicação da NSFA.

Após a funcionalização da NSFA, foi realizada a funcionalização da NSFA com o ARR por força eletrostática em solução aquosa. De acordo com Gu *et al.* (2017b), como o ARR possui muitos grupos carboxila, ele é carregado negativamente e pode ser atraído para a superfície da NSFA que é carregada positivamente.

Foi variado o teor de ARR em 0%, 5%, 10% e 15% (NSFA, NSFArr5, NSFArr10 e NSFArr15) em relação à massa de NSFA. Os teores de ARR foram escolhidos com base na pesquisa de Gu *et al.* (2017b) que utilizaram 10% de ARR, sendo realizada variação de 5% para mais e 5% para menos.

O ARR foi adicionado gota a gota ao sistema, sob agitação constante com velocidade de 900 rpm à temperatura ambiente por 2 horas para que as moléculas de ARR fossem adsorvidas na superfície da NSFA. Foi realizada a caracterização dos materiais para auxiliar no entendimento

da influência das diferentes razões de massa no processo de produção da NSFarr em compósitos cimentícios, através dos ensaios mostrados na Figura 3.11.

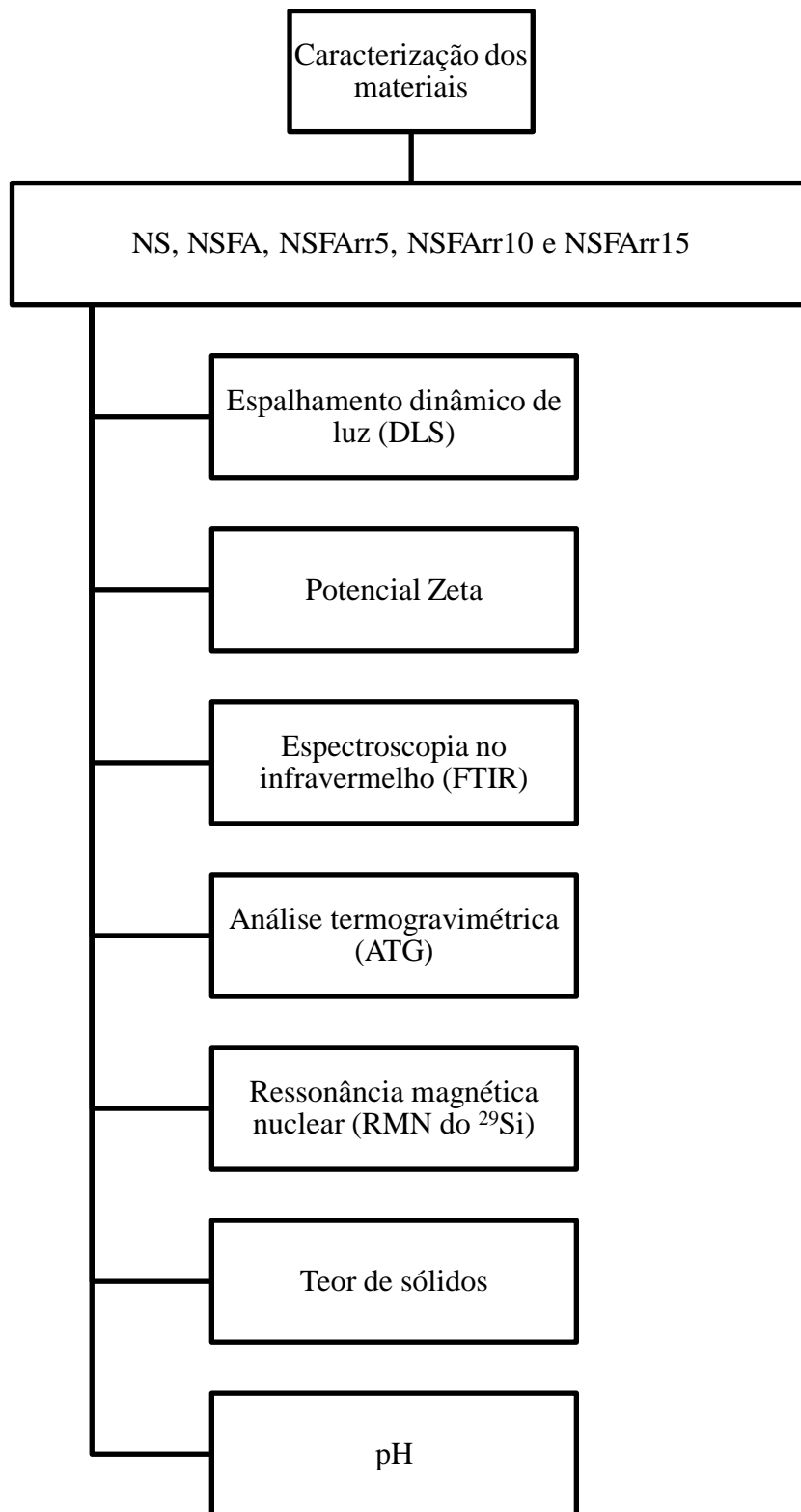


Figura 3.11 – Fluxograma da caracterização das nanossílicas.

O ensaio de espalhamento dinâmico de luz, *Dynamic Light Scattering* (DLS), foi realizado com o objetivo de verificar o aumento do tamanho das partículas a partir de diferentes graus de funcionalização. De acordo com Gu *et al.* (2017b), quanto maior o tamanho das partículas da NSFarr, maior o indicativo do grau de funcionalização devido à formação de uma camada em sua superfície. O equipamento utilizado foi o Zetasizer Nano ZS90 da Malvern, com utilização do índice de refração 1,458 e absorção igual a 0,01, referentes aos grupos silicatos. Para a realização do ensaio, foi necessário realizar a diluição da NS funcionalizada em água deionizada na proporção de 2:100 (nanopartícula:água destilada). Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Análise de Águas da Universidade de Brasília (LAA/UnB).

O potencial zeta teve como objetivo verificar a carga superficial das nanossílicas com diferentes graus de funcionalização. O equipamento e o local de realização desse ensaio foram os mesmos utilizados no ensaio de DLS (Zetasizer Nano ZS90 da Malvern no LAA/UnB).

O ensaio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizado com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes no APTES, no ARR e nas nanossílicas (NS, NSFA, NSFarr) por meio das bandas de absorção. Esse ensaio foi realizado nas amostras líquidas através da técnica de refletância total atenuada (ATR) no equipamento modelo PerkinElmer FT-IR Spectrometer Frontier, conectado a um computador cujos dados foram gerados pelo software WinFIRST-FTIR. Esse ensaio foi realizado no Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB).

A análise termogravimétrica (ATG) teve como objetivo comparar a perda de massa das nanossílicas com diferentes graus de funcionalização em função do aumento da temperatura. De acordo com Gu *et al.* (2017c) e Martins (2022), a decomposição dos grupos amina ocorre a partir dos 450°C; entre 350°C e 550°C ocorre perda de massa considerável da NSFarr, que corresponde à oxidação e pirólise do ARR na superfície da NSFA. Com isso, foi possível quantificar o teor dos grupos funcionais presentes na NSFA após o processo de funcionalização com ARR. Essa análise foi realizada em um analisador térmico simultâneo Netzsch STA 449 F3 Nevio. O procedimento consistiu em adicionar 10 mg da amostra, previamente seca à temperatura ambiente por 72 horas e moída em um almofariz de ágata, em um cadinho de alumínio e realizar a análise na faixa de temperatura entre 30°C e 1.000°C. Foi utilizada taxa de aquecimento de 10°C/min e aquecimento sob atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 100 ml/min. Esse ensaio foi realizado no CRTI/UFG.

O ensaio de Ressonância Magnética Nuclear do silício (RMN do  $^{29}\text{Si}$ ) tem como objetivo analisar o efeito da funcionalização da NSFarr em escala atômica através das ligações dos átomos de silício. Foi utilizado o espectrômetro de RMN modelo Avance II+ 400 MHz da Bruker do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (IQ/UNICAMP). Foram analisados os seguintes materiais no estado sólido: NS, NSFA, NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15.

O ensaio para determinação do teor de sólidos foi realizado de acordo com a NBR 11768 (ABNT, 2019) no LEM/UnB. Esse ensaio foi fundamental para determinar a quantidade efetiva de nanopartículas de cada amostra, bem como para descontar a quantidade de água do sistema coloidal da água de amassamento dos compósitos cimentícios.

O pH das amostras foi verificado através do uso de fita indicadora de pH e, posteriormente, do pHmetro do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do IQ/UnB.

Os ensaios realizados para caracterização das nanossílicas e os seus respectivos locais de realização são mostrados no Quadro 3.1.

Quadro 3.1– Resumo da caracterização dos materiais.

<b>ENSAIO</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>LOCAL</b>
DLS	NS, NSFA, NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15.	LAA/UnB
Potencial Zeta	NS, NSFA, NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15.	LAA/UnB
Análise termogravimétrica (ATG)	NS, NSFA, NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15.	CRTI/UFG
Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	APTES, ARR, NS, NSFA, NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15.	IQ/UnB
Ressonância magnética nuclear (RMN)	NS, NSFA, NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15.	IQ/UNICAMP
Teor de sólidos	NS, NSFA, NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15.	LEM/UnB
pH	NS, NSFA, NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15.	IQ/UnB

### 3.3 Estudo das propriedades no estado fresco, retração autógena, resistência à compressão e microestrutura das pastas e microconcretos

#### 3.3.1 Classificação das variáveis da pesquisa

Esta pesquisa foi desenvolvida através da manipulação de variáveis com o objetivo de investigar a influência de diferentes razões de ARR:NSFA. Essas variáveis podem ser classificadas como independentes ou dependentes.

As variáveis independentes são manipuláveis pelo pesquisador para coordenar o estudo. Essas variáveis resultam em respostas para o pesquisador sobre determinado assunto. Essas respostas são classificadas como variáveis dependentes, pois são influenciadas pelas variáveis controladas pelo pesquisador (Marconi e Lakatos, 2003). As variáveis independentes e dependentes desta pesquisa são mostradas no Quadro 3.2.

Quadro 3.2– Variáveis dependentes e independentes do programa experimental.

Variáveis independentes		Variáveis dependentes	
Razão de massa ARR:NSFA (0%, 5%, 10% e 15%)	Idade de avaliação das pastas e microconcretos (2, 7 e 28 dias).	Tempo de pega das pastas	
		Tempo zero do microconcreto	
		Retração autógena do microconcreto	
		Calor de hidratação das pastas	
		Quantidade de CH e C-S-H das pastas	
		Porosidade das pastas	
		Resistência à compressão de pastas e microconcretos	

#### 3.3.2 Preparação das pastas e microconcretos

Foram moldados seis traços de pastas de cimento, sendo um referência com 100% de cimento Portland CP V-ARI (REF), um substituindo 1% em massa do cimento Portland por NS, um substituindo 1% do cimento Portland por NSFA e três substituindo 1% em massa do cimento Portland pelas nanossílicas NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15 produzidas na Etapa 1, todas as pastas com relação  $a/agl = 0,35$ . Essas pastas foram utilizadas para verificar o calor de hidratação, a resistência à compressão, o teor de CH e C-S-H e a porosidade. A nomenclatura dos traços é apresentada no Quadro 3.3.

Quadro 3.3– Nomenclatura e composição das pastas.

Pasta	Composição
P-REF	Pasta referência com CP V-ARI
P-NS	99% de CP V-ARI + 1% de NS
P-NSFA	99% de CP V-ARI + 1% de NSFA
P-NSFArr5	99% de CP V-ARI + 1% de NSFArr5
P-NSFArr10	99% de CP V-ARI + 1% de NSFArr10
P-NSFArr15	99% de CP V-ARI + 1% de NSFArr15

Para preparação das pastas, foi variado o teor de aditivo superplastificante até a pasta resultar no espalhamento de  $110 \pm 10$  mm no ensaio de *mini slump* descrito por Kantro (1980), conforme mostrado na Figura 3.12.

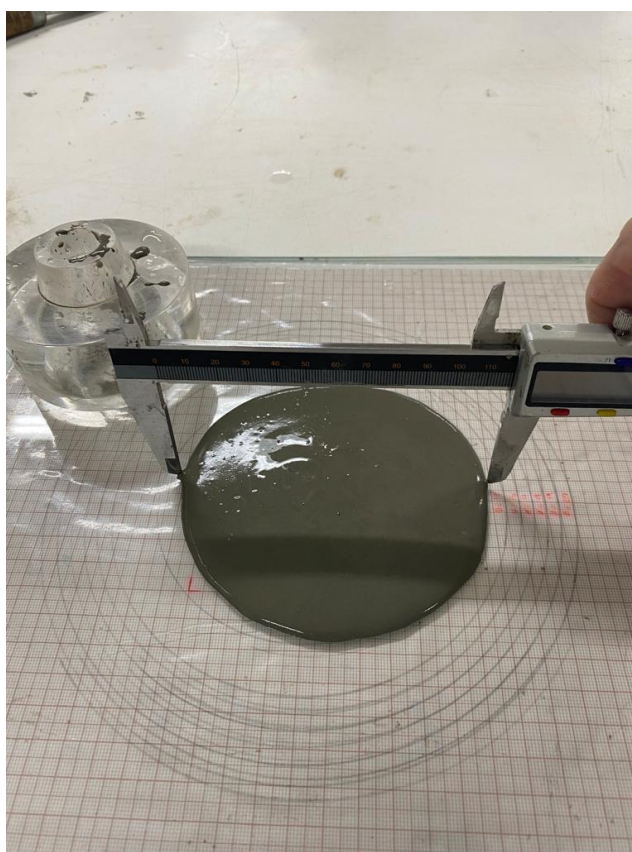


Figura 3.12 – Realização do ensaio de *mini slump* de Kantro.

Para manter a relação a/agl exata, foram descontadas as quantidades de água da NS/NSFA/NSFArr5/NSFArr10/NSFArr15 e do aditivo superplastificante encontradas previamente por meio do ensaio para determinação do teor de sólidos. O quantitativo dos materiais utilizados para moldagem de seis corpos de prova cilíndricos 50 x 100 mm de pastas pode ser observado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Quantitativo de materiais para a moldagem de seis corpos de prova de pastas com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura.

PASTA	MATERIAL				
	CP V-ARI (g)	NS, NSFA, NSFArr (suspensão aquosa) (g)*	Aditivo superplastificante		Água (g)**
			(g)	(%) em relação à massa de cimento	
P-REF	2.223,0	0,0	6,2	0,28	773,55
P-NS	2.200,8	74,1	17,6	0,80	701,48
P-NSFA	2.200,8	143,2	15,4	0,70	666,64
P-NSFArr5	2.200,8	159,9	15,4	0,70	629,20
P-NSFArr10	2.200,8	157,7	15,4	0,70	631,41
P-NSFArr15	2.200,8	157,7	15,4	0,70	631,41

\* As quantidades de NS, NSFA e NSFArr se referem à suspensão aquosa de forma que o teor de sólidos de NS, NSFA e NSFArr seja igual a 1%, em relação à massa de cimento.

\*\* Soma-se à esta quantidade a água presente nas nanossílicas e no aditivo superplastificante de modo que a relação água/aglomerante seja 0,35.

Como é possível observar na Tabela 3.6, o quantitativo de NSFA e NSFArr foi definido após a realização do ensaio para determinação do teor de sólidos para que fosse adicionado o teor exato de 1% de NSFA ou NSFArr. A quantidade de água apresentada é a adicionada na mistura, sendo acrescida a quantidade de água presente tanto nas nanossílicas como no aditivo superplastificante de forma com que fosse garantida a relação água/aglomerante igual a 0,35.

O processo de preparação das pastas seguiu as recomendações da NBR 16606 (ABNT, 2018), com adaptações. Foram adicionados água, aditivo superplastificante, nanossílica (NS, NSFA, NSFArr5, NSFArr10 ou NSFArr15) e cimento Portland, respectivamente, numa cuba de aço inox. Após o contato do cimento com a água, foram contabilizados 30 segundos em repouso, depois o misturador planetário foi ligado por 30 segundos com velocidade baixa (rotação em torno de eixo de 140 rpm). Ele foi desligado por 60 segundos, sendo que durante os primeiros 30 segundos foi realizada a raspagem das paredes internas da cuba com uma espátula de borracha. Após esse processo, o misturador foi ligado por 60 segundos com velocidade alta (rotação em torno do eixo de 285 rpm).

Além das pastas, foram produzidos microconcretos para verificar o tempo zero, a retração autógena e a resistência à compressão. Para isso, foram mantidos os mesmos teores de substituição do cimento Portland por NS, NSFA e NSFArr utilizados para confecção das pastas, conforme mostrado no Quadro 3.4.

Quadro 3.4– Nomenclatura e composição dos microconcretos.

Microconcreto	Composição
M-REF	Microconcreto referência com CP V-ARI
M-NS	99% de CP V-ARI + 1% de NS
M-NSFA	99% de CP V-ARI + 1% de NSFA
M-NSFArr5	99% de CP V-ARI + 1% de NSFArr5
M-NSFArr10	99% de CP V-ARI + 1% de NSFArr10
M-NSFArr15	99% de CP V-ARI + 1% de NSFArr15

A produção dos microconcretos foi realizada com base em pesquisas do PECC/UnB que investigaram a retração autógena em materiais cimentícios (Ordóñez, 2013; Manzano, 2016; Santos, 2016; Martins, 2022). Dessa forma, pode-se observar na Tabela 3.7 o quantitativo de materiais para moldagem de quatro corpos de prova de microconcretos com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura.

Tabela 3.7 – Quantitativo de materiais para a moldagem de quatro corpos de prova de microconcretos com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura.

Microconcreto	Material								Água (g)**
	CP V-ARI (g)	NS, NSFA, NSFArr (suspensão aquosa) (g)*	Areia (g)				Superplastificante		
			Fina	Média fina	Média grossa	Grossa	(g)	(%)	
M-REF	700,00	0,00	334,85	334,85	334,85	334,85	1,96	0,28	243,58
M-NS	693,00	23,33	334,85	334,85	334,85	334,85	5,54	0,80	224,65
M-NSFA	693,00	45,11	334,85	334,85	334,85	334,85	4,85	0,70	202,68
M-NSFArr5	693,00	50,36	334,85	334,85	334,85	334,85	4,85	0,70	198,08
M-NSFArr10	693,00	49,65	334,85	334,85	334,85	334,85	4,85	0,70	198,79
M-NSFArr15	693,00	49,65	334,85	334,85	334,85	334,85	4,85	0,70	198,79

\* As quantidades de NS, NSFA e NSFArr se referem à suspensão aquosa de forma que o teor efetivo de NS, NSFA e NSFArr seja igual a 1%, em relação à massa de cimento.

\*\* Soma-se à esta quantidade a água presente nas nanossílicas e no aditivo superplastificante de modo que a relação água/aglomerante seja 0,35.

Como é possível observar na Tabela 3.7, o quantitativo de NSFA e NSFArr foi definido após o ensaio para determinação do teor de sólidos, de modo que fosse utilizado 1% efetivo de NSFA ou NSFArr nos microconcretos. O teor de aditivo superplastificante foi o mesmo determinado nas pastas de cimento, sendo verificado, neste caso, o espalhamento dos microconcretos através do ensaio da mesa de consistência. Assim como nas pastas, a quantidade de líquido das nanossílicas e do aditivo SP foi descontada da água de amassamento, visando fixar a relação a/agl em 0,35.



A mistura dos microconcretos foi realizada em um misturador planetário e seguiu os procedimentos descritos na literatura (Ordóñez, 2013; Manzano, 2016; Santos, 2016; Martins, 2022). 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 com o aditivo superplastificante pré-dissolvido durante 1 minuto. 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, os materiais foram misturados por mais 5 minutos na velocidade alta. Após o término da mistura, foi realizado o ensaio da mesa de consistência para verificar o espalhamento de acordo com o procedimento descrito no Anexo A da NBR 7215 (ABNT, 2019), conforme mostrado na Figura 3.13.



Figura 3.13 – Verificação do espalhamento do microconcreto na mesa de consistência.

### **3.3.3 Propriedades no estado fresco e retração autógena**

Neste item são descritos os ensaios para verificação do tempo de pega, do tempo zero, da retração autógena e do calor de hidratação.

### 3.3.3.1 Tempo de pega e tempo zero

O ensaio para determinação do tempo de pega foi realizado nas pastas de cimento, conforme diretrizes da NBR 16607 (ABNT, 2018). Esse ensaio foi realizado para se ter um parâmetro tecnológico, tendo em vista que é o mais usual na indústria da construção civil.

O ensaio para determinação do tempo zero foi realizado com base na metodologia desenvolvida por Silva (2007) e utilizada por Manzano *et al.* (2015). A determinação do tempo zero tem como objetivo determinar o tempo de transição suspensão-sólido. De acordo com Aïtcin (1998) e Silva (2007), a determinação desse tempo é fundamental para determinação da retração autógena. Segundo Silva (2008), recomenda-se que a determinação da retração autógena seja iniciada imediatamente após o tempo zero.

A determinação do tempo zero foi realizada no Laboratório de Geotecnia da UnB, no ultrassom modelo Ultrasonic tester E46 com 0,5 kV. Para isso, o microconcreto foi moldado em uma forma com dimensões 150 x 150 x 300 mm (altura x largura x comprimento), com furos de 50 mm de diâmetro nas laterais para acoplar os transdutores, conforme mostrado na Figura 3.14.

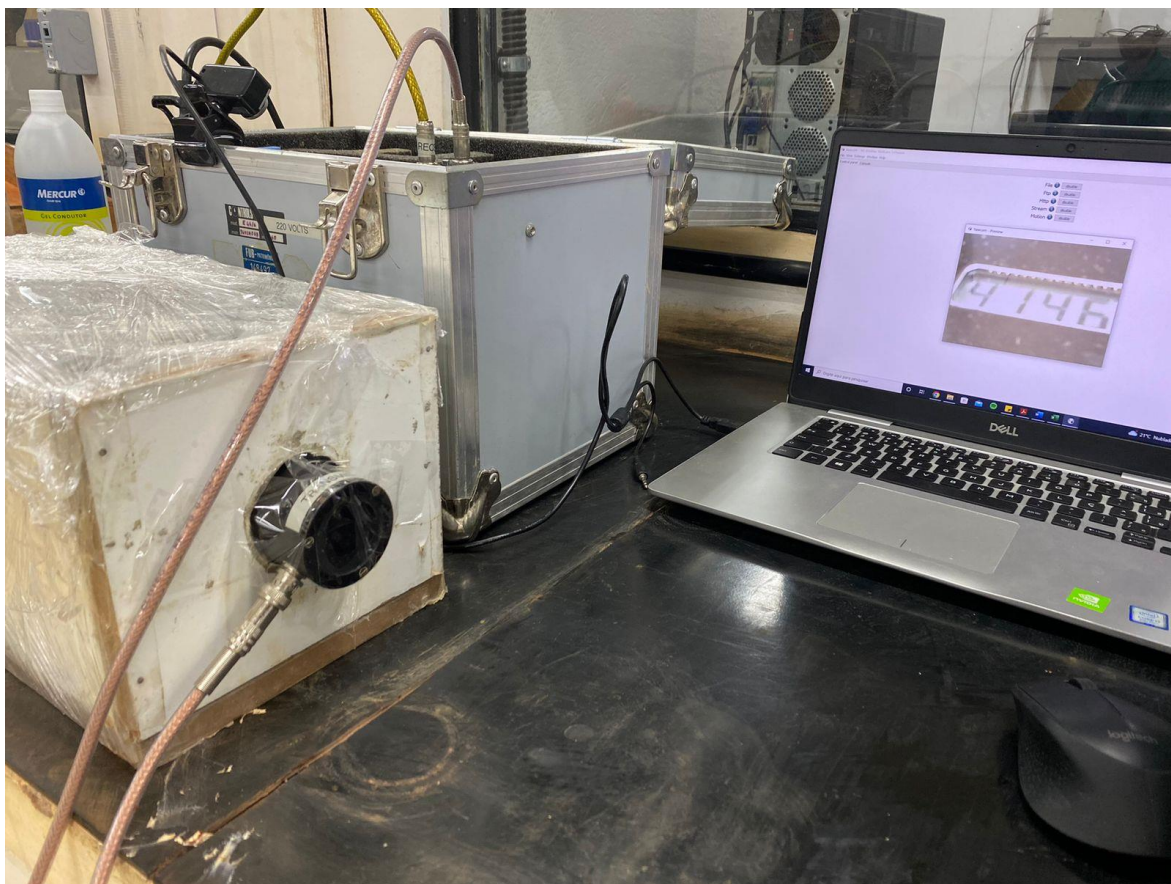


Figura 3.14 – Localização do emissor/receptor do ultrassom.

O processo de moldagem foi realizado em 3 (três) camadas, adensadas com 30 golpes em cada com a haste de adensamento utilizada no ensaio de *slump test*. Após o processo de moldagem, a forma foi vedada com filme plástico e fita adesiva para evitar a perda de umidade do microconcreto. Antes do receptor e do emissor de pulsos ultrassônicos entrarem em contato com o microconcreto, foi necessário colocar uma fina camada de gel de ultrassom nas faces dos transdutores para garantir o contato contínuo com a amostra. Foi utilizada uma *web cam* BrazilPC V4 1,0M 640P para realizar o registro dos dados, que foram coletados a cada 3 minutos com o auxílio do *software* Yawcam, conforme mostrado na Figura 3.15.



Figura 3.15 – Aparato experimental para determinação do tempo zero.

### 3.3.3.2 Retração autógena

O procedimento experimental para determinação da retração autógena seguiu a metodologia desenvolvida por Silva (2007). Para isso, os microconcretos foram moldados, imediatamente após o processo de mistura, em formas metálicas prismáticas com dimensões 75 mm x 75 mm

x 285 mm (largura x altura x comprimento), conforme mostrado na Figura 3.16(a). Para minimizar o atrito entre o microconcreto e a forma metálica, o fundo e a lateral da forma foram revestidos com uma folha de poliestireno com 3 mm de espessura. Na extremidade de cada placa lateral (75 mm x 75 mm) foi realizado um furo central para encaixe dos pinos metálicos para medir a retração, conforme mostrado na Figura 3.16(b).

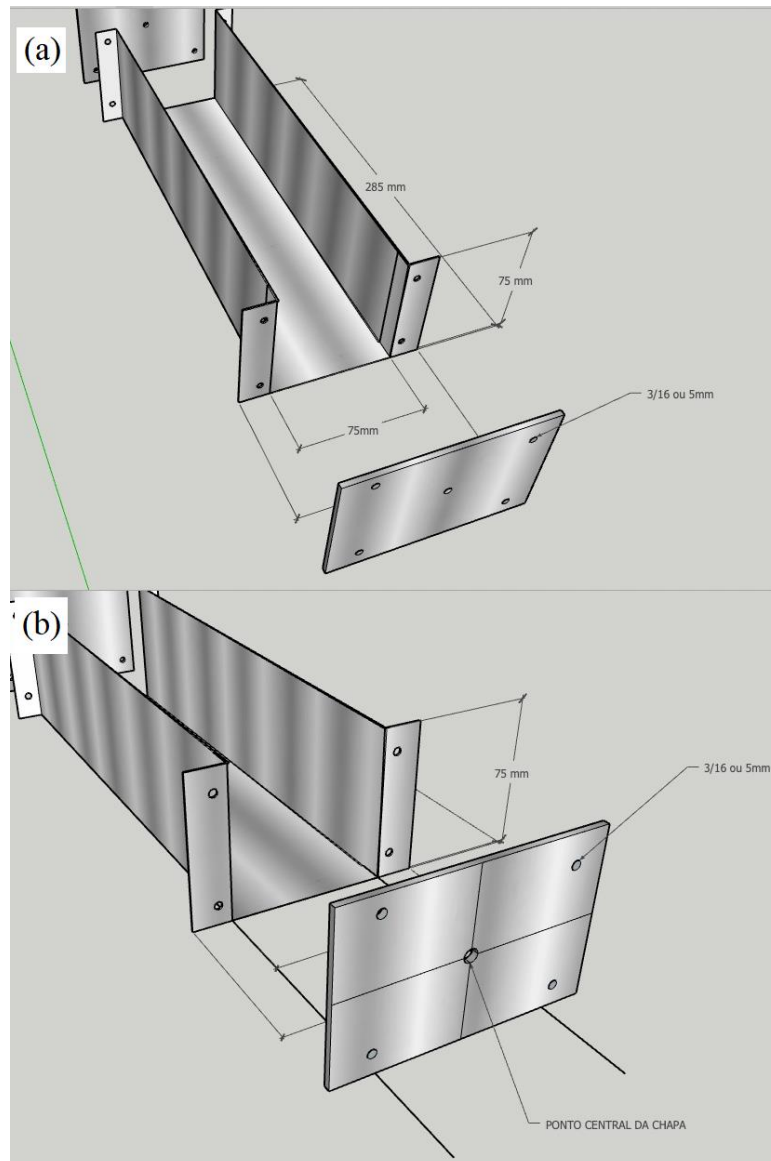


Figura 3.16 – Detalhe da forma metálica (a) dimensões; (b) abertura no centro da chapa lateral (adaptado de Silva, 2022).

Foram moldados dois corpos de prova por traço, sendo realizada a medição desde o tempo zero até os 14 dias de hidratação. Na Figura 3.17 é possível verificar o aparato experimental utilizado.



Figura 3.17 – Aparelhagem utilizada no ensaio de retração autógena.

Os microconcretos foram lançados em duas camadas e adensados com o auxílio de uma haste metálica, com cuidado para não mudar a posição dos pinos. Em seguida, eles foram vedados com filme plástico e fita adesiva para evitar a evaporação da água, conforme descrito por Silva (2007). Os dados foram obtidos a partir de extensômetros acoplados aos pinos metálicos dos corpos de prova imediatamente após o tempo zero. Esse registro foi realizado com uma *web cam* BrazilPC V4 1,0M 640P em cada uma das extremidades, sendo realizada a captação das imagens a cada 10 minutos durante os 3 primeiros dias, 1 hora entre 3 e 7 dias e 8h até 14 dias, através do *software* Yawcam.

Os dados foram inseridos, manualmente, em uma planilha no Excel para posterior análise. A retração autógena pode ser determinada pela Equação 3.

$$\Delta L = \frac{(X_{ia} - X_{0a}) + (X_{ib} - X_{0b})}{G} \quad \text{Eq. (3)}$$

Na qual:

$\Delta L$  = deformação relativa de comprimento, antes da desforma;

$X_{0a}, X_{0b}$  = leituras iniciais nos extensômetros;

$X_{ia}, X_{ib}$  = leituras nos extensômetros horizontais em um determinado tempo  $i$ ;

$G$  = distância entre as extremidades interiores dos pinos metálicos (ajustada em 22 cm).

### 3.3.3.3 Calor de hidratação

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 foi importante para avaliar o efeito da NSFarr utilizada em conjunto com o cimento Portland durante a hidratação. O equipamento utilizado foi o calorímetro de condução isotérmico Thermometric AB TAM Air (TA Instruments), no laboratório de FURNAS, e o *software* para aquisição de dados foi o PicoLog.

De forma geral, a partir dos ensaios de calorimetria, 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), conforme mostrado na Figura 3.18.

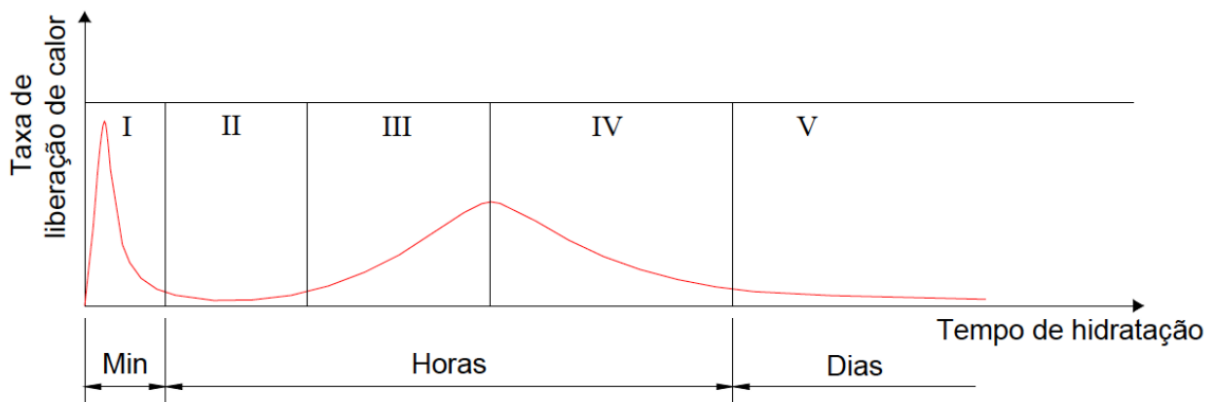


Figura 3.18 – Representação da curva de evolução de calor durante as reações de hidratação de uma pasta de cimento Portland (Jawed *et al.*, 1998 adaptado por Manzano, 2016).

O equipamento utilizado nesta pesquisa possui como limitante o processo de mistura ser realizado antes do início da medição do fluxo de calor, ou seja, não é possível detectar a pré-indução, que ocorre nos minutos iniciais após o contato do cimento Portland com a água. Na Figura 3.19 é mostrado o processo de mistura das pastas.

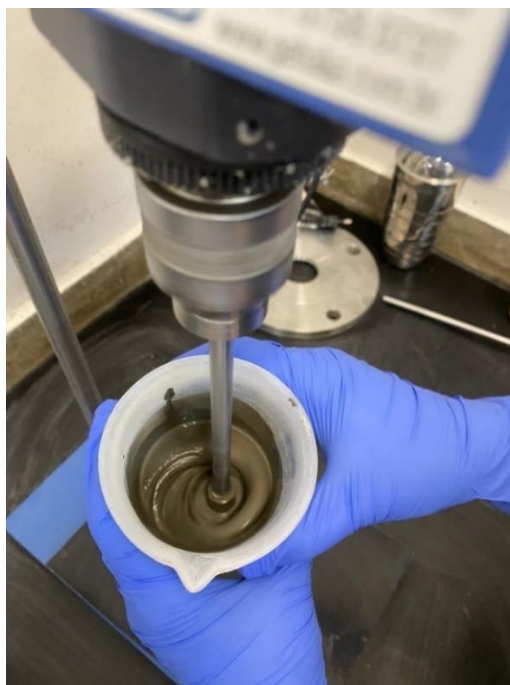


Figura 3.19 – Processo de mistura das pastas para realização do ensaio de calorimetria.

O processo de mistura foi realizado em um misturador mecânico de hélice digital RW10IKA de alta energia (10.000-30.000 rpm). Foram colocados 200 gramas de cimento Portland no recipiente metálico e, posteriormente, foram adicionados os demais insumos líquidos (água, aditivo superplastificante, NS, NSFA, NSFarr). Após o contato do cimento com as fases líquidas, a amostra ficou em repouso por 1 minuto e em seguida foi realizado o processo de mistura por 3 minutos. Com o auxílio de uma pipeta, a pasta foi coletada e adicionada em uma ampola, conforme mostrado na Figura 3.20.

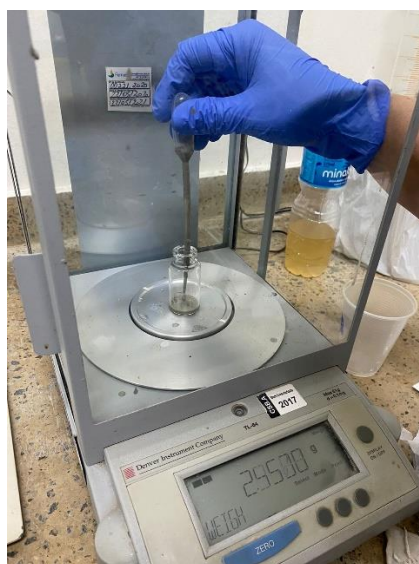


Figura 3.20 – Adição da pasta de cimento na ampola para o ensaio de calorimetria.

Após a pesagem do material, de forma a padronizar todas as amostras, as ampolas foram lacradas, conforme mostrado na Figura 3.21.



Figura 3.21 – Lacre da ampola para o ensaio de calorimetria.

Em seguida, as ampolas foram adicionadas no calorímetro, conforme mostrado na Figura 3.22. De forma a padronizar todas as amostras, o ensaio foi iniciado após 15 minutos do contato da água com o cimento Portland. O ensaio de calorimetria por condução isotérmica possibilitou aferir o calor de hidratação das pastas durante as primeiras 72 horas após o término do processo de mistura, com aquisição dos dados a cada 3 segundos.



Figura 3.22 – Inserção da ampola no calorímetro.



### **3.3.4 Resistência à compressão de pastas e microconcretos**

A verificação da resistência à compressão das pastas e microconcretos foi realizada aos 2, 7 e 28 dias de hidratação, idades em conformidade com a EN 197-1 (European Committee For Standardization, 2011). Foram utilizados corpos de prova com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, sendo realizado o rompimento de 4 (quatro) corpos de prova por traço para cada idade avaliada no LEM/UnB. Com os resultados, foi realizada a análise de variância *one-way* ANOVA para verificar se houve diferença significativa da resistência à compressão dos compósitos em cada idade avaliada. Em todos os casos foi constatada essa diferença e, posteriormente, foi realizado o teste de Duncan para agrupar as amostras em classes homogêneas e heterogêneas de resistência à compressão.

Para a análise de variância *one-way* ANOVA foi considerado o nível de significância 0,05 e para o teste de Duncan foi considerado o intervalo de confiança de 95%. O *software* utilizado foi o Statistica V10 para a realização das análises supracitadas.

### **3.3.5 Microestrutura das pastas de cimento**

Foram realizados ensaios microestruturais para verificar a quantidade de CH e C-S-H das pastas aos 2, 7 e 28 dias de hidratação; e a porosidade das pastas aos 28 dias de hidratação. Para esses ensaios, foi necessário realizar a paralisação da hidratação das pastas de cimento.

#### **3.3.5.1 Paralisação da hidratação das pastas e preparação das amostras**

A paralisação da hidratação das pastas para realização dos ensaios microestruturais foi realizada de duas maneiras distintas. Na primeira, 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, foram extraídos dos corpos de prova cilíndricos amostras com 1 cm x 1 cm x 1 cm de dimensões com auxílio de uma serra circular. O corte das amostras foi por via úmida, ou seja, eles foram molhados durante o processo de extração. Em ambos os casos, as amostras foram imersas em isopropanol por 24 horas e depois secas em estufa à 40°C por 24 horas. Após a secagem, elas 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, conforme descrito por Scrivener *et al.* (2016) e Alonso-Domínguez *et al.* (2017).

As amostras com granulometria de aproximadamente 4,8 mm foram moídas com auxílio de um almofariz de Ágata no dia de realização dos ensaios. Com essas amostras, foram realizados os ensaios de difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (ATG) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A amostra cúbica com 1 cm de aresta foi utilizada para o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio. Após a extração e paralisação da hidratação, não foi necessário realizar nenhum procedimento adicional antes da realização do ensaio.

### 3.3.5.2 Análise do CH e do C-S-H das pastas de cimento

A determinação da quantidade de CH e C-S-H das pastas foi realizada de maneira semiquantitativa (ensaio de difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier) e quantitativa (análise termogravimétrica).

A realização ensaio de difração de raios-X (DRX) teve como objetivo identificar as fases cristalinas das pastas de cimento aos 2, 7 e 28 dias de hidratação e realizar uma análise semiquantitativa do consumo do CH através da intensidade dos seus picos característicos. Para isso, as pastas foram moídas com o auxílio de um almofariz e foram colocadas sobre lâminas de vidro. Esse ensaio foi realizado no difratômetro Bruker D8 Discover, no CRTI/UFG, operando com radiação monocromática de um tubo de raios-X de cobre acoplado a um monocromador Johansson, sob 40 kV e 40 mA, no intervalo de  $2\theta$  igual  $5^\circ$  até  $100^\circ$ , com detector unidimensional Lynxeye, com passos de  $0,01^\circ$ .

Através da análise termogravimétrica (ATG), foi possível verificar a perda de massa das pastas aos 2, 7 e 28 dias de hidratação em função do aumento de temperatura. A partir disso, foi possível quantificar a quantidade de CH e de fases hidratadas das pastas. Esse ensaio foi realizado no equipamento Netzsch STA 449 F3 Nevio do CRTI/UFG. A amostra foi moída com o almofariz de ágata e cerca de 10 mg foram adicionados em um cadinho de alumínio. A faixa de temperatura de análise variou de  $30^\circ\text{C}$  até  $1.000^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$  com fluxo de 100 ml/min.

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 28 dias de hidratação. Para esse ensaio ser semiquantitativo, conforme descrito por Andrade (2017), o pó das pastas e o KBr puro foram pesados com

precisão e depois misturados na proporção exata de 1:100 e foi aplicada uma carga de 10 toneladas para produzir as pastilhas com 13 mm de diâmetro. Esse ensaio foi realizado no espectrômetro de infravermelho Bruker Vertex-70 do CRTI/UFG.

### 3.3.5.3 Porosidade das pastas de cimento

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) teve como objetivo avaliar a estrutura porosa das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. O equipamento utilizado foi o Micromeritics Poresizer, modelo 9320, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP). Os parâmetros de ensaio foram 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 foi de aproximadamente 0,50 psi até 29.472,38 psi.

Foi realizada a quantificação dos poros de acordo com os seus tamanhos. Segundo Mindess *et al.* (2002), 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.

### 3.3.6 Resumo dos ensaios a serem realizados

No Quadro 3.5 é mostrado o resumo dos ensaios nos microconcretos e nas pastas de cimento.

Quadro 3.5– Resumo dos ensaios realizados nas pastas e microconcretos.

ENSAIO	IDADE	COMPÓSITO	LOCAL
Tempo de pega	-	Pasta	Laboratório de Materiais de Construção da UFAC
Tempo zero	-	Microconcreto	Laboratório de Geotecnia da UnB
Retração autógena	-	Microconcreto	Laboratório de Materiais de Construção da UFAC
Calorimetria de condução isotérmica	Primeiras 72 horas de hidratação	Pasta	FURNAS
Resistência à compressão	2, 7 e 28 dias	Pasta e microconcreto	LEM/UnB
Difração de raios-X (DRX)	2, 7 e 28 dias	Pasta	CRTI/UFG
Análise termogravimétrica (ATG)	2, 7 e 28 dias	Pasta	CRTI/UFG
Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	28 dias	Pasta	CRTI/UFG
Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)	28 dias	Pasta	Instituto de Física da USP

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização das nanossílicas funcionalizadas

Neste item foram apresentados os resultados de caracterização das nanossílicas estudadas através dos ensaios de DLS, potencial Zeta, termogravimetria, FTIR e RMN.

#### 4.1.1 Diâmetro hidrodinâmico e potencial Zeta

O diâmetro hidrodinâmico foi obtido através de medidas de espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering* - DLS), com o objetivo verificar o diâmetro das partículas de NS, NSFA e NSFarr (5, 10 e 15) em suspensão coloidal. Os experimentos de potencial Zeta tiveram como objetivo verificar o potencial elétrico das nanossílicas para estimar a magnitude da repulsão eletrostática das partículas em suspensão coloidal. Na Figura 4.1 são mostrados os resultados dos ensaios de DLS.

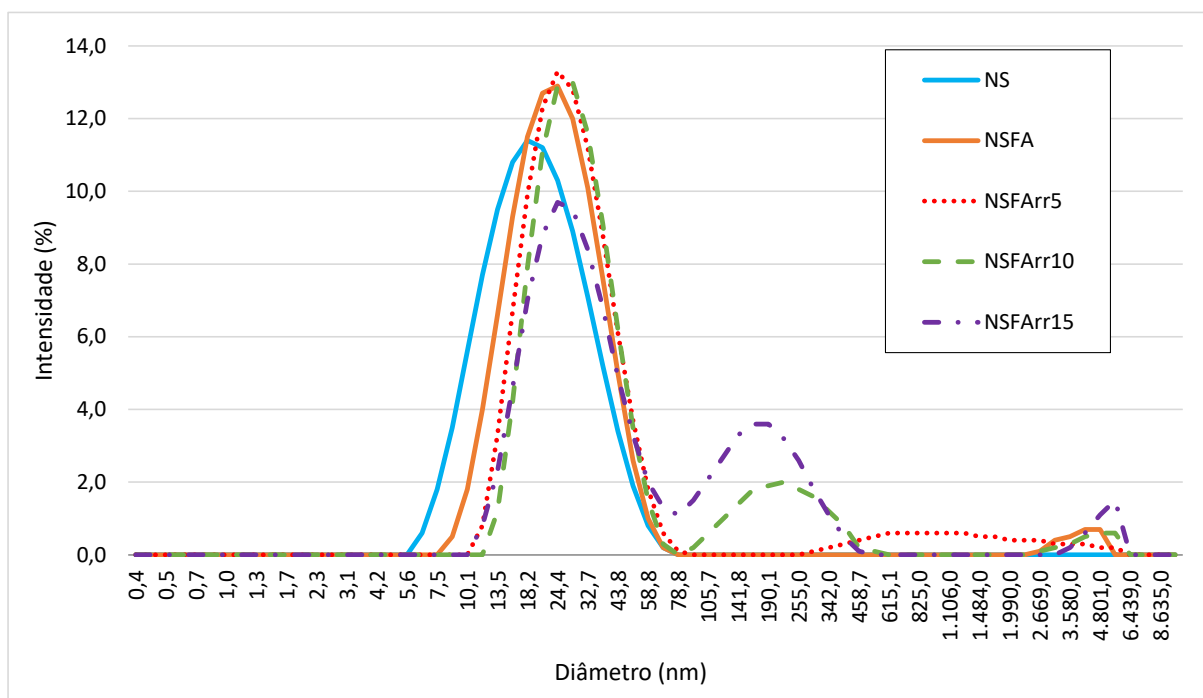


Figura 4.1 – Diâmetro hidrodinâmico das nanossílicas em suspensão coloidal.

Através da Figura 4.1, é possível observar que a NS apresentou uma distribuição monomodal, ou seja, uma curva de frequência (distribuição de diâmetros) com apenas um pico. A funcionalização da NS com APTES (NSFA), resultou no aumento do tamanho médio das partículas em comparação com a amostra NS, indicando adsorção do APTES na superfície da NS e corroborando com os resultados observados na literatura (Martins *et al.*, 2020;

Vasconcellos *et al.*, 2023). Também foi observado um segundo pico na distribuição de diâmetros da amostra NSFA, de menor intensidade em relação ao primeiro, correspondendo a um maior tamanho de partícula, indicando que a adsorção de APTES pode contribuir para uma pequena aglomeração das partículas de NSFA. Em relação à amostra NSFA, a amostra NSFArr apresentou um aumento do tamanho hidrodinâmico médio das partículas, indicando que uma camada de adsorção na superfície do APTES, proveniente do ARR, foi bem sucedida corroborando com os resultados da literatura (Gu *et al.*, 2017c). Observou-se que quanto maior o teor de ARR, maior o aumento do tamanho médio das partículas. Isto sugere que os diferentes teores de ARR influenciaram no percentual de adsorção do ARR na superfície das NSFArr. Também foi observado que as nanossílicas funcionalizadas com ARR apresentaram mais de um pico. Dessa forma, foi realizada uma análise dividindo-se em 3 (três) faixas de tamanho de partículas; sendo a primeira com tamanho médio da nanossílica em seu estado natural (cerca de 25 nm), a segunda com tamanho médio de cerca de 190 nm e a terceira com tamanho médio superior a 1.000 nm, conforme mostrado na Tabela 4.1. Além dos dados sobre os tamanhos médios das partículas, na Tabela 4.1 também é apresentado o potencial Zeta das nanossílicas.

Tabela 4.1 – Diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ ) e potencial Zeta ( $\xi$ ) das nanossílicas.

<b>Amostra</b>	<b><math>D_H</math> 1 (nm)</b>	<b>Área 1 (%)</b>	<b><math>D_H</math> 2 (nm)</b>	<b>Área 2 (%)</b>	<b><math>D_H</math> 3 (nm)</b>	<b>Área 3 (%)</b>	<b><math>D_H</math> médio (nm)</b>	<b><math>\xi</math> (mV)</b>
NS	21,74	100,0	-	-	-	-	17,85	-33,1
NSFA	26,04	95,1	-	-	3.516,00	4,9	23,64	-29,4
NSFArr5	28,33	91,4	-	-	1.607,00	8,6	27,07	-26,1
NSFArr10	29,35	82,4	196,00	15,2	4.371,00	2,3	31,83	-23,7
NSFArr15	30,35	69,5	185,80	26,9	4.908,00	3,5	36,91	-17,6

Através da Tabela 4.1, é possível observar que o  $D_{H1}$  apresenta o tamanho convencional das nanossílicas, entre 21 e 30 nm. Observou-se que o menor tamanho de partícula nessa faixa foi da amostra NS, seguida pela amostra NSFA, que apresentou um aumento de 20% no tamanho das nanopartículas em relação à NS. Quanto maior o teor de ARR das NSFArr, maior o tamanho médio de partícula. A amostra NSFArr5 aumentou 9% o tamanho médio da partícula em comparação com a amostra NSFA. Da amostra NSFArr5 para a amostra NSFArr10 e da amostra NSFArr10 para a amostra NSFArr15 houve um aumento de cerca de 4% no tamanho médio das partículas. Isto sugere que o processo de funcionalização foi bem sucedido.

A segunda faixa de tamanho médio de partículas,  $D_{H2}$  - em torno de 190 nm, só foi observada nas amostras NSFArr10 e NSFArr15. A área que engloba essa faixa de tamanho médio de partículas da amostra NSFArr15 foi 77% maior do que da amostra NSFArr10, indicando que

pode haver uma alteração no tamanho médio e/ou processo de aglomeração das partículas com o aumento do teor de ARR durante o processo de funcionalização.

O  $D_H3$ , com partículas maiores que 1.000 nm, sugere a aglomeração das nanopartículas. A amostra NSFA resultou em 4,9% de suas partículas nesse tamanho, enquanto a amostra NSFArr5 foi 8,6%. Como a amostra NS não apresentou partículas nessa faixa, pode-se inferir que há uma pequena tendência de aglomeração ao funcionalizar a NS com APTES e com ARR. As amostras NSFArr10 e NSFArr15 resultaram em áreas menores que a NSFArr5, porém destaca-se que nesta faixa o tamanho médio da NSFArr5 é 2,72 vezes menor que a NSFArr10 e 3,05 vezes menor que a NSFArr15. Com isso, observou-se que o  $D_H$  médio foi crescente, na seguinte ordem: NS, NSFA, NSFArr5, NSFArr10 e NSFArr15.

A amostra NS resultou em potencial Zeta negativo (-33,1 mV), indicando que existem grupos silanóis desprotonados na superfície da NS. Segundo Rai; Agarwal (2011) e Vasconcellos *et al.* (2023), isso pode favorecer ligações por pontes de hidrogênio entre silanóis, bem como entre silanóis e grupos amina desprotonados. De acordo com Gu *et al.* (2017) e Sousa (2017), quando as suspensões coloidais apresentam potencial Zeta próximo a 30 mV, positivo ou negativo, elas possuem alta estabilidade coloidal. Dessa forma, quanto mais próximo de 0 mV, maior a tendência de aglomeração das partículas. A amostra NSFA apresentou potencial Zeta igual a -29,4 mV, indicando alta estabilidade da suspensão coloidal, como também observado na literatura (Gu *et al.*, 2017b; Martins *et al.*, 2020; Sousa, 2017; Vasconcellos *et al.*, 2023). A amostra NSFArr5 apresentou potencial Zeta igual a -26,1 mV, ou seja, maior tendência de aglomeração em comparação com a NSFA. As amostras NSFArr10 e NSFArr15 resultaram em potenciais Zeta iguais a -23,7 mV e -17,6 mV, respectivamente. Dessa forma, quanto maior o teor de ARR durante o processo de funcionalização, maior foi a tendência de aglomeração das NSFArr, corroborando com os resultados de DLS.

#### **4.1.2 Termogravimetria (TG/DTG)**

O ensaio de termogravimetria das nanossílicas teve como objetivo identificar como a adsorção de surfactante interferiu na perda de massa das amostras em função do aumento da temperatura e, a partir disso, quantificar o percentual de funcionalização das nanossílicas. Na Figura 4.2 são apresentadas as curvas termogravimétricas das nanossílicas estudadas.

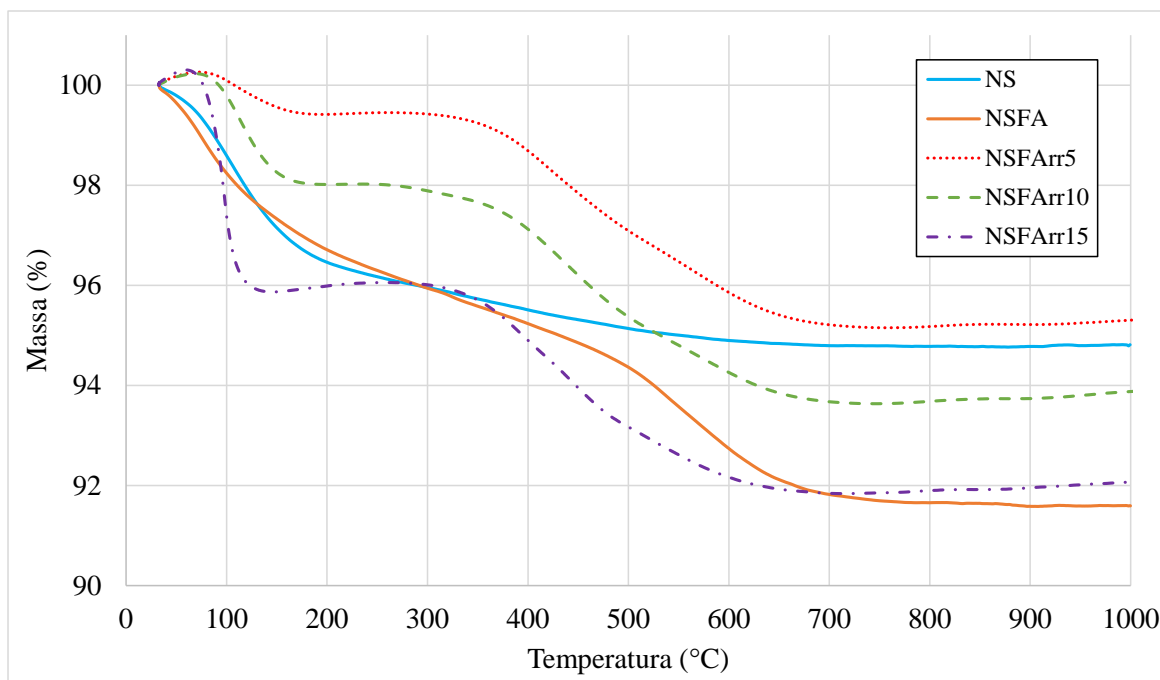


Figura 4.2 – Curvas termogravimétricas das nanossílicas.

Na Figura 4.2 são observadas duas faixas de temperatura onde ocorrem perda de massa das amostras. De acordo com Gu *et al.* (2017b), Martins *et al.* (2020) e Monasterio *et al.* (2015), a perda de massa na faixa de temperatura entre 30 °C e 200 °C corresponde à evaporação da água e compostos voláteis. A segunda faixa, entre 350 °C e 550 °C, está relacionada com três efeitos que se superpõem: condensação dos grupos silanol ( $Q_4 - Si(OSi)_4$ ) em siloxano ( $Q_3 - Si(OSi)_3(OH)$ ) até 400 °C; oxidação e pirólise do ARR na superfície das NSFArr entre 350 °C e 550 °C; e decomposição dos grupos amina acima de 450 °C. Na Tabela 4.2 são mostrados os resultados de perda de massa das nanossílicas entre 350 °C e 550 °C.

Tabela 4.2 – Perda de massa das nanossílicas entre 350 °C e 550 °C.

Amostra	Perda de massa (%)
	350-550 °C
NS	0,72
NSFA	2,01
NSFArr5	2,77
NSFArr10	2,86
NSFArr15	3,09

A NS foi a amostra que resultou em menor perda de massa entre 350 °C e 550 °C, correspondendo a 0,72%, como era esperado, tendo em vista que ela não possui grupos amina e ARR na sua superfície. Ao funcionalizar a NSFA com APTES, houve um aumento de 2,77 vezes na perda de massa da amostra NSFA em relação à amostra NS, entre 350 °C e 550 °C.

Esse aumento da perda de massa está principalmente relacionado aos grupos amina adsorvidos na superfície da NSFAs, conforme descrito na literatura (Martins, 2022; Martins *et al.*, 2020; Monasterio *et al.*, 2015). A amostra NSFArr5 resultou em 2,77% de perda de massa nessa faixa de temperatura, ou seja, aumento de 38% em relação à amostra NSFAs. Isso ratifica a indicação dos resultados de DLS e potencial Zeta que o processo de funcionalização de ARR na superfície da NSFArr teve êxito. As amostras NSFArr10 e NSFArr15 apresentaram perdas de massa de 2,86% e 3,09%, respectivamente, o que indica um pequeno aumento na quantidade de ARR adsorvida na superfície da NSFArr com o aumento da quantidade de ARR utilizada no processo de funcionalização.

#### 4.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foram realizados no modo de reflexão total atenuada (ATR), com o objetivo de identificar se os grupos químicos do APTES e do ARR foram incorporados na NSFAs e nas NSFArr, respectivamente. Na Figura 4.3 são mostrados os espectros na região do infravermelho do APTES, do ARR e das nanossílicas pesquisadas.

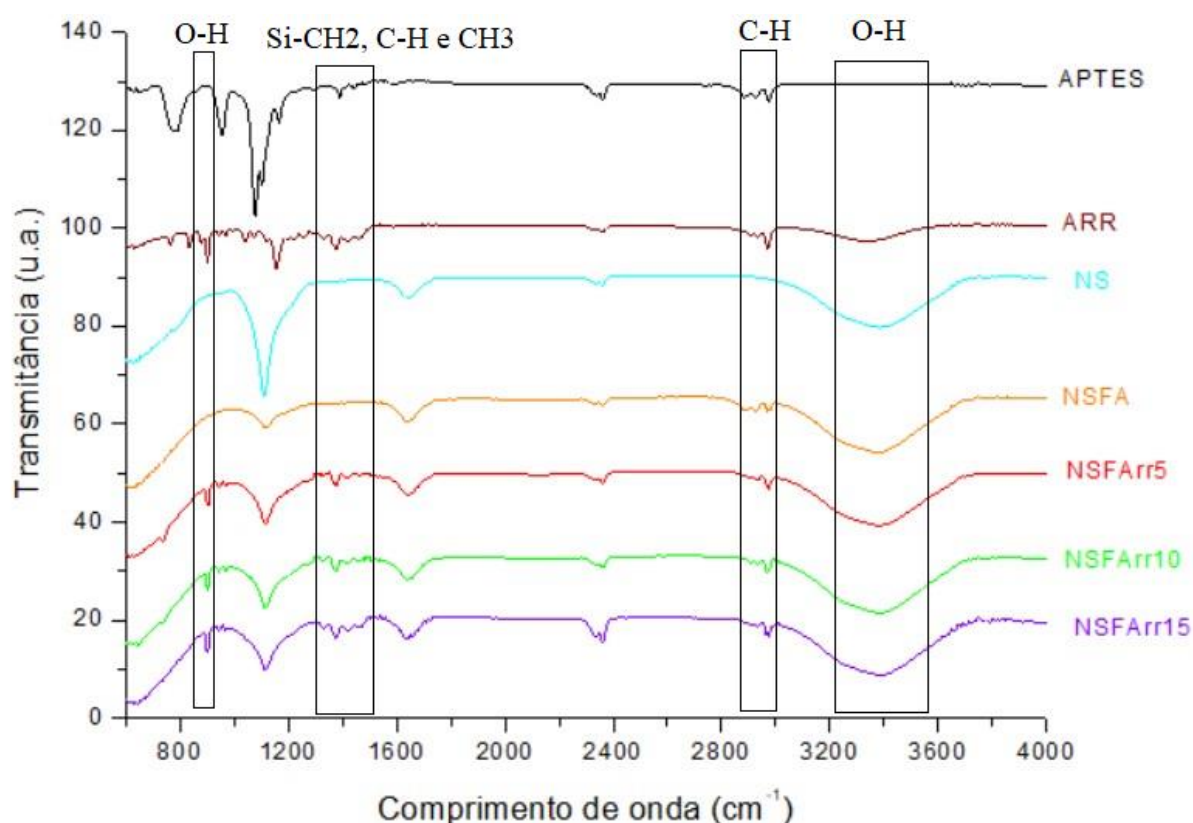


Figura 4.3 – Espectros de FTIR do APTES, do ARR e das nanossílicas.



Através do espectro de FTIR do APTES é possível identificar uma banda com comprimento de onda  $1.115\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada com o modo de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si. Em torno de  $1.400\text{ cm}^{-1}$ , a banda está associada com a deformação do Si-CH<sub>2</sub>. Entre  $2.800$  e  $2.950\text{ cm}^{-1}$ , as bandas estão relacionadas com a vibração de estiramento dos grupos C-H, em conformidade com a literatura (Collodetti, 2013; Martins, 2022; Monasterio *et al.*, 2015; Vasconcellos *et al.*, 2020). No espectro de FTIR do ARR, as bandas em torno de  $2.878\text{ cm}^{-1}$  e  $1.457\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à vibração de estiramento de C-H e CH<sub>3</sub>, corroborando com a literatura (Gu *et al.*, 2017b).

As amostras de nanossílica (NS, NSFA, NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15) apresentaram uma banda larga em torno de  $3.478\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde às vibrações de estiramento de O-H, corroborando com a literatura (Martins, 2022; Martins *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2017). Esse tipo de vibração identifica a presença dos grupos hidroxila, bem como a água adsorvida nas nanossílicas.

No espectro de FTIR da amostra NS não foi identificada nenhuma banda entre  $2.800$  e  $2.950\text{ cm}^{-1}$ , região na qual foram identificadas bandas tanto na amostra de APTES como na amostra de NSFA, indicando que o processo de funcionalização do APTES na NSFA foi realizado com sucesso.

As amostras NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15 apresentaram uma banda em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada com a ligação O-H, também apresentada no espectro do ARR. Essa banda não foi observada na amostra NSFA, ou seja, há uma evidência de que o processo de funcionalização do ARR foi eficaz, assim como indicado nos ensaios de DLS, potencial Zeta e termogravimetria. Do mesmo modo, a banda em torno de  $1.457\text{ cm}^{-1}$  foi identificada nas amostras NSFarr5, NSFarr10, NSFarr15 e ARR e não foi identificada na amostra NSFA.

Diferentemente dos ensaios para verificação do diâmetro hidrodinâmico, do potencial Zeta e de termogravimetria, não foi identificada grande diferença entre os espectros de FTIR de NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15, o que pode ser justificado pela abordagem qualitativa adotada.

#### **4.1.4 Ressonância magnética nuclear (RMN do <sup>29</sup>Si)**

Os experimentos de ressonância magnética nuclear para o <sup>29</sup>Si tiveram como objetivo identificar mudanças nos sinais relativos ao núcleo do átomo de silício com o processo de funcionalização. Na Figura 4.4 são mostrados os espectros de RMN do <sup>29</sup>Si nas amostras NS e NSFA.

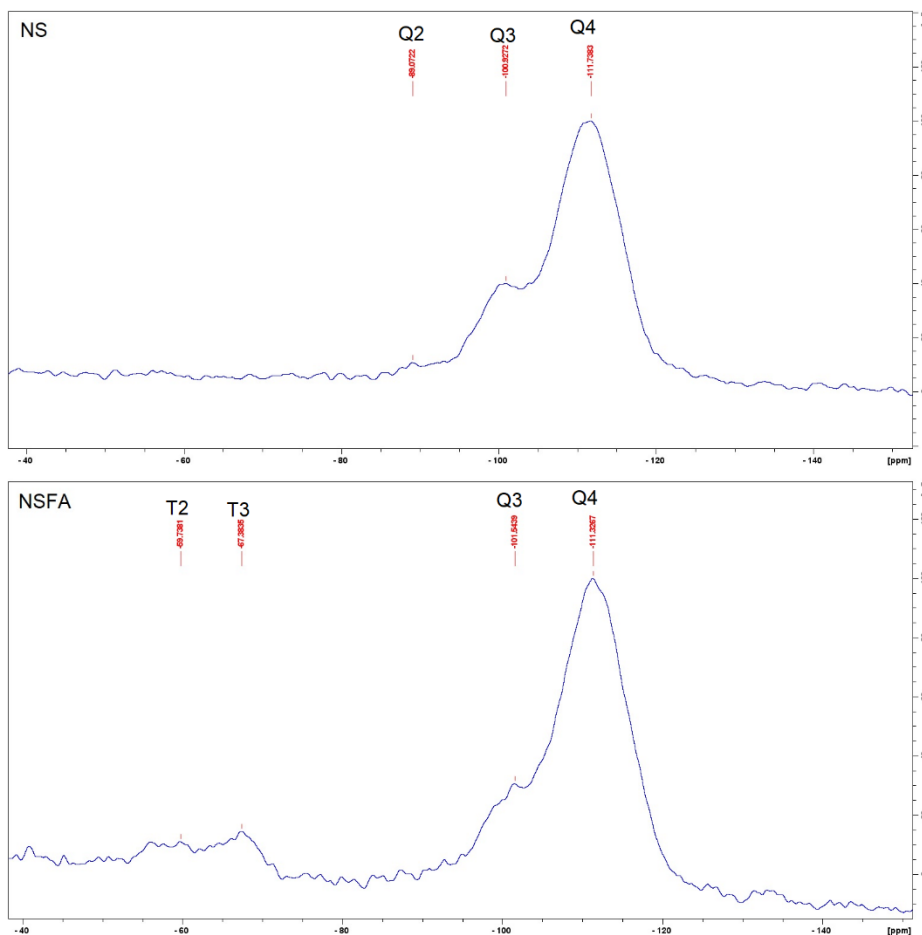


Figura 4.4 – Espectros de RMN do <sup>29</sup>Si das amostras NS e NSFA.

No espectro de RMN do <sup>29</sup>Si na amostra NS foi possível identificar 3 (três) picos. De acordo com Chen *et al.* (2009), o primeiro pico, localizado em -89 ppm, está associado com duas ligações de siloxano do tipo Q2 (Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>). O segundo pico, em -101 ppm, é atribuído a ligações de átomo de silício do tipo Q3 (Si(OSi)<sub>3</sub>(OH)), correspondendo a três ligações de siloxano. O terceiro pico, localizado em -111 ppm, corresponde ao tipo Q4, com quatro ligações do tipo siloxano (Si(OSi)<sub>4</sub>).

No espectro da amostra NSFA, foram identificados os picos relacionados com os tipos Q3 e Q4, porém não foi identificado o pico relacionado ao tipo Q2. Apesar disso, foram observados dois novos picos, sendo um em -59 ppm e outro em -67 ppm. Segundo Chen *et al.* (2009), Sousa (2017) e Vasconcellos (2021), estes picos estão associados com uma mudança na ligação do SiO para Si-C, transformando o silício Q em silício T, causando alteração nos deslocamentos químicos. Dessa forma, o pico em -59 ppm está relacionado com ligações do tipo T2 (R-Si(-O-Si)<sub>2</sub>(OH)) e o pico em -67 ppm é atribuído às ligações do tipo T3 (R-Si(-O-Si)<sub>3</sub>), sendo o “R”

o radical do grupo aminopropil. Na Figura 4.5 são ilustrados os tipos de ligação Q4, Q3, Q2, T3 e T2.

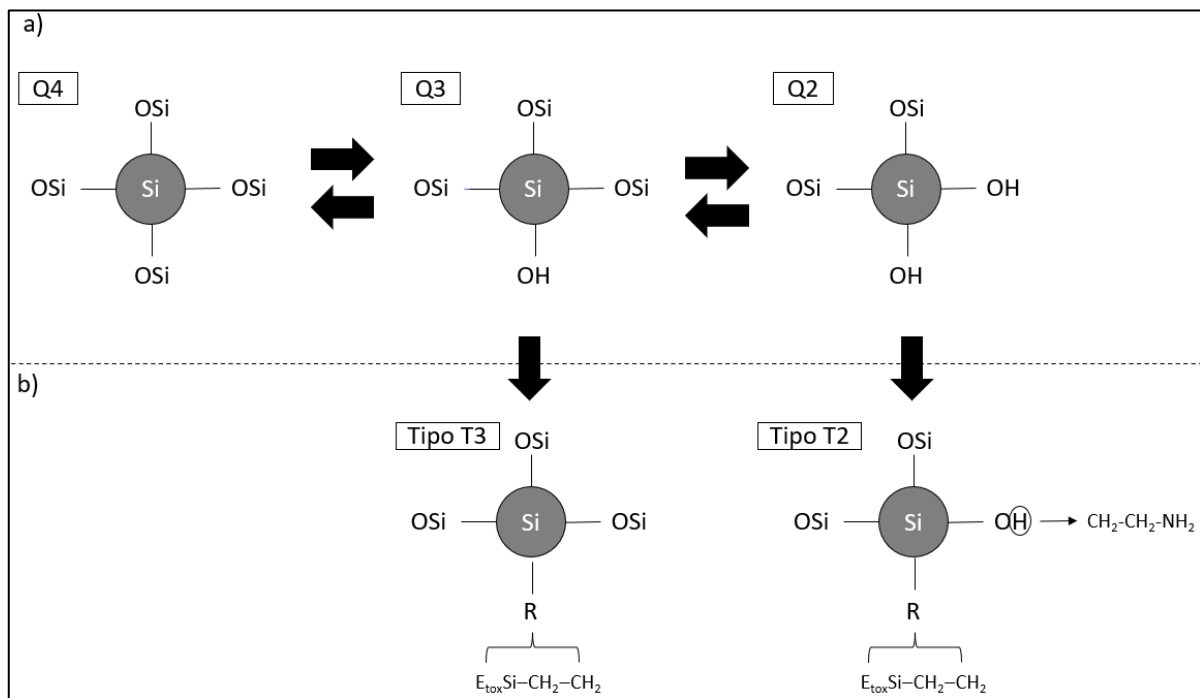


Figura 4.5 – Representação esquemática da terminação da superfície da nanossílica em meio básico (pH10) com frações relacionadas aos tipos Q4, Q3, Q2, T3 e T2 (Autoria Própria, 2022).

Como é possível observar na Figura 4.5, com o processo de funcionalização da NSFAs, a ligação do tipo Q3 é modificada para o tipo T3, substituindo a hidroxila pelo radical “R”. A ligação do tipo Q2 é alterada para o tipo T2, substituindo um grupo hidroxila pelo radical “R” ( $\text{E}_{\text{tox}}\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ) e realizando a ligação do outro grupo hidroxila com  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ . Na Figura 4.6 são mostrados os espectros das amostras NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15.

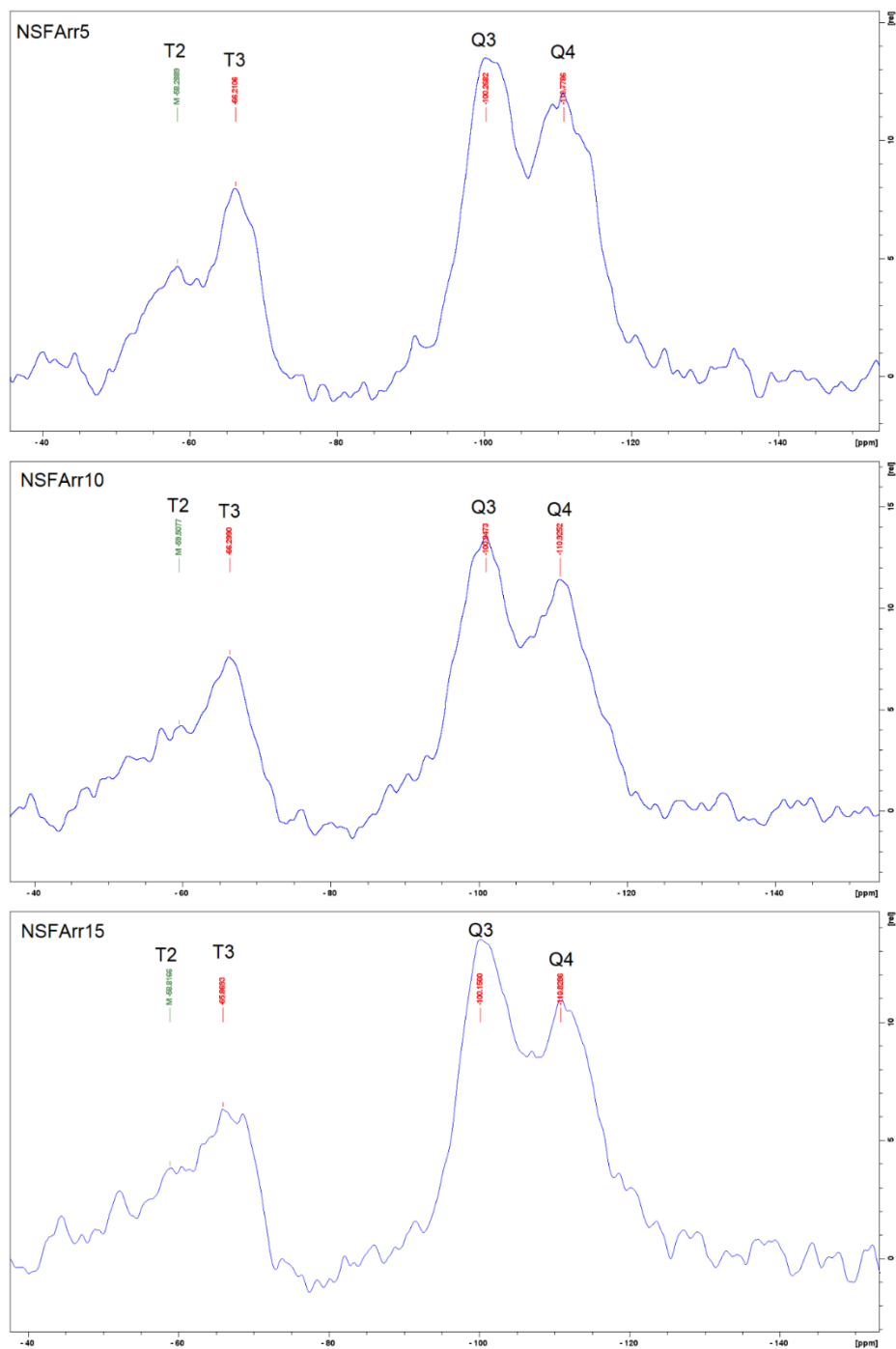


Figura 4.6 – Espectros de RMN do  $^{29}\text{Si}$  das amostras NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15.

É possível observar que as amostras NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15 apresentaram ligações dos tipos Q4, Q3, T3 e T2. Destaca-se que a funcionalização com o ARR aumentou o tamanho do pico relacionado ao tipo Q3 em relação ao pico do tipo Q4, comparando com as amostras NS e NSFA. Para realizar uma análise quantitativa, foi realizada a deconvolução dos espectros de RMN do  $^{29}\text{Si}$  nas amostras NS e NSFA, conforme mostrado na Figura 4.7.

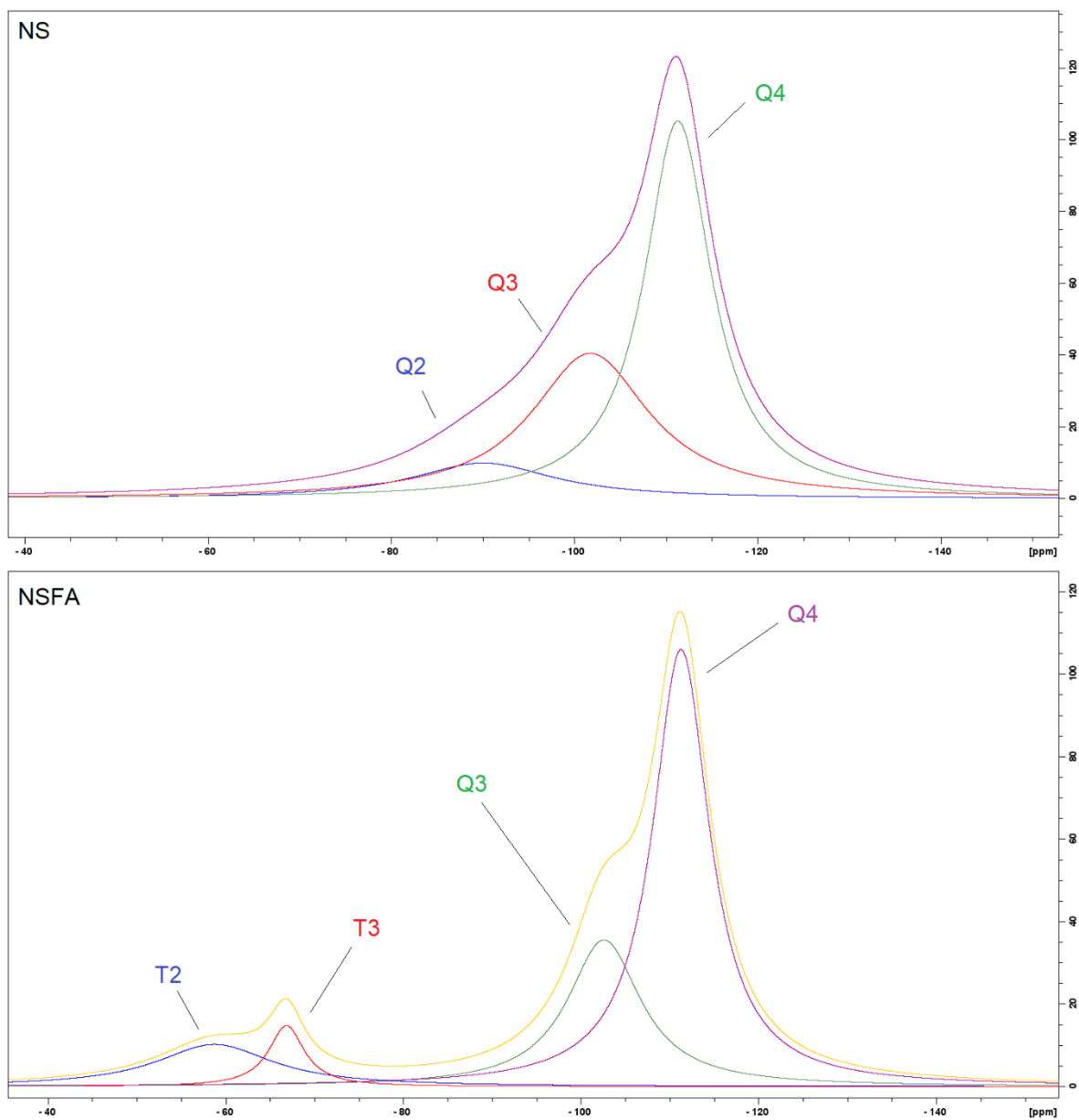


Figura 4.7 – Deconvolução dos espectros de RMN do  $^{29}\text{Si}$  das amostras NS e NSFA.

Com a deconvolução dos espectros de RMN do  $^{29}\text{Si}$ , é possível avaliar as áreas correspondentes a cada tipo de ligação supramencionada. Além da deconvolução dos espectros de NS e NSFA, também foi realizada a deconvolução dos espectros das amostras NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15, conforme mostrado na Figura 4.8.

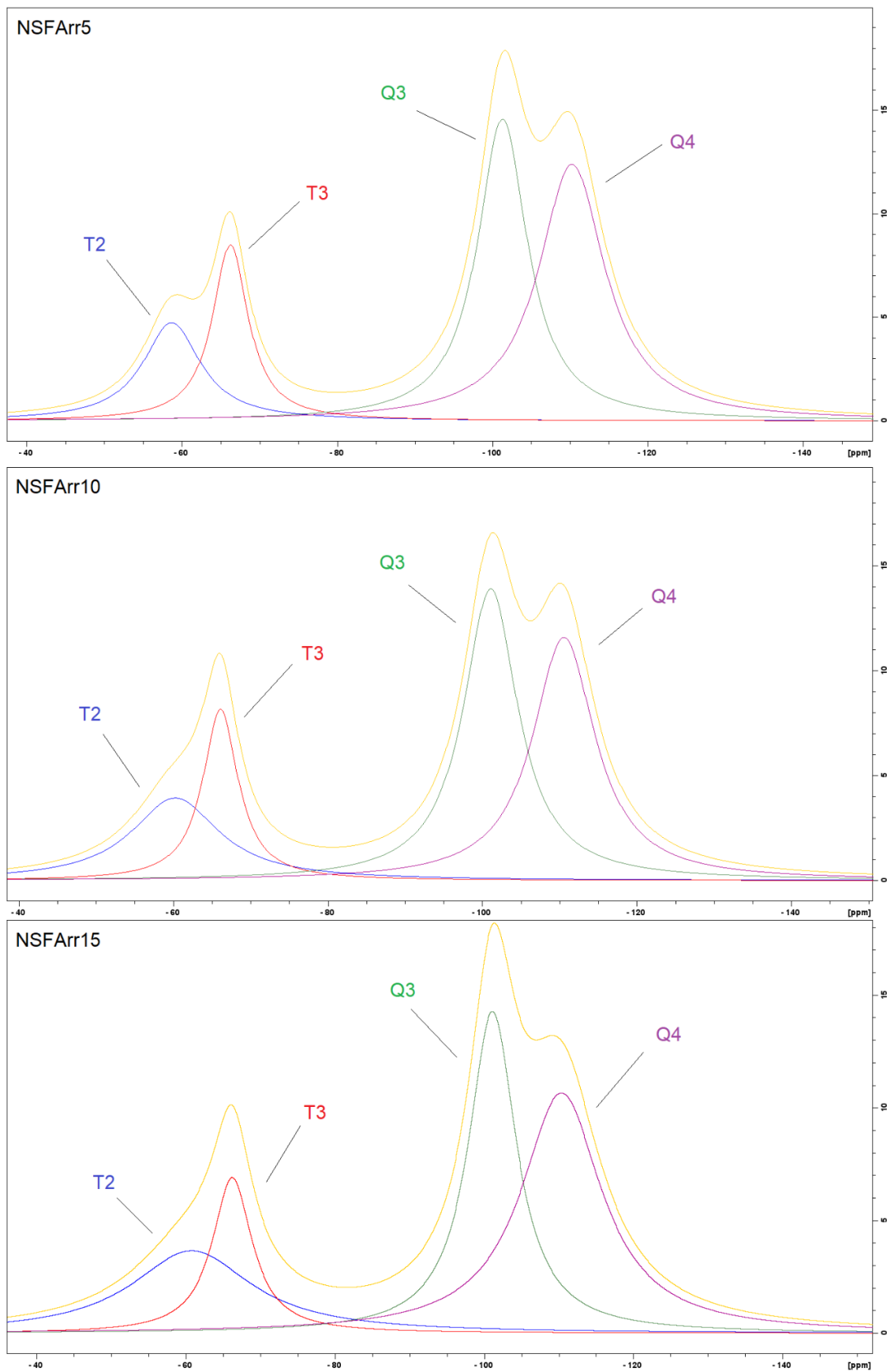


Figura 4.8 – Deconvolução dos espectros de RMN do  $^{29}\text{Si}$  das amostras NSFarr5, NSFarr10 e NSFarr15.

Utilizando as áreas das deconvoluções mostradas na Figura 4.7 e na Figura 4.8, foi possível calcular o percentual de cada tipo de ligação identificada (Q2, Q3, Q4, T2 e T3), bem como a relação Q3/Q4, conforme mostrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Áreas relativas (%) associadas aos picos Q2 (-89 ppm), Q3 (-101 ppm), Q4 (-112 ppm), T2 (-59 ppm) e T3 (-67 ppm) e razão de área (Q3/Q4), resultante da deconvolução dos espectros de RMN do  $^{29}\text{Si}$ .

AMOSTRA	Q2	Q3	Q4	Q3/Q4	T2	T3
NS	10,6%	36,1%	53,3%	0,68	0,0%	0,0%
NSFA	0,0%	25,1%	58,3%	0,43	11,5%	5,1%
NSFArr5	0,0%	34,2%	38,6%	0,88	13,0%	14,2%
NSFArr10	0,0%	32,4%	38,1%	0,85	16,1%	13,4%
NSFArr15	0,0%	30,3%	38,1%	0,79	19,5%	12,1%

Todas as amostras analisadas resultaram em diferentes percentuais do tipo de ligação do silício, indicando que o processo de funcionalização com APTES e com ARR alteraram a vizinhança química do átomo de silício. Houve redução da relação Q3/Q4 da amostra NSFA em relação à amostra NS, o que pode ser justificado pela formação das novas ligações dos tipos T2 (11,5%) e T3 (5,1%), corroborando com a literatura (Majoul *et al.*, 2015; Martins, 2022; Vasconcellos, 2021).

A funcionalização com o ARR resultou no aumento da relação Q3/Q4 em comparação com a amostra NSFA. Isso pode ser atribuído à presença do ARR, que alterou o arranjo atômico da NSFARR do tipo siloxano ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ) para o tipo silanol ( $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ ). Foi possível observar que não houve alteração no percentual de Q4 com o aumento do teor de ARR, porém houve diminuição do Q3. Além disso, quanto maior o teor de ARR, maior foi o percentual de T2 e menor foi o percentual de T3. Ao somar os valores de T2 e T3, observa-se um aumento das ligações do tipo T com o aumento do teor de ARR funcionalizado, corroborando com os demais resultados que demonstraram êxito na funcionalização das NSFARR (5, 10 e 15).

#### 4.1.5 Síntese sobre a caracterização das NSFARR

O processo de funcionalização da nanossílica realizado nesta pesquisa possibilitou a adição de grupos funcionais na superfície das nanopartículas. O aumento do grau de funcionalização da NSFARR resultou em partículas maiores e com uma tendência de aglomeração observada pela formação de distribuições multimodais de tamanho de partícula e redução do módulo do potencial Zeta.

O processo de funcionalização foi comprovado por meio de diferentes técnicas. A termogravimetria, por exemplo, constatou quantitativamente o aumento da perda de massa entre 350 °C e 550 °C com o aumento do grau de funcionalização. Esta faixa de temperatura é responsável pela decomposição do polipropileno glicol (entre 350 °C e 550 °C) e dos grupos amina (acima de 450 °C). Dessa forma, foi observado aumento da perda de massa na faixa de temperatura supramencionada na seguinte ordem crescente: NS, NSFA, NSFArr5, NSFArr10 e NSFArr15.

Os experimentos de espectroscopia no infravermelho, por transformada de Fourier (FTIR), foram analisados de forma qualitativa. As amostras do tipo NSFArr apresentaram uma banda na região de 900 cm<sup>-1</sup>, ausente nos espectros das amostras NS e NSFA, porém observada no espectro do ARR. Esse resultado corrobora com os demais, indicando o acoplamento dos grupos funcionais do ARR na superfície das amostras do tipo NSFArr.

Por meio dos experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN do <sup>29</sup>Si), foi observada a alteração nas ligações do <sup>29</sup>Si entre as diferentes amostras. Os espectros das amostras do tipo NSFArr apresentaram ligações dos tipos T3 (substituindo grupo hidroxila da ligação do tipo Q3 pelo radical E<sub>tox</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) e T2 (substituindo um grupo hidroxila da ligação do tipo Q2 pelo radical E<sub>tox</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> e realizando a ligação de outro grupo hidroxila com CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>).

## **4.2 Propriedades no estado fresco e retração autógena dos compósitos cimentícios**

Neste item foram apresentados os resultados dos ensaios de consistência (pasta e microconcreto), calorimetria por condução isotérmica (pasta), tempo zero (microconcreto) e retração autógena (microconcreto).

### **4.2.1 Consistência das pastas e microconcretos**

A influência da funcionalização da NSFA e das NSFArr na consistência das pastas e dos microconcretos foi avaliada de formas distintas. Nas pastas foi fixado o espalhamento no ensaio de *mini slump* em 110±10 mm, variando o teor de aditivo superplastificante. O teor de aditivo superplastificante definido nas pastas foi utilizado para o preparo dos microconcretos, como pode ser observado na Tabela 4.4.



Tabela 4.4 – Teor de aditivo superplastificante (SP), fluidez média das pastas no ensaio de *mini slump* e dos microconcretos no ensaio da mesa de consistência.

<b>Pasta/microconcreto</b>	<b>Teor de aditivo SP</b>	<b>Fluidez média das pastas</b>	<b>Fluidez média dos microconcretos</b>
P-REF/M-REF	0,28%	120 mm	228 mm
P-NS/M-NS	0,80%	114 mm	238 mm
P-NSFA/M-NSFA	0,70%	117 mm	210 mm
P-NSFArr5/M-NSFArr5	0,70%	116 mm	215 mm
P-NSFArr10/M-NSFArr10	0,70%	119 mm	223 mm
P-NSFArr15/M-NSFArr15	0,70%	119 mm	222 mm

Através do ensaio de *mini slump* observou-se o aumento pela demanda de aditivo SP para as pastas com NS, NSFA ou NSFArr em comparação com a pasta P-REF (2,86 vezes, 2,5 vezes e 2,5 vezes, respectivamente). Esse comportamento no estado fluído é justificado pela elevada superfície específica das nanossílicas, funcionalizadas ou não e corrobora com a literatura (Berra *et al.*, 2012; Chithra; Senthil Kumar; Chinnaraju, 2016; Liu *et al.*, 2022; Pinheiro *et al.*, 2023; Shaikh; Supit, 2016; Vasconcellos *et al.*, 2023). Não foi observada diferença no teor de aditivo SP ao funcionalizar a NSFA com ARR, o que é um comportamento divergente do esperado, tendo em vista que, de acordo com Melo Neto (2018) e Statkauskas; Grinys (2022), o ARR propicia ao compósito cimentício o aumento da fluidez. Uma hipótese para isso seria a forma como o ARR está sendo inserido, tendo em vista que quando funcionalizado ele possui uma ligação química com a superfície da NSFA e não fica totalmente livre no sistema.

A fluidez dos microconcretos ficou entre 225±15 mm, não havendo uma grande variação. Foi constatado que o teor de aditivo SP do microconcreto M-NS foi bem superior (2,86 vezes maior) que do microconcreto M-REF, o que a literatura atribui à diminuição da água lubrificante na mistura pela elevada superfície específica da NS (Chithra; Senthil Kumar; Chinnaraju, 2016; Liu *et al.*, 2022; Pinheiro *et al.*, 2023). Ao comparar os microconcretos contendo NS e NSFA, é possível observar que não houve grande diferença, pois o M-NSFA demandou 0,1% menos aditivo SP que o M-NS, porém seu espalhamento foi 28 mm menor. Segundo Vasconcellos (2021), os grupos amina possuem afinidade química com aditivos à base de policarboxilato, contribuindo assim para o aumento da fluidez. Entretanto, de acordo com Majoul *et al.* (2015) e Martins (2022), esse comportamento é contrabalanceado pelo possível aprisionamento de água nas longas cadeiras de aminosilanos. Quando foram utilizadas as NSFArr, foi observada

fluidez semelhante ao da amostra com NSFA, assim como nas pastas, divergindo do comportamento esperado de aumentar a fluidez com a presença de ARR.

#### 4.2.2 Calor de hidratação

O ensaio de calorimetria por condução isotérmica teve como objetivo avaliar o calor gerado durante a hidratação das pastas de cimento. Na Figura 4.9 é apresentado o fluxo de calor das pastas durante as 100 primeiras horas de hidratação. O ponto “A” corresponde ao início da reação, o ponto “B” está relacionado com a hidratação dos silicatos e o ponto “C” relaciona-se com a formação de etringita. Como a mistura dos materiais foi realizada fora da ampola de ensaio, não foi possível observar o pico de dissolução do  $C_3A$  e do  $CaSO_4$  para formar a etringita nos primeiros minutos da reação.

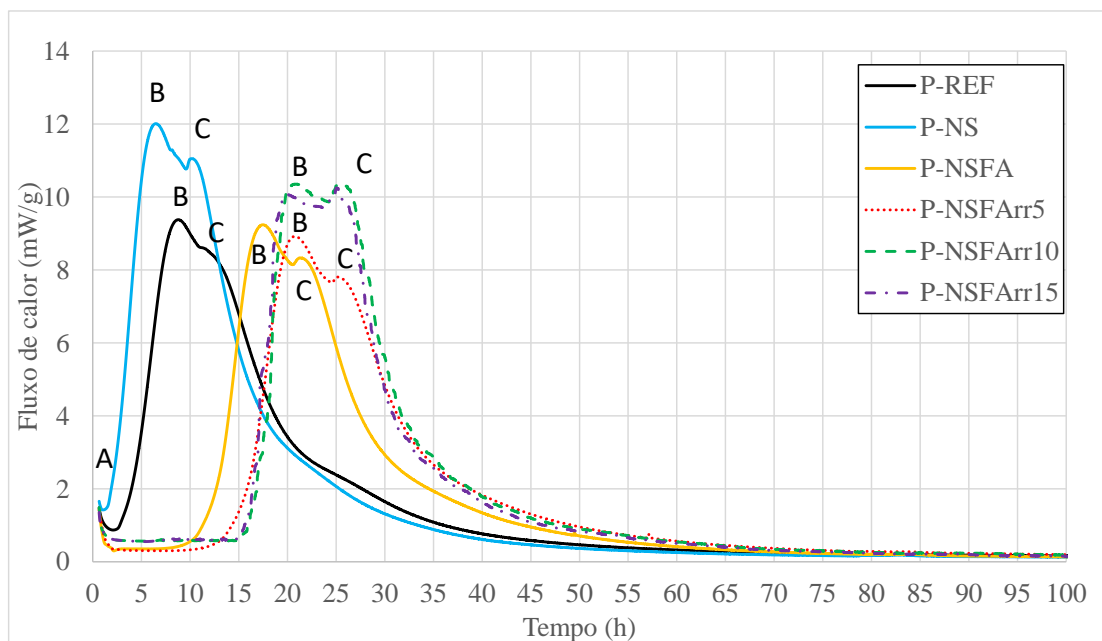


Figura 4.9 – Fluxo de calor das pastas durante as 100 primeiras horas de hidratação.

A pasta P-NS apresentou um deslocamento da curva calorimétrica para a esquerda em relação à pasta P-REF. Esse comportamento indica uma aceleração das reações de hidratação em aproximadamente 1 hora e meia ao incorporar a NS em compósitos cimentícios e é amplamente discutido na literatura (Agostinho *et al.*, 2020; Pinheiro *et al.*, 2023; Vasconcellos *et al.*, 2023). As pastas supracitadas apresentaram menor período de indução, antes de 5 horas de hidratação, em comparação com as demais, o que pode ser justificado tanto pela elevada finura do CP V-ARI como pela elevada reatividade da NS. Outra informação que é possível ser observada é o maior fluxo de calor representado pelo aumento do pico da pasta P-NS (aproximadamente 12

mW/g) em relação à pasta P-REF (9,4 mW/g) devido à alta reatividade da NS, corroborando com a literatura (Agostinho *et al.*, 2020; Pinheiro *et al.*, 2023; Vasconcellos *et al.*, 2023). Além disso, observa-se que o ponto B, correspondente à hidratação dos silicatos, é mais acentuado na pasta P-NS do que na pasta P-REF.

A funcionalização da NSFA proporcionou retardo de 9 horas e meia do período de indução da P-NSFA em relação à P-NS. Uma teoria proposta por Martins (2022) e Vasconcellos *et al.* (2023) para justificar esse retardo é devido ao efeito de envenenamento dos sítios de nucleação dos hidratos. Além do retardo do período de indução da pasta P-NSFA, também foi observada uma redução do fluxo máximo de calor, que foi semelhante à pasta P-REF.

A adsorção de grupos funcionais de ARR nas pastas P-NSFArr provocou o retardo do período de indução em 13 horas para a pasta P-NSFArr5 e 14 horas e meia para as pastas P-NSFArr10 e P-NSFArr15 em comparação com a pasta P-NS. Na literatura não existem estudos prévios sobre o efeito da NSFARR no calor de hidratação do cimento Portland, porém a utilização de aditivos redutores de retração resulta no retardo das reações de hidratação de compósitos cimentícios (KioumarsI *et al.*, 2020; Statkauskas; Grinys, 2022). Esse comportamento é justificado por Melo Neto (2008) pela diminuição da tensão superficial da água capilar, que pode causar redução das forças de atração entre partículas durante a fase de floculação. Outra teoria, discutida por He *et al.* (2006), é que os grupos funcionais do polipropileno glicol podem interagir com os íons precipitados da hidratação do cimento durante a fase de dissolução. Ao analisar os diferentes teores de funcionalização do ARR, pode-se observar um comportamento semelhante dos pontos B e C das pastas P-NSFA e P-NSFArr5. Por outro lado, as pastas P-NSFArr10 e P-NSFArr15, que apresentaram resultados semelhantes entre si, resultaram em redução do ponto “B” de hidratação dos silicatos em relação ao ponto “C” da formação da etringita. Na Figura 4.10 são mostrados os resultados de calor acumulado das pastas durante as 140 primeiras horas de hidratação.

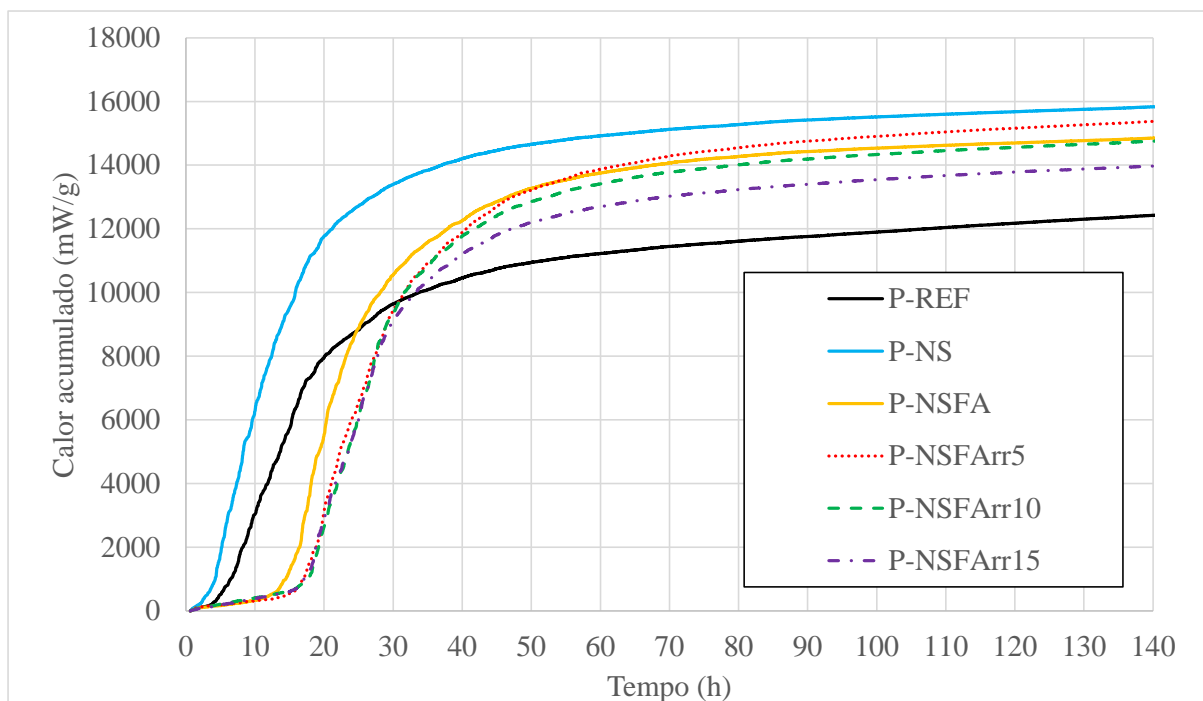


Figura 4.10 – Calor acumulado das pastas durante as 140 primeiras horas de hidratação.

A pasta P-REF apresentou o menor calor acumulado entre todas as pastas pesquisadas (12.450 mW/g). A pasta P-NS foi a que apresentou maior calor acumulado (15.850 mW/g). Até as 15 horas pode ser observado um calor acumulado de 6.000 mW/g e 10.000 mW/g para as pastas P-REF e P-NS, respectivamente; idade na qual as pastas com NSFA ou NSFARR apresentaram calor acumulado de aproximadamente 1.000 mW/g. Esses resultados corroboram com estudos da literatura que observaram que a funcionalização de nanopartículas com aminosilanos pode aumentar o tempo necessário para atingir o calor máximo (Collodetti; Gleize; Monteiro, 2014; Silvestro *et al.*, 2022). De acordo com Vasconcellos *et al.* (2023), esse comportamento inicial está diretamente relacionado com o envenenamento dos sítios de nucleação dos hidratados causado pelo APTES e pela liberação de íons do ARR que são adsorvidos aos sítios de nucleação do CH e do C-S-H.

Convém destacar que os efeitos observados durante as primeiras 15 horas são diferentes dos efeitos após 15 horas de hidratação. Com 24 horas de hidratação o calor acumulado das pastas P-NSFA e P-REF se igualam. No caso das pastas P-NSFArr, o calor acumulado se iguala à pasta P-REF com 31 horas de hidratação. Esse comportamento confirma o processo de funcionalização dos grupos funcionais de polipropileno glicol na superfície da NSFA. Após 140 horas de hidratação, o calor acumulado da pasta P-NSFArr5 (15.400 mW/g) foi ligeiramente inferior ao da pasta P-NS (15.850 mW/g) e maior que o das pastas P-NSFA e P-

NSFArr10 (14.750, ambas). A pasta P-NSFArr15 apresentou calor acumulado total de 14.000 mW/g e a pasta P-REF 12.450 mW/g. De acordo com Kotsay e Jaskulski (2020), a reação mais lenta pode proporcionar um maior grau de hidratação do clínquer, contribuindo, dessa forma, para a melhoria das propriedades de compósitos cimentícios.

### 4.2.3 Tempo de pega e tempo zero

Na Tabela 4.5 podem ser observados os resultados do tempo de pega das pastas determinado através da agulha de Vicat.

Tabela 4.5 – Tempo de pega das pastas obtido pela agulha de Vicat.

Pasta	Tempo de pega (horas:minutos)	
	Início	Fim
P-REF	06:10	07:05
P-NS	04:15	05:05
P-NSFA	10:00	11:55
P-NSFArr5	10:35	12:45
P-NSFArr10	11:25	13:50
P-NSFArr15	11:50	14:00

O tempo de pega obtido por meio da agulha de Vicat é o ensaio tecnológico mais utilizado para determinar o tempo para o enrijecimento da pasta, ou seja, é o tempo estimado para perda de plasticidade da pasta (Rohden, Dal molin e Vieira, 2012). É possível observar que o tempo de início de pega da pasta P-REF foi de 6h10min, enquanto o tempo de pega da pasta de consistência normal foi 2h21min (Tabela 3.1). Isso pode ser justificado, principalmente, pela presença do aditivo superplastificante (SP) à base de policarboxilato da pasta P-REF (0,28% da massa de cimento Portland). O aditivo SP contribui para o retardo do período de indução do compósito cimentício, além de alterar a cinética de hidratação em relação ao fluxo de calor, conforme também observado por outros pesquisadores (Hu; Sun; Yang, 2019; Kong *et al.*, 2015; Sha *et al.*, 2021).

A pasta P-NS proporcionou redução dos tempos de início e fim de pega em aproximadamente 2 horas em relação à pasta P-REF. Esse comportamento corrobora com Agostinho *et al.* (2020), tendo em vista que a utilização de NS em compósitos cimentícios contribui para a aceleração das reações de hidratação que a NS, ratificando os resultados de calorimetria por condução isotérmica mostrado na Figura 4.9.

A pasta P-NSFA resultou em um retardo do início do tempo de pega em 5h45min e do tempo de fim de pega em 6h50min em relação à pasta P-NS. Isso pode ser justificado pela aminofuncionalização da NSFA, tendo em vista que os grupos amina contribuem para o retardo das reações de hidratação, semelhante ao aditivo retardador de pega, conforme discutido na literatura (Vasconcellos, 2021; Martins, 2022). O retardo da hidratação ocorre pelo consumo gradual do aminosilano do APTES que está ligado na NSFA, ou seja, a formação dos produtos de hidratação ocorre em um momento posterior que da pasta com NS.

Os tempos de início e fim de pega das pastas com NSFArr foram maiores do que das pastas P-NS e P-NSFA. A pasta P-NSFArr5 resultou em um aumento de 6h20min min do tempo de início de pega em relação à pasta P-NS, enquanto as pastas P-NSFArr10 e P-NSFArr15 resultaram em 7h10min e 7h35min de aumento em relação à pasta P-NS, respectivamente. De acordo com a literatura, isso pode ser justificado por dois fatores: o primeiro é a camada mais externa da NSFArr que libera gradualmente o propileno glicol para o meio cimentício e o segundo é o efeito supramencionado do consumo gradual do aminosilano (Melo Neto, 2008; Vasconcellos, 2021; Martins, 2022).

Como o tempo de início de pega obtido pelo método de Vicat é impreciso no que se refere à formação do patamar de percolação de um compósito cimentício, a utilização do tempo zero obtido por meio da velocidade de pulsos ultrassônicos é recomendada pela literatura para aferir essa propriedade com maior precisão (Silva, 2007; Silva, 2022; Martins, 2022). Dessa forma, na Tabela 4.6 podem ser observados os resultados do tempo zero obtidos por meio da velocidade de pulsos ultrassônicos em microconcretos.

Tabela 4.6 – Tempo zero dos microconcretos obtido pelo ensaio de propagação de pulsos ultrassônicos.

<b>Microconcreto</b>	<b>Tempo zero (horas:minutos)</b>
M-REF	04:06
M-NS	03:15
M-NSFA	05:03
M-NSFArr5	06:10
M-NSFArr10	06:54
M-NSFArr15	07:55

Diferentemente do tempo de pega obtido pela agulha de Vicat, o tempo zero foi aferido em microconcretos. De forma geral, foi possível observar redução do tempo zero dos microconcretos em relação ao tempo de início de pega das pastas em média 3h28min, corroborando com a literatura (Lopes, 2011). De acordo com Robeyst *et al.* (2008) e Lopes (2011), a velocidade dos pulsos ultrassônicos aumenta com a formação dos produtos de hidratação, que formam um caminho sólido no compósito cimentício, enquanto o método da agulha de Vicat está relacionado diretamente com o módulo de cisalhamento do compósito, ou seja, com a resistência à penetração da agulha.

O comportamento observado no tempo zero dos microconcretos foi semelhante ao tempo de início de pega das pastas. O tempo zero do microconcreto M-NS foi 51 minutos menor que o do microconcreto M-REF devido à aceleração das reações de hidratação pelo efeito de nucleação da NS, corroborando com os resultados de calorimetria por condução isotérmica e com outros pesquisadores (Agostinho, 2021; Martins, 2022).

O microconcreto M-NSFA resultou no aumento de 1h48min do tempo de zero em relação ao microconcreto M-NS. De acordo com Vasconcellos (2021) e Martins (2022), após a liberação dos grupos funcionais do APTES presente na NSFA ocorre o efeito de nucleação das nanopartículas, conforme evidenciado através das curvas calorimétricas e do tempo de pega.

Foi observado aumento de 1h07min do tempo zero do microconcreto M-NSFArr5 em relação ao microconcreto M-NSFA e de 2h55min do microconcreto M-NSFArr5 em relação ao microconcreto M-NS. Esse comportamento indica que o processo de funcionalização do ARR foi realizado com sucesso, tendo em vista que a adição de ARR retarda a hidratação de compósitos cimentícios. Com o aumento da quantidade de ARR funcionalizado na NSFARR, foi observado aumento do tempo zero dos microconcretos. O microconcreto M-NSFArr10 aumentou o tempo zero em 44 min, enquanto o microconcreto M-NSFArr15 resultou no aumento de 1h01min do tempo zero em relação ao microconcreto M-NSFArr5. Esse comportamento também está de acordo com a literatura, que apresenta que quanto maior o teor de ARR maior o retardo das reações de hidratação e, conseqüentemente, maior o tempo necessário para formação do patamar de percolação (Silva, 2007; Lopes, 2011; Ordóñez, 2013). De acordo com a literatura, o retardo das reações de hidratação supracitado ocorre devido à presença de moléculas orgânicas hidrofóbicas do ARR, que podem contribuir para reduzir a capacidade da água em dissolver sais, em especial  $K_2SO_4$  e  $Na_2SO_4$ , que são responsáveis por acelerar as reações de hidratação (Maltese *et al.*, 2005; Rajabipour *et al.*, 2008; Lopes, 2011).

Como o tempo zero é caracterizado pelo tempo necessário para a formação de um primeiro caminho sólido dentro do compósito cimentício e, conseqüentemente, transição do estado fluido para o estado sólido, os valores obtidos na Tabela 4.6 foram utilizados para determinação da retração autógena.

#### 4.2.4 Retração autógena

Na Figura 4.11 são mostrados os resultados de retração autógena das pastas até os 14 dias de hidratação.

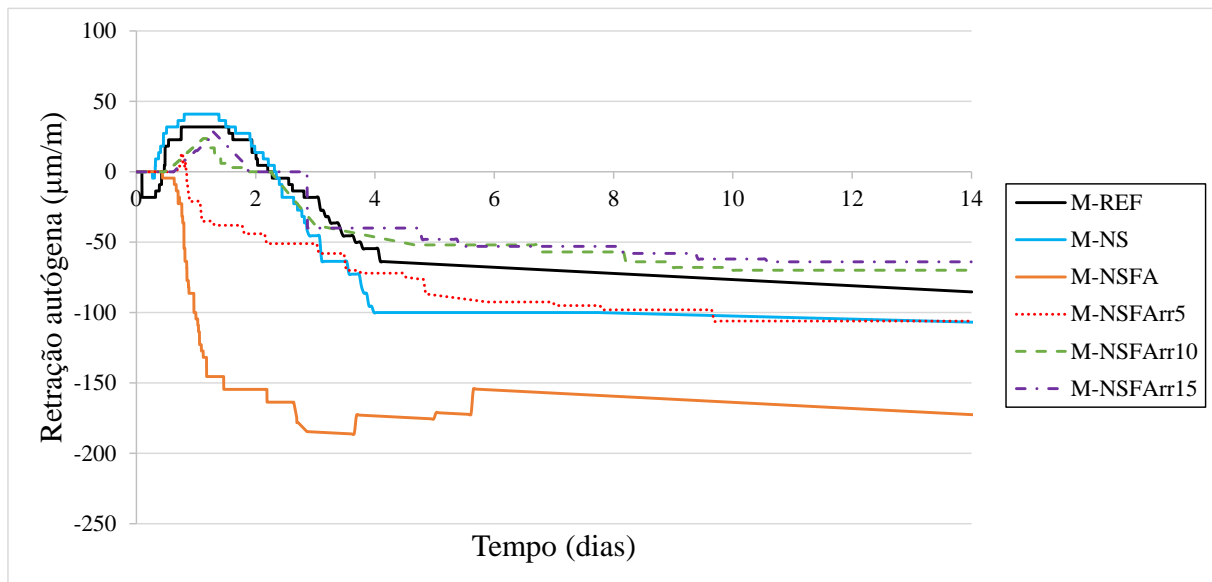


Figura 4.11 – Retração autógena dos microconcretos até os 14 dias de hidratação.

Através da Figura 4.11 é possível observar que o microconcreto M-NS resultou em maior retração que o microconcreto M-REF. Isso ocorre devido à alta reatividade da NS, que acelera as reações de hidratação e contribui para o refinamento da estrutura porosa. Segundo Kong *et al.* (2013), Manzano (2016) e Yang *et al.* (2021), esse refinamento contribui para o aumento da tensão superficial do menisco dos poros capilares, aumentando assim a retração quando incorporada a NS no compósito cimentício.

O microconcreto M-NSFA foi o que resultou em maior retração autógena entre todos os microconcretos pesquisados. A principal hipótese para esse comportamento é que apesar do retardo das reações de hidratação, quando a reação é iniciada o seu desenvolvimento é bastante intenso. Isso pode ser comprovado na pesquisa de Martins (2022), que observou que quanto maior o teor de APTES, maior foi o retardo das reações de hidratação e maior foi a retração



autógena. Apesar de evidenciar diversos efeitos benéficos da NSFAs como a melhoria da hidratação do cimento, o APTES influencia negativamente na retração autógena de compósitos cimentícios.

A utilização de NSFArr mitigou a retração autógena dos microconcretos M-NSFArr5, M-NSFArr10 e M-NSFArr15 em relação ao microconcreto M-NSFA. Dessa forma, a NSFArr pode otimizar as propriedades de estudos anteriores que evidenciaram melhoria de algumas propriedades da NSFAs, em contraponto com o aumento da retração autógena (Martins, 2022).

O microconcreto M-NSFArr5 teve um comportamento diferente do M-NS, tendo em vista que o microconcreto M-NS teve uma expansão com pico em aproximadamente um dia de ensaio, enquanto o microconcreto M-NSFArr5 resultou em retração no mesmo intervalo de tempo. A expansão do M-NS pode ser justificada pela formação de cristais de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e etringita devido às reações de hidratação. No caso do microconcreto M-NSFArr5, esse fenômeno também ocorre, porém a retração autógena predomina pela presença de APTES no sistema. Apesar disso, com aproximadamente três dias de ensaio é possível observar um comportamento semelhante entre esses dois microconcretos.

Os microconcretos M-NSFArr10 e M-NSFArr15 apresentaram comportamentos semelhantes entre si ao longo do tempo. Ambos resultaram não só em menor retração que o M-NS, como também menor retração que o M-REF. Esse comportamento também foi observado por Gu *et al.* (2017b), que evidenciou comportamento semelhante em pasta de cimento com NSFArr em comparação com uma pasta referência somente com cimento Portland. Como a NSFArr utilizada por Gu *et al.* (2017b) apresentou o mesmo teor de APTES que a NSFArr10, pode-se concluir que ambos os métodos de funcionalização, da presente pesquisa e do autor supramencionado, foram eficazes para mitigar a retração autógena em compósitos cimentícios e que a NSFArr10 apresentaria um melhor “custo-benefício” para mitigar a retração autógena.

### **4.3 Resistência à Compressão Axial**

Neste item foram apresentados os resultados de resistência à compressão axial das pastas e microconcretos.

### 4.3.1 Resistência à compressão das pastas

O ensaio de resistência à compressão das pastas teve como objetivo analisar a influência dos diferentes grupos funcionais adsorvidos na superfície da NSFA e das NSFArr no desempenho mecânico aos 2, 7 e 28 dias de hidratação, conforme mostrado na Figura 4.12.

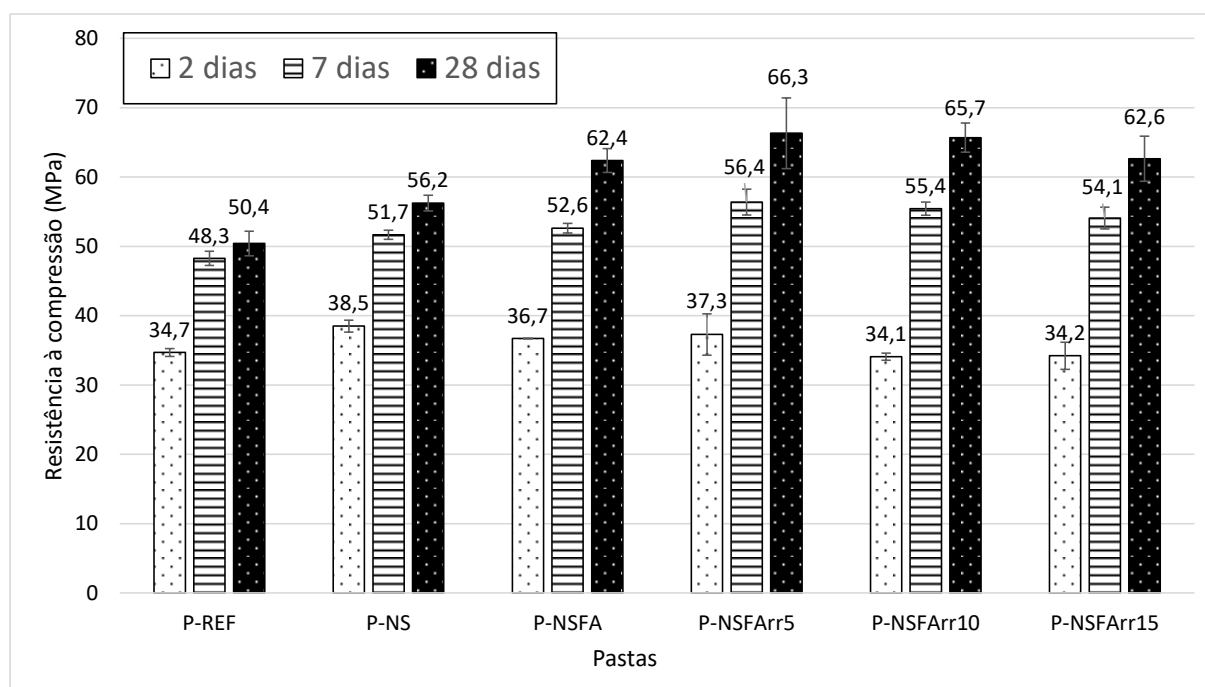


Figura 4.12 – Resistência à compressão das pastas aos 2, 7 e 28 dias de hidratação.

Através da Figura 4.12 é possível verificar que com 2 dias de hidratação a pasta P-NS resultou em maior média de resistência à compressão dentre todas as pastas. A pasta P-NS apresentou 11% de resistência à compressão a mais do que a pasta P-REF aos 2 dias de hidratação. Esse comportamento corrobora com a literatura ocorre tanto pela aceleração das reações de hidratação observadas no ensaio de calorimetria como pela reação pozolânica da NS que consome o CH oriundo das reações de hidratação do cimento Portland, consonante os resultados de DRX descritos nos próximos tópicos (Ghoddousi *et al.*, 2018; Pinheiro *et al.*, 2023; Tourani *et al.*, 2022).

A funcionalização da NSFA, adicionando grupos amina na superfície da NS, provocou uma pequena diminuição (5%) do desempenho mecânico da pasta P-NSFA em relação à pasta P-NS aos 2 dias de hidratação. Esse resultado ocorre devido ao retardo da reação de hidratação da pasta P-NSFA em comparação com a pasta P-NS, como identificado no resultado de

calorimetria por condução isotérmica e na literatura (Martins, 2022; Vasconcellos *et al.*, 2023b).

A funcionalização da NSFarr, incorporando polipropileno glicol na superfície da NSFA, não influenciou no desempenho mecânico quando incorporado o menor teor (NSFarr5), porém para as pastas P-NSFarr10 e P-NSFarr15 houve redução de cerca de 9% aos 2 dias de hidratação. Esse resultado corrobora com a literatura, que indica que a presença do ARR em compósitos cimentícios reduz o desempenho mecânico nas idades iniciais devido ao retardo das reações de hidratação observadas no ensaio de calorimetria de condução (Kioumarsi *et al.*, 2020; Melo Neto; Cincotto; Repette, 2007; Statkauskas; Grinys, 2022).

Aos 7 dias de hidratação foi observado maior desempenho mecânico da pasta P-NS em comparação com a pasta P-REF devido à reação pozolânica. Apesar disso, destaca-se que o aumento da resistência entre 2 e 7 dias para a pasta P-REF foi de 11%, enquanto para a pasta P-NS foi de 7%. A redução do percentual de ganho de desempenho mecânico no decorrer do tempo está relacionada com uma possível camada de C-S-H formada na superfície do grão de cimento devido à sua rápida reatividade, impedindo a completa hidratação do cimento Portland, conforme reportado em outras pesquisas (Althoey *et al.*, 2023; Gu *et al.*, 2017a; Meng *et al.*, 2019; Thomas *et al.*, 2011).

Não houve grande diferença no desempenho mecânico da pasta P-NSFA em comparação com a pasta P-NS aos 7 dias de hidratação, o que indica que apesar do retardo da hidratação inicial houve maior efeito da reação pozolânica e, possivelmente, maior grau de hidratação do cimento Portland nessa idade, corroborando com a literatura (Martins, 2022; Rong; Zhao; Wang, 2020; Vasconcellos *et al.*, 2023)

A funcionalização das NSFarr contribuiu para um pequeno aumento do desempenho mecânico das pastas P-NSFarr (5, 10 e 15) em comparação com a pasta P-NSFA. Quanto maior foi o teor de ARR incorporado na superfície da NSFarr, menor foi o desempenho mecânico aos 7 dias de hidratação. Esse resultado corrobora com a literatura que indica que maiores teores de ARR provocam maior perda do desempenho mecânico nas idades iniciais de compósitos cimentícios (Kioumarsi *et al.*, 2020; Melo Neto, 2008; Silva, 2007b). Nesse caso, o ARR teve um efeito benéfico para mitigar a retração autógena e, conseqüentemente, diminuir o surgimento de fissuras e aumentar o desempenho mecânico devido à redução da tensão superficial da água nos

poros; por outro lado houve retardo da hidratação, como também observado por outros autores (Kioumarsi *et al.*, 2020; Lopes, 2011; Shh; Karaguler; Sarigaphuti, 1992; Silva, 2007).

Para analisar os dados de resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) para identificar se houve diferença significativa no desempenho mecânico das pastas na idade supramencionada, conforme mostrado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Análise de variância dos resultados de resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação.

<b>SQ</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>	<b>Resultado</b>
564,91	112,98	13,891	0,000122	Significativo

Onde:

SQ= Soma dos quadrados;

MQ= Média dos quadrados;

F= Parâmetro de Fisher para o teste de significância;

p-valor= probabilidade de significância.

Através da Tabela 4.7 foi possível observar que o p-valor de 0,000122 foi inferior ao nível de significância de 0,05, ou seja, a diferença do desempenho mecânico das pastas aos 28 dias é significativa. Dessa forma, foi necessário realizar o teste de Duncan para agrupar os resultados das pastas em grupos de resistência à compressão, conforme Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Teste de Duncan dos resultados de resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação.

<b>Pasta</b>	<b>Resistência média à compressão (MPa)</b>	<b>Desvio padrão (MPa)</b>	<b>Grupo 1</b>	<b>Grupo 2</b>	<b>Grupo 3</b>
P-REF	50,4	1,8	X		
P-NS	56,2	1,1		X	
P-NSFA	62,4	1,7			X
P-NSFArr5	66,3	5,1			X
P-NSFArr10	65,7	2,1			X
P-NSFArr15	62,6	3,3			X

No teste de Duncan foram formados 3 grupos de resistência à compressão, sendo o grupo 1 de menor resistência e o grupo 3 de maior resistência. A pasta P-NS, classificada no grupo 2, resultou em maior resistência à compressão que a pasta P-REF, classificada no grupo 1. Apesar da NS provocar aumento da retração autógena nos compósitos cimentícios, o refinamento da

estrutura porosa e a formação de C-S-H adicional contribuem para o aumento do desempenho mecânico, conforme descrito por diversos autores (Ashwini *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2022; Martins, 2022; Tourani *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2023).

A funcionalização da NSFA provocou aumento significativo do desempenho mecânico da pasta P-NSFA em relação à pasta P-NS, apesar do retardo das reações de hidratação e do menor fluxo de calor acumulado observado na P-NSFA quando comparada com a pasta P-NS no ensaio de calorimetria. De acordo com Martins (2022) e Vasconcellos *et al.* (2023), isso é um indicativo que a funcionalização da NSFA com grupos amina na superfície da NS contribui para uma melhor hidratação do cimento Portland.

A adsorção de ARR na superfície da NSFA não influenciou significativamente no desempenho mecânico das pastas, tendo em vista que as pastas P-NSFA e P-NSFArr (5, 10 e 15) foram classificadas no grupo 3, de maior resistência. Apesar disso, há um indicativo de melhoria da microestrutura, tendo em vista a redução da retração autógena das pastas P-NSFArr em comparação com a pasta P-NSFA.

#### 4.3.2 Resistência à compressão dos microconcretos

Além do desempenho mecânico das pastas, também foi avaliada a resistência à compressão axial dos microconcretos aos 2, 7 e 28 dias, conforme mostrado na Figura 4.13.

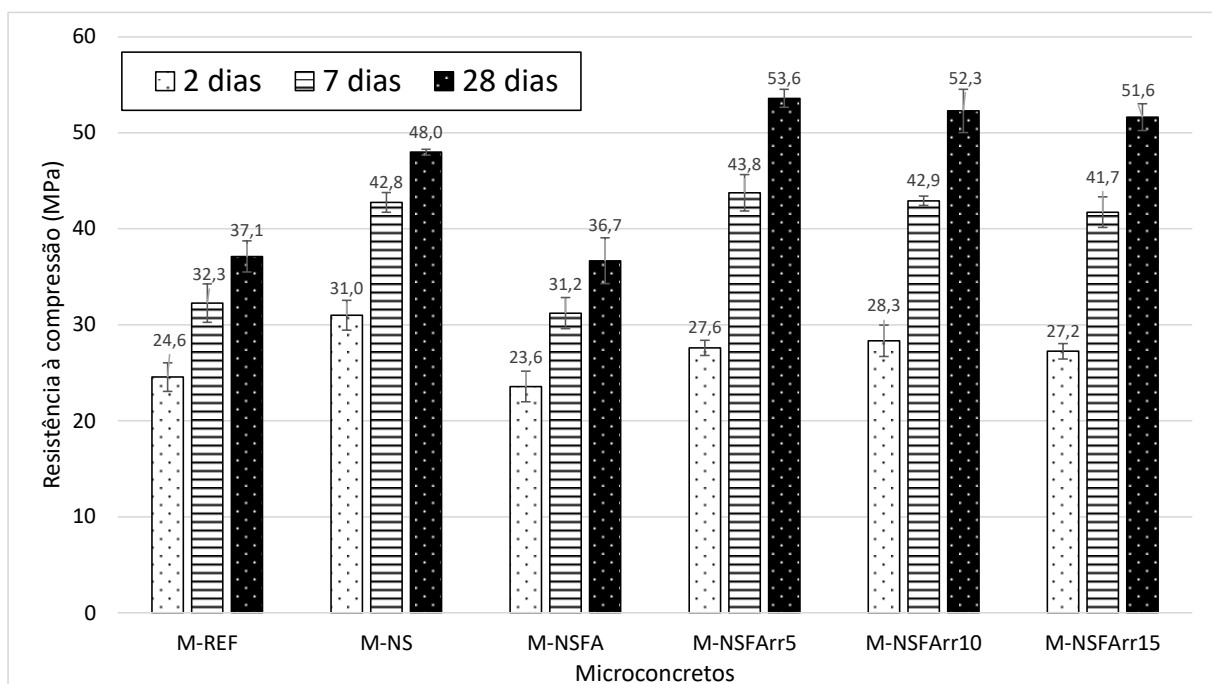


Figura 4.13 – Resistência à compressão dos microconcretos aos 2, 7 e 28 dias de hidratação.

De forma geral, aos 2 e 7 dias de hidratação os resultados de resistência à compressão dos microconcretos seguiram o mesmo padrão de desempenho mecânico das pastas. O microconcreto M-NS apresentou maior desempenho mecânico que o microconcreto M-REF e os microconcretos M-NSFArr (5, 10 e 15) apresentaram desempenho mecânico semelhante ao M-NS.

Foram observados os seguintes aumentos de resistência à compressão dos microconcretos entre 2 e 7 dias: M-REF: 31%, M-NS: 38%, M-NSFA: 32%, M-NSFArr5: 59%, M-NSFArr10: 51% e M-NSFArr15: 53%. Dessa forma, nesse período a redução da retração autógena e a melhoria da hidratação do cimento com a utilização das NSFArr contribuíram para o aumento do desempenho mecânico entre 2 e 7 dias de hidratação.

Entre 7 e 28 dias foi observado um comportamento semelhante ao supramencionado. Entre as referidas idades houve o seguinte aumento de resistência: M-REF: 15%, M-NS: 12%, M-NSFA: 17%, M-NSFArr5: 22%, M-NSFArr10: 22% e M-NSFArr15: 24%. Dessa forma, houve redução da taxa média de aumento do desempenho mecânico do período entre 2-7 dias (44,0%) para o período entre 7-28 dias (18,7%). Além disso, as maiores taxas de aumento do desempenho mecânico entre 7 e 28 dias foram observadas para os microconcretos com NSFA ou NSFArr (5, 10 e 15). Foi realizada uma análise de variância para verificar se os resultados de resistência à compressão dos microconcretos aos 28 dias possuem diferenças significativas, conforme mostrado na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Análise de variância dos resultados de resistência à compressão dos microconcretos aos 28 dias de hidratação.

<b>SQ</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>	<b>Resultado</b>
889,21	177,84	65,53	0,000000	Significativo

Onde:

SQ= Soma dos quadrados;

MQ= Média dos quadrados;

F= Parâmetro de Fisher para o teste de significância;

p-valor= probabilidade de significância.

O p-valor obtido através da análise de variância foi 0,000000, portanto, menor que o nível de significância 0,05. Dessa forma, é possível afirmar que há diferença significativa no desempenho mecânico aos 28 dias dos microconcretos pesquisados. Na Tabela 4.10 são mostrados os resultados do teste de Duncan que agrupou os microconcretos em grupos de resistência à compressão dos microconcretos aos 28 dias.

Tabela 4.10 – Teste de Duncan dos resultados de resistência à compressão dos microconcretos aos 28 dias de hidratação.

<b>Pasta</b>	<b>Resistência média à compressão (MPa)</b>	<b>Desvio padrão (MPa)</b>	<b>Grupo 1</b>	<b>Grupo 2</b>	<b>Grupo 3</b>
M-REF	37,1	1,6	X		
M-NS	48,0	0,3		X	
M-NSFA	36,7	2,4	X		
M-NSFArr5	53,6	0,9			X
M-NSFArr10	52,3	2,3			X
M-NSFArr15	51,6	1,4			X

Através da Tabela 4.10 observa-se a formação de 3 grupos de resistência, sendo o grupo 1 de menor resistência e o grupo 3 de maior resistência. Assim como nas pastas, a utilização de NS proporcionou aumento significativo do desempenho mecânico do microconcreto M-NS em comparação com o microconcreto M-REF devido à reação pozolânica. Na literatura, é possível identificar estudos que essa diferença não foi significativa, sendo justificado por dois fatores: aumento da retração autógena e rápida formação de C-S-H na superfície do clínquer, impedindo sua completa hidratação e, conseqüentemente, prejudicando o desempenho mecânico do compósito aos 28 dias de hidratação (Althoey *et al.*, 2023; Meng *et al.*, 2019; Thomas *et al.*, 2011; Vasconcellos *et al.*, 2023).

Diferentemente das pastas, quando a NSFA foi incorporada no microconcreto M-NSFA houve redução da resistência à compressão axial em comparação com o microconcreto M-NS aos 28 dias de hidratação. Segundo Martins (2022), essa divergência pode estar relacionada com a alteração da microestrutura do compósito cimentício com a adição do agregado miúdo no microconcreto e, conseqüentemente, a menor presença de aglomerante para um determinado volume. A redução do desempenho mecânico está diretamente associada com o aumento da retração autógena do microconcreto M-NSFA em relação ao microconcreto M-NS, que se sobressaiu, nesse caso, aos efeitos benéficos da NSFA como a melhoria da hidratação do cimento Portland.

O comportamento supracitado fica evidente quando o ARR foi funcionalizado na superfície da NSFA, formando as NSFARR. Os três microconcretos estudados com NSFARR (5, 10 e 15)

resultaram em resistências iguais entre si e maiores que dos microconcretos M-NSFA e M-NS, evidenciando que a adição de grupos funcionais polipropileno glicol na superfície da NSFarr contribuiu para o aumento do desempenho mecânico aos 28 dias de hidratação devido à redução da retração autógena, ou seja, além da melhoria do processo de hidratação, também há um indicativo de aumento da durabilidade dos compósitos cimentícios.

#### 4.4 Microestrutura das Pastas

Neste item foram apresentados os resultados dos ensaios de difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).

##### 4.4.1 Difração de raios-X (DRX)

O ensaio de DRX teve como objetivo analisar a evolução das fases das pastas de cimento até os 28 dias de hidratação. O principal composto analisado foi a portlandita, tendo em vista que a intensidade do seu pico reflete a evolução da hidratação do cimento e/ou a reação pozolânica devido à presença das nanossílicas. Na Figura 4.14 é possível verificar o difratograma das pastas aos 2 dias de hidratação.

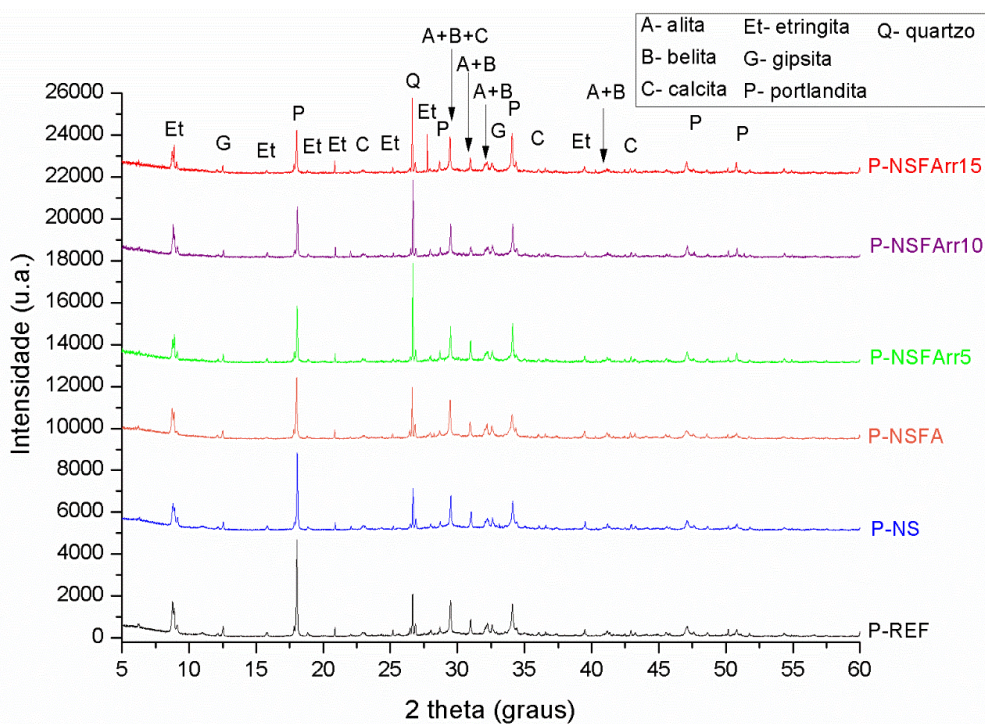


Figura 4.14 – Difratogramas das pastas de cimento aos 2 dias de hidratação.



A pasta P-NS resultou em menor pico característico da portlandita ( $2\theta = 18^\circ$ ) em comparação com a pasta P-REF aos 2 dias de hidratação. Esse comportamento é justificado pela literatura devido à reação pozolânica da NS que consome o hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do cimento Portland para formar C-S-H adicional, principalmente nas idades iniciais de hidratação (Fraga *et al.*, 2020; Pinheiro *et al.*, 2023; Sousa; Rêgo, 2021; Zhang *et al.*, 2023). Isso contribuiu para o aumento do desempenho mecânico ao substituir 1% do cimento Portland por NS.

A funcionalização da NS com APTES não resultou na formação de uma nova fase na pasta P-NSFA em comparação com a pasta P-NS. Apesar disso, foi observada redução no pico característico da portlandita da pasta P-NSFA em relação à pasta P-NS. Na literatura, algumas pesquisas apresentaram resultados semelhantes e justificaram esse comportamento pelo retardo das reações de hidratação do cimento devido à adsorção de APTES na superfície da NSFA (Berriozabal; De Miguel, 2010; Martins, 2022; Monasterio *et al.*, 2015; Rong; Zhao; Wang, 2020; Vasconcellos *et al.*, 2023).

Os resultados de calorimetria por condução isotérmica, item 4.2.2, corroboram com os resultados de DRX, evidenciando a menor formação de CH devido ao retardo das reações de hidratação do cimento Portland, o que também foi confirmado devido à menor resistência à compressão da pasta P-NSFA em comparação com a pasta P-NS aos 2 dias de hidratação.

Na literatura algumas pesquisas que utilizaram ARR em compósitos cimentícios não identificaram a formação de novas fases (Lopes, 2011; Melo Neto, 2008). Como nenhum estudo investigou se a NSFArr pode originar a formação de novos produtos, pode-se evidenciar uma contribuição desse estudo tendo em vista que, a partir dos resultados obtidos, é observado que a forma como os grupos funcionais do ARR são inseridos no compósito cimentício não influencia na geração de novas fases. No entanto, há redução da intensidade dos picos característicos de CH das pastas com NSFArr (P-NSFArr5, P-NSFArr10 e P-NSFArr15) em comparação com a pasta com NSFA (P-NSFA). Observa-se que quanto maior a quantidade de grupos funcionais do ARR na superfície da NSFArr, menor a intensidade do pico característico da portlandita. Isso indica que quanto maior o teor de ARR, maior o retardo da hidratação do cimento, ratificando os dados da literatura (Lopes, 2011; Melo Neto, 2008; Statkauskas; Grinys, 2022). Esse resultado corrobora com os dados de calorimetria e de resistência à compressão das pastas, que indicaram retardo da hidratação das pastas com NSFArr em relação à pasta com NSFA. Na Figura 4.15 é mostrado o difratograma das pastas aos 7 dias de hidratação.

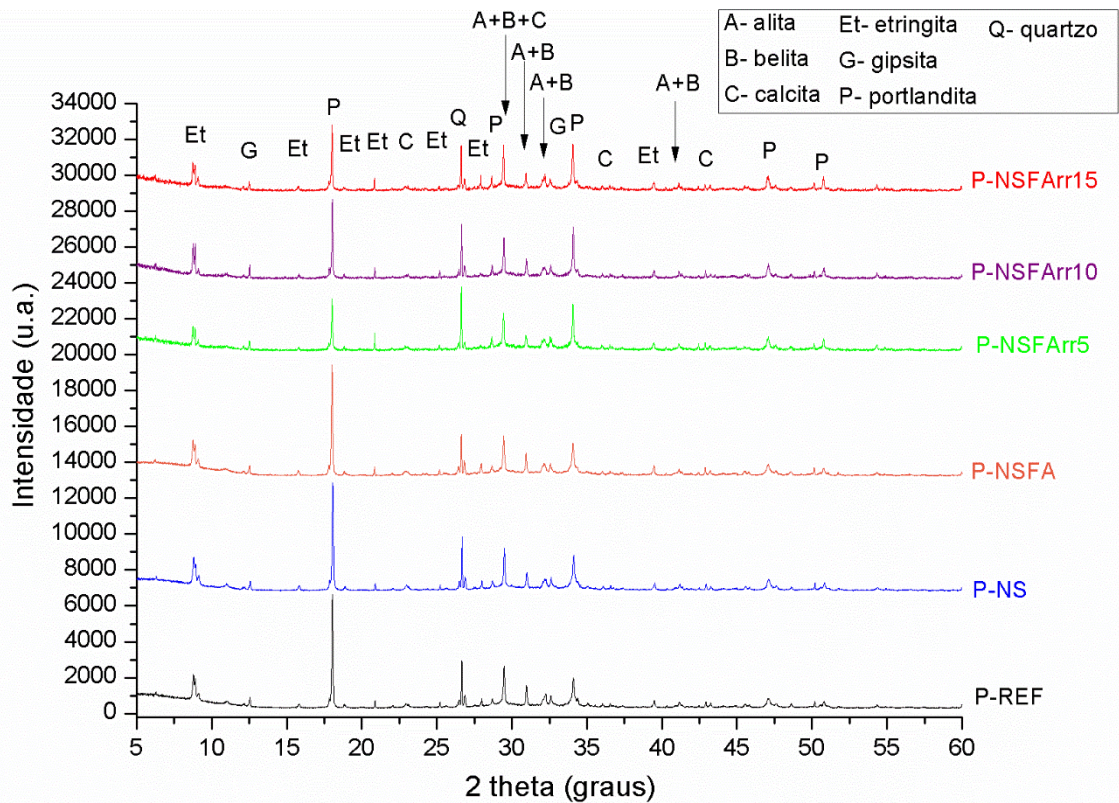


Figura 4.15 – Difratomogramas das pastas de cimento aos 7 dias de hidratação.

Aos 7 dias de hidratação, foi observado que o pico característico da portlandita, com 2 theta igual a 18°, foi semelhante entre as pastas P-REF, P-NS e P-NSFA. De forma geral, esperava-se redução da intensidade desse pico nas pastas P-NS e P-NSFA em comparação com a pasta P-REF devido à reação pozolânica, como ocorreu com 2 dias de hidratação. Esse comportamento pode ter ocorrido devido à formação de pontos de nucleação oriundos da NS e da NSFA que aumentaram a quantidade de CH, apesar da reação pozolânica consumir esse produto de hidratação ou a diferença foi pequena e, por ser uma técnica semiquantitativa, não foi possível observar diferenças na quantidade desse produto de hidratação.

Aos 7 dias de hidratação, a funcionalização da NSFArr, incorporando polipropileno glicol na superfície da NSFA, indica melhoria da reação pozolânica das pastas P-NSFArr (5, 10 e 15) em relação à pasta P-NSFA. Todas as pastas com NSFArr resultaram em menores picos de portlandita, sugerindo uma reação pozolânica mais efetiva em relação à NSFA, o que está de acordo com os resultados de resistência à compressão das pastas, que indicaram maior desempenho mecânico para as pastas P-NSFArr (5, 10 e 15). Segundo a literatura, esse comportamento é um indicativo que aos 7 dias tanto a NSFA como a NS reagem de forma mais

rápida, sendo que a NS é superior, formando uma camada de C-S-H na superfície do clínquer e reduzindo o potencial da reação pozolânica da NS e da NSFA em comparação com as NSFarr (Hou *et al.*, 2013; Madani, Bagheri e Parhizkar, 2012; Singh *et al.*, 2016). A pasta P-NSFarr5 apresentou menor quantidade de portlandita em comparação com as pastas P-NSFarr10 e P-NSFarr15, que foram semelhantes entre si. Esse fato pode estar associado com o retardo das reações de hidratação com o aumento da quantidade de ARR, como também observado por outros pesquisadores (Lopes, 2011; Melo Neto, 2008; Statkauskas; Grinys, 2022). Na Figura 4.16 são mostrados os resultados de DRX das pastas aos 28 dias de hidratação.

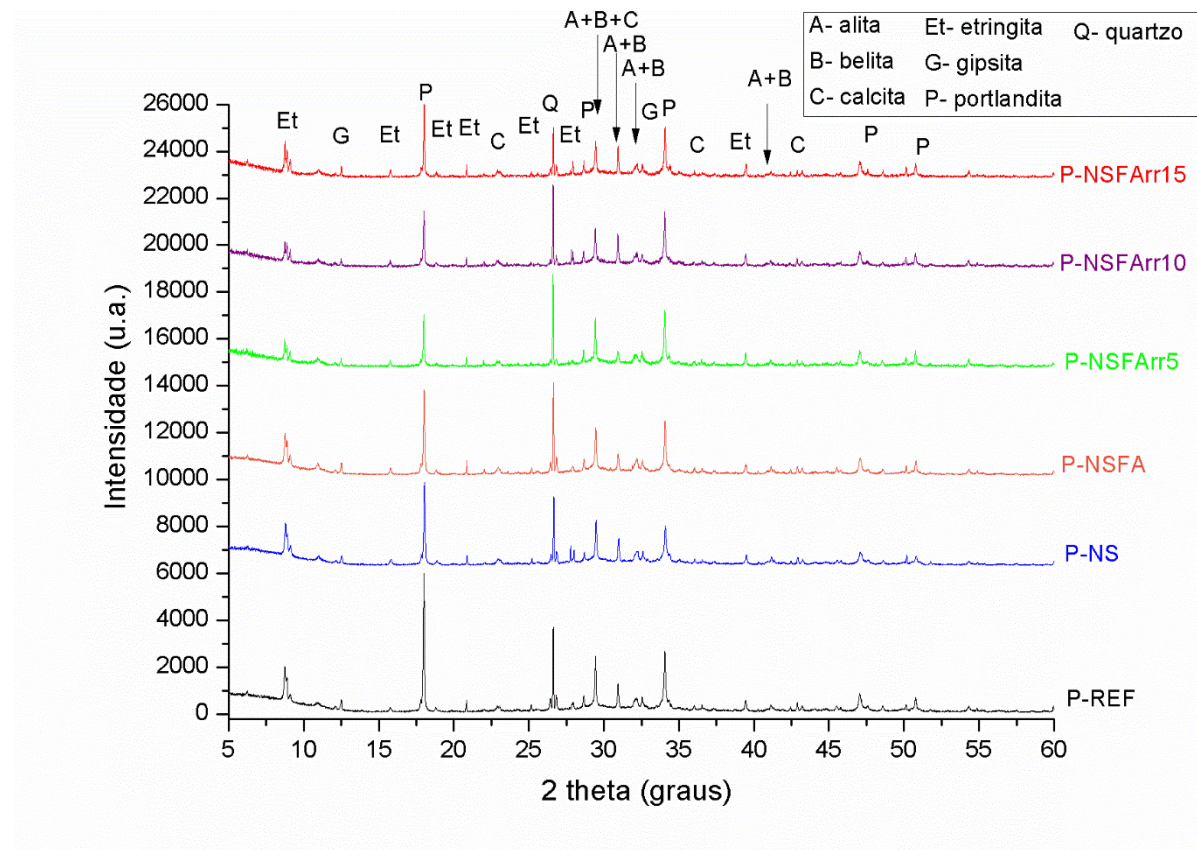


Figura 4.16 – Difratogramas das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação.

Aos 28 dias de hidratação, pode-se observar que a pasta P-NS apresentou menor quantidade de Portlandita em comparação com a pasta P-REF e, conseqüentemente, maior desempenho mecânico, o que é comumente abordado na literatura devido ao efeito pozolânico (Andrade *et al.*, 2019; Pinheiro *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2013). Ao comparar a pasta P-NS com a pasta P-NSFA, observa-se uma quantidade semelhante de Portlandita, indicando que o retardo inicial da hidratação com cimento Portland em conjunto com a NSFA não influencia na quantidade de hidróxido de cálcio aos 28 dias de hidratação. Apesar disso, a maior resistência à compressão

da pasta P-NSFA em comparação com a pasta P-NS sugere uma formação de produtos de hidratação de melhor qualidade ao funcionalizar a NS com grupos amina.

A funcionalização da NSFA com polipropileno glicol (NSFArr), assim como aos 7 dias de hidratação, indica melhoria da reação pozolânica, apesar do retardo das reações de hidratação nas idades iniciais, tendo em vista que as pastas P-NSFArr5, P-NSFArr10 e P-NSFArr15 apresentaram redução da intensidade do pico característico da Portlandita, em  $2\theta$  igual a  $18^\circ$ , inferior ao da pasta P-NSFA. As pastas P-NSFArr5 e P-NSFArr10 apresentaram intensidades semelhantes entre si e menores do que a pasta P-NSFArr15, indicando uma maior quantidade de polipropileno glicol na superfície da NSFArr15 e, conseqüentemente, uma alteração na cinética de hidratação. Esses resultados estão em concordância com a resistência à compressão das pastas, tendo em vista que a funcionalização da NSFA com ARR proporcionou aumento do desempenho mecânico aos 28 dias e que dentre as pastas com NSFArr, a pasta P-NSFArr15 foi a que apresentou menor resistência à compressão média aos 28 dias de hidratação.

#### 4.4.2 Termogravimetria (TG/DTG)

Na Figura 4.17 são mostradas as curvas termogravimétricas das pastas aos 2 dias de hidratação.

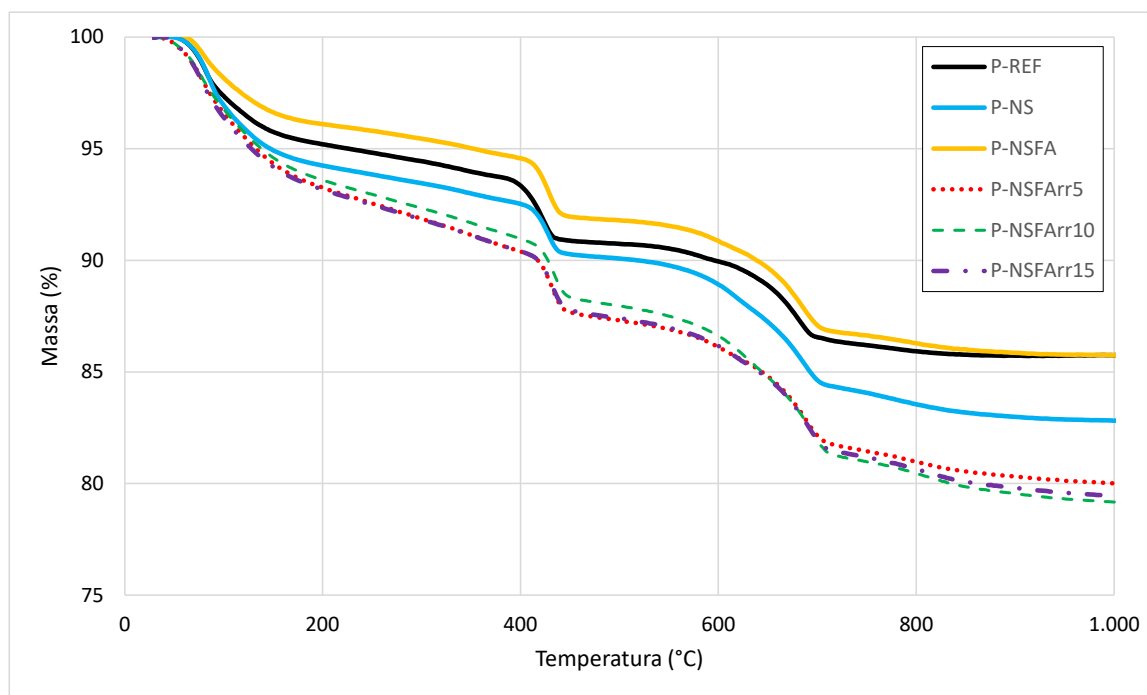


Figura 4.17 – Curva termogravimétrica das pastas de cimento aos 2 dias de hidratação.

Na Figura 4.17 é possível observar que houve diferença na perda de massa das pastas em função da temperatura. A perda de massa entre 370°C e 470°C corresponde à desidroxilação do Ca(OH)<sub>2</sub> (Taylor, 1997; Monteagudo *et al.*, 2014). O teor de CH foi obtido a partir de cálculos estequiométricos, multiplicando 4,11 (relação do teor de água volatilizada e a massa molar do CH com a massa molar da água) pela perda de massa entre 370°C e 470°C. Na Tabela 4.11 são mostrados os resultados das pastas aos 2 dias de hidratação.

Tabela 4.11 – Quantificação do teor de CH das pastas de cimento aos 2 dias de hidratação.

-	Pasta					
	P-REF	P-NS	P-NSFA	P-NSFArr5	P-NSFArr10	P-NSFArr15
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	3,0%	2,6%	2,9%	2,8%	2,7%	2,7%
Teor de CH	12,3%	10,8%	11,9%	11,5%	11,1%	11,1%
Índice de CH em relação ao REF	100,0%	87,4%	96,9%	93,6%	90,2%	90,2%

Na Tabela 4.11 foi constatado que a pasta P-NS apresentou menor teor de CH que a pasta P-REF devido à reação pozolânica, como também observado na literatura (Fraga *et al.*, 2020; Raheem, Abdulwahab e Kareem, 2021). Esse resultado corrobora com os resultados de calorimetria, que mostraram aceleração das reações de hidratação e aumento do fluxo de calor da pasta P-NS em comparação com a pasta P-REF e com os resultados de resistência à compressão, tendo em vista que aos 2 dias de hidratação a pasta P-NS foi a que apresentou maior desempenho mecânico.

A pasta P-NSFA não apresentou grande diferença no teor de CH em relação à pasta P-REF, porém foi observado maior teor de CH quando comparada com a pasta P-NS, corroborando com os resultados de calorimetria de condução isotérmica que indicaram que a NSFA provoca um retardo nas reações de hidratação do cimento e, conseqüentemente, retardo da reação pozolânica.

As pastas com NSFARR apresentaram menor teor de CH em comparação com a pasta P-REF, o que pode estar relacionado tanto com o retardo das reações de hidratação mostrado do ensaio de calorimetria como pelo consumo desse produto de hidratação pelo início da reação pozolânica, tendo em vista que os resultados de desempenho mecânico dessas pastas foram semelhantes. Aos 2 dias de hidratação não houve diferença significativa no teor de CH ao utilizar diferentes razões de massa de ARR (NSFArr5, NSFARR10 e NSFARR15). As curvas termogravimétricas das pastas aos 7 dias de hidratação são mostradas na Figura 4.18.

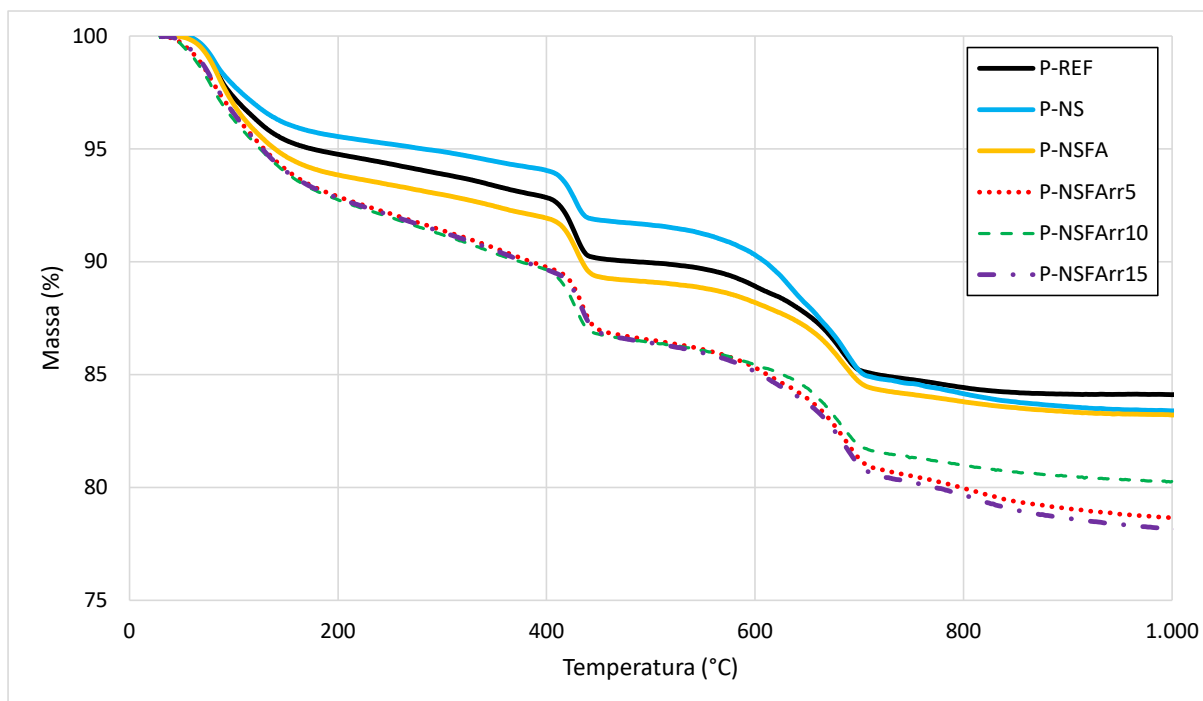


Figura 4.18 – Curva termogravimétrica das pastas de cimento aos 7 dias de hidratação.

Assim como aos 2 dias de hidratação, foi realizada a quantificação da perda de massa das pastas entre 370°C e 470°C para correlacionar com o teor de CH de cada uma das pastas, conforme mostrado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Quantificação do teor de CH das pastas de cimento aos 7 dias de hidratação.

	Pasta					
	P-REF	P-NS	P-NSFA	P-NSFArr5	P-NSFArr10	P-NSFArr15
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	3,1%	2,5%	3,0%	2,6%	2,6%	2,7%
Teor de CH	12,7%	10,4%	12,4%	10,7%	10,7%	11,1%
Índice de CH em relação ao REF	100,0%	81,9%	97,6%	84,0%	84,0%	87,2%

Observa-se que aos 7 dias de hidratação houve um comportamento semelhante aos resultados de 2 dias entre as pastas P-REF e P-NS, ou seja, a pasta P-NS apresentou menor teor de CH devido ao consumo desse produto de hidratação para formar C-S-H adicional devido à reação pozolânica.

A pasta P-NSFA apresentou maior quantidade de CH em relação à pasta P-NS. Esse é um indicativo que o retardo da reação de hidratação da pasta P-NSFA pode promover maior formação de hidróxido de cálcio devido à melhoria da hidratação dos grãos de cimento.

As pastas P-NSFArr (5, 10 e 15) apresentaram resultados semelhantes entre si e com menor teor de CH em comparação com a pasta P-REF, corroborando com os resultados de resistência à compressão. Ressalta-se que, tanto os resultados de termogravimetria como de DRX corroboram no sentido das NSFArr promoverem reação pozolânica aos 7 dias de hidratação e, a partir dos resultados de resistência à compressão das pastas aos 7 dias, é possível inferir que o teor de C-S-H das pastas com NSFArr é efetivamente maior que das pastas P-NS e P-NSFA. Na Figura 4.19 são mostrados os resultados de termogravimetria das pastas aos 28 dias de hidratação.

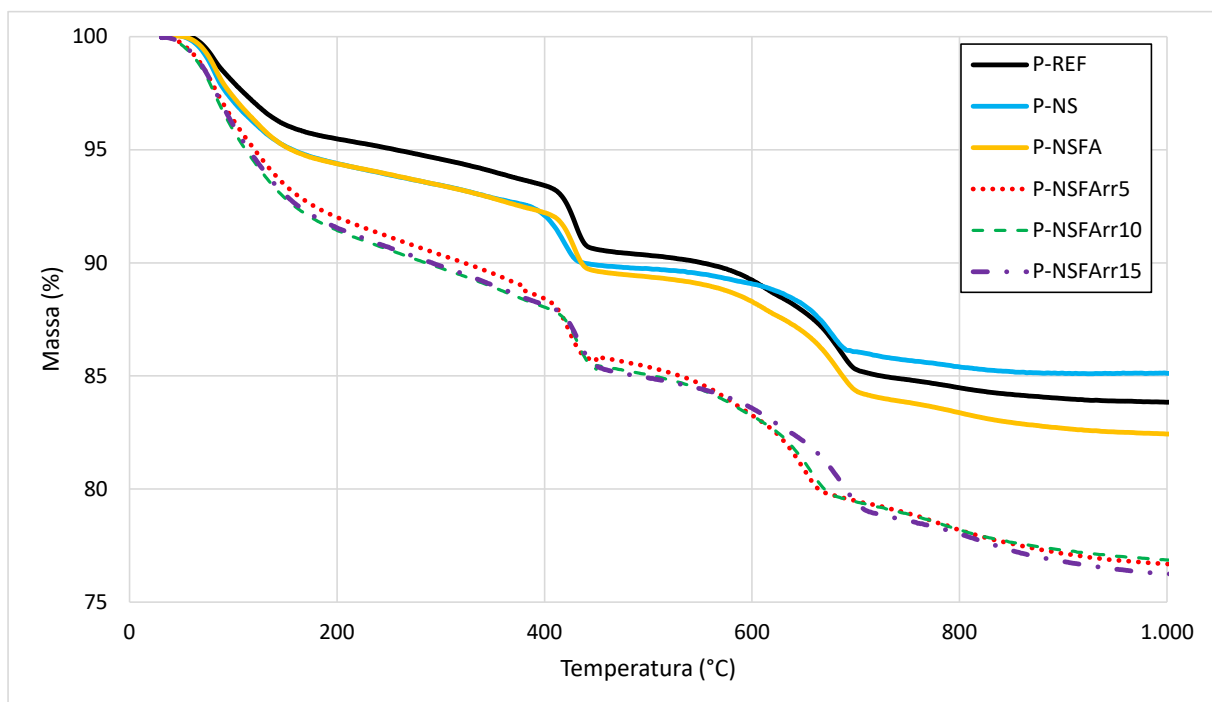


Figura 4.19 – Curva termogravimétrica das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação.

Aos 28 dias de hidratação também foi realizada a quantificação da perda de massa das pastas na faixa de temperatura relacionada com o CH (370°C e 470°C), conforme mostrado na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Quantificação do teor de CH das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação.

	Pasta					
	P-REF	P-NS	P-NSFA	P-NSFArr5	P-NSFArr10	P-NSFArr15
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	3,3%	2,9%	3,1%	2,8%	2,8%	2,9%
Teor de CH	13,7%	11,7%	12,7%	11,5%	11,5%	11,9%
Índice de CH em relação ao REF	100,0%	85,8%	92,8%	84,2%	84,2%	87,2%

Aos 28 dias de hidratação a pasta P-NSFA apresentou menor teor de CH em comparação com a pasta P-REF e resultou em maior teor de CH em comparação com a pasta P-NS. Dessa forma, é possível concluir que tanto a NS como a NSFA contribuem para promover a reação pozolânica, porém a NSFA é mais efetiva aos 28 dias de hidratação que a NS possivelmente pelo retardo das reações iniciais, tendo em vista que quanto mais lenta a hidratação, melhor a qualidade dos produtos formados (Kotsay e Jaskulski, 2020; Vasconcellos *et al.*, 2023). As pastas P-NSFArr (5, 10 e 15) apresentaram redução na quantidade de CH em comparação com a pasta P-NSFA, indicando que a NSArr pode contribuir para reação pozolânica aos 28 dias de hidratação.

Para verificar o grau de hidratação das pastas foi realizada uma análise das Fases Hidratadas (FH). A perda de massa na faixa de temperatura entre 50-400°C está associada à desidratação das principais fases mineralógicas geradas durante a hidratação do cimento Portland ou reação pozolânica como C-S-H, etringita,  $C_4AH_{13}$  e  $C_4AcH_{11}$  (Frías *et al.*, 2021). Dessa forma, foi realizado o cálculo do percentual da perda de massa entre 50°C e 400°C para estimar o grau de hidratação das pastas aos 28 dias, conforme mostrado na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Perda de massa relacionada com as fases hidratadas das pastas aos 28 dias de hidratação.

Pasta	Perda de massa na faixa de temperatura entre 50°C e 400°C (%)
P-REF	6,7
P-NS	7,5
P-NSFA	8,2
P-NSFArr5	11,0
P-NSFArr10	11,5
P-NSFArr15	11,4

A quantificação das FH corroborou com o desempenho mecânico das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. A pasta P-REF foi a que apresentou a menor quantidade de FH e menor desempenho mecânico nessa idade. A pasta P-NS apresentou aumento das FH em comparação com a pasta P-REF e menor quantidade de FH em comparação com a P-NSFA. Algumas pesquisas demonstram que a alta reatividade da NS entre 1 e 3 dias de hidratação forma uma camada de C-S-H na superfície do clínquer, impedindo a sua completa hidratação aos 28 dias (Althoey *et al.*, 2023; Vasconcellos *et al.*, 2023). Por outro lado, outros estudos demonstram que mesmo com esse efeito é formada uma maior quantidade de C-S-H aos 28 dias de hidratação com a utilização de NS nos compósitos cimentícios (Barbhuiya *et al.*, 2020; Singh



*et al.*, 2013). A maior quantidade de FH na pasta P-NSFA está relacionada com a dissolução dos grupos amina da NSFA durante a hidratação do clínquer e, conseqüentemente, hidratação mais lenta dos grãos de cimento interagindo com as nanopartículas. As pastas com NSFArr (5, 10 e 15) resultaram em maior quantidade de FH entre todas as pastas avaliadas, o que implicou, dentre outras propriedades, no maior desempenho mecânico aos 28 dias de hidratação. Foi observada quantidade semelhante de FH mesmo com os diferentes graus de funcionalização da NSFArr. Portanto, o retardo das reações de hidratação provocado pela presença dos grupos polipropileno glicol do ARR, apesar de retardarem o início da reação pozolânica, contribuem para um maior grau de hidratação do clínquer aos 28 dias de hidratação.

#### 4.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O experimento de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das pastas aos 28 dias de hidratação teve como objetivo identificar se a utilização da NSFA e das NSFArr (5, 10 e 15) indicariam, por meio das bandas de absorção, a formação de algum novo composto ou a alteração na quantidade dos compostos identificados. Na Figura 4.20 é possível verificar o espectro de infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação.

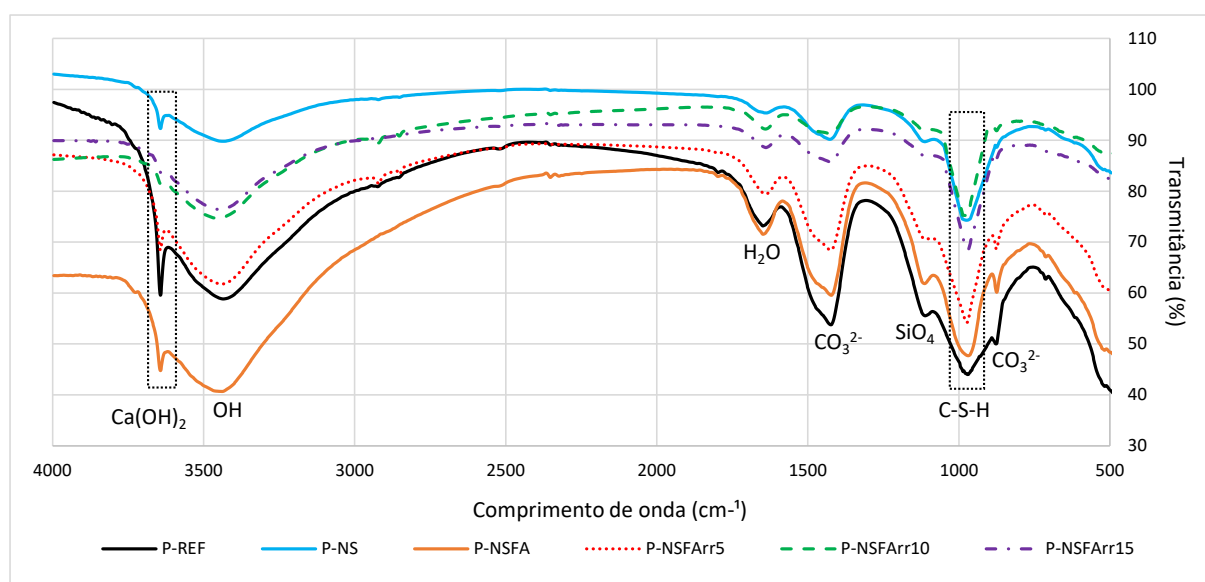


Figura 4.20 – Espectro na região do infravermelho das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação.

A banda com comprimento de onda em torno de  $3.644\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a vibração de estiramento do grupo OH do hidróxido de cálcio. Além disso, as regiões com comprimento de onda de, aproximadamente,  $3.450\text{ cm}^{-1}$  e  $1.650\text{ cm}^{-1}$  estão associadas com as vibrações dos grupos OH de silicatos hidratados e da água capilar das matrizes cimentícias (Bustos *et al.*,

2014; Fraga *et al.*, 2020). A banda na região de comprimento de onda  $1.450\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de estiramento assimétrico dos grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  do  $\text{CaCO}_3$ . Na região aproximadamente de  $1.085\text{ cm}^{-1}$  é possível observar uma banda relacionada com as vibrações de estiramento Si-O do  $\text{SiO}_4$ , característica de materiais silicosos ou com presença de C-S-H. Entre  $1.000$  e  $1.120\text{ cm}^{-1}$  há uma sobreposição das bandas dos grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  da etringita com as bandas de estiramento do Si-O (Andrade *et al.*, 2019). A região característica do C-S-H é em torno de  $975\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde às vibrações de estiramento Si-O. Em  $873\text{ cm}^{-1}$  é observada uma banda menos intensa, que está relacionada com as vibrações da ligação C-O nos grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  do  $\text{CaCO}_3$ . Em intensidades menores, é possível observar também bandas relacionadas com estiramentos simétricos de ligações Si-O-Si e Al-O-Si em  $796\text{ cm}^{-1}$ ; e vibrações das ligações Si-O-Si devido à ligação Si-O do grupo  $\text{SiO}_3^{2-}$  no C-S-H em  $650\text{ cm}^{-1}$  (Andrade *et al.*, 2019; Martins, 2022).

Ao comparar os espectros de FTIR das pastas, foi observado que as bandas de absorção coincidem nos diferentes comprimentos de onda, ou seja, não foi identificada a diferença de novos compostos com a funcionalização da NSFAs com grupo amina e nem com a funcionalização da NSFAs com diferentes teores de polipropileno glicol. A não formação de novos compostos da pasta P-NSFA em relação à pasta P-NS corrobora com a literatura (Collodeti, 2013, Rong *et al.*, 2020; Vasconcellos, 2021; Martins, 2022). Não existem estudos prévios de pastas com NSFAs através do FTIR. Apesar disso, estudos prévios demonstram que a adição do ARR em matrizes cimentícias não origina novas fases (Lopes, 2011; Melo Neto, 2008). Dessa forma, pode-se inferir que a forma como o ARR é inserido no compósito cimentício não influencia na formação de novos produtos de hidratação.

Ao analisar a banda com comprimento de onda de  $3.644\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao CH, observa-se maior intensidade na transmitância da pasta P-REF em relação às demais pastas, indicando maior quantidade de CH, assim como também observado nos ensaios de DRX e termogravimetria, o que é justificado pela reação pozolânica nas diferentes nanossílicas. A pasta P-NSFA apresentou maior quantidade de CH em comparação com a pasta P-NS, divergindo do resultado de DRX que apresentou quantidades semelhantes desse produto de hidratação. Todas as pastas com NSFAs resultaram em bandas menos intensas que a pasta P-NSFA, corroborando com os resultados de DRX e indicando uma possível melhoria da reação pozolânica com a presença dos grupos funcionais polipropileno glicol. A pasta P-NSFA5 apresentou comportamento semelhante ao da pasta P-NS, entretanto as pastas P-NSFA10 e P-NSFA15

não apresentaram essa banda bem definida. Isso pode estar relacionado com o modo vibracional da NSF<sub>Arr</sub> que possivelmente variou com a maior quantidade de ARR, o que pode ser observado através de uma banda mais aberta entre 3.450 cm<sup>-1</sup> e 3.644 cm<sup>-1</sup>.

Na região com comprimento de onda 975 cm<sup>-1</sup>, relacionada com o C-S-H, foi observado que a pasta P-REF apresentou banda menos intensa, ou seja, menor quantidade desse produto de hidratação em comparação com as demais pastas, o que pode ser justificado pela atividade pozolânica das nanossílicas, que consumiram parte do CH oriundo das reações de hidratação para formar C-S-H adicional, assim como observado por outros autores (Barbhuiya *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2013). A pasta P-NS apresentou banda menos intensa nessa região, ou seja, menor quantidade de C-S-H em comparação com as pastas contendo NSF (NSFA ou NSF<sub>Arr</sub>), indicando que aos 28 dias de hidratação a funcionalização da NSFA ou NSF<sub>Arr</sub>, apesar do retardo inicial das reações de hidratação, foi efetiva para aumentar a reação pozolânica, conforme também verificado no ensaio de DRX, de resistência à compressão das pastas e termogravimetria. Infere-se que o retardo inicial da hidratação do cimento Portland ao utilizar a NSFA ou NSF<sub>Arr</sub> (5, 10 ou 15) contribui para melhoria da hidratação do grão de cimento, pois a rápida reação da NS reduz o potencial de hidratação do cimento aos 28 dias de hidratação devido à formação de C-S-H na superfície com 1 dia de hidratação, como constatado na literatura (Althoey *et al.*, 2023; Meng *et al.*, 2019; Thomas *et al.*, 2011; Vasconcellos *et al.*, 2023).

#### **4.4.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)**

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio teve como objetivo investigar a rede porosa das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. Na Figura 4.21 são mostrados os resultados de volume de mercúrio intrudido em cada faixa de tamanho de poros e o volume acumulado de mercúrio intrudido nas pastas.

Através da Figura 4.21(a) observa-se que o pico de volume intrudido da amostra P-REF está deslocado para a direita em relação às demais amostras, ou seja, possui poros maiores em comparação com as pastas com as nanossílicas pesquisadas. Esse resultado corrobora com os ensaios de DRX, FTIR e ATG, tendo em vista que nesses ensaios foi constatado maior consumo do CH para formar C-S-H adicional nas pastas com a NS, NSFA e NSF<sub>Arr</sub>, bem como estão de acordo com a literatura (Andrade *et al.*, 2020; Khaloo; Mobini; Hosseini, 2016; Kontoleontos *et al.*, 2012; Pinheiro *et al.*, 2023). A funcionalização da NSFA apresentou graficamente um

resultado semelhante da pasta P-NSFA em relação à pasta P-NS, inclusive na formação de um pico menos intenso que o principal, com tamanho maior de poros. As amostras P-NSFArr5 e P-NSFArr10 apresentaram menor tamanho de poros em comparação com a amostra P-NSFArr15, o que também pode ser justificado pela maior reação pozolânica ao incorporar NSFArr5 e NSFArr10 em comparação com a utilização da NSFArr15, conforme apontado nos ensaios de DRX e termogravimetria.

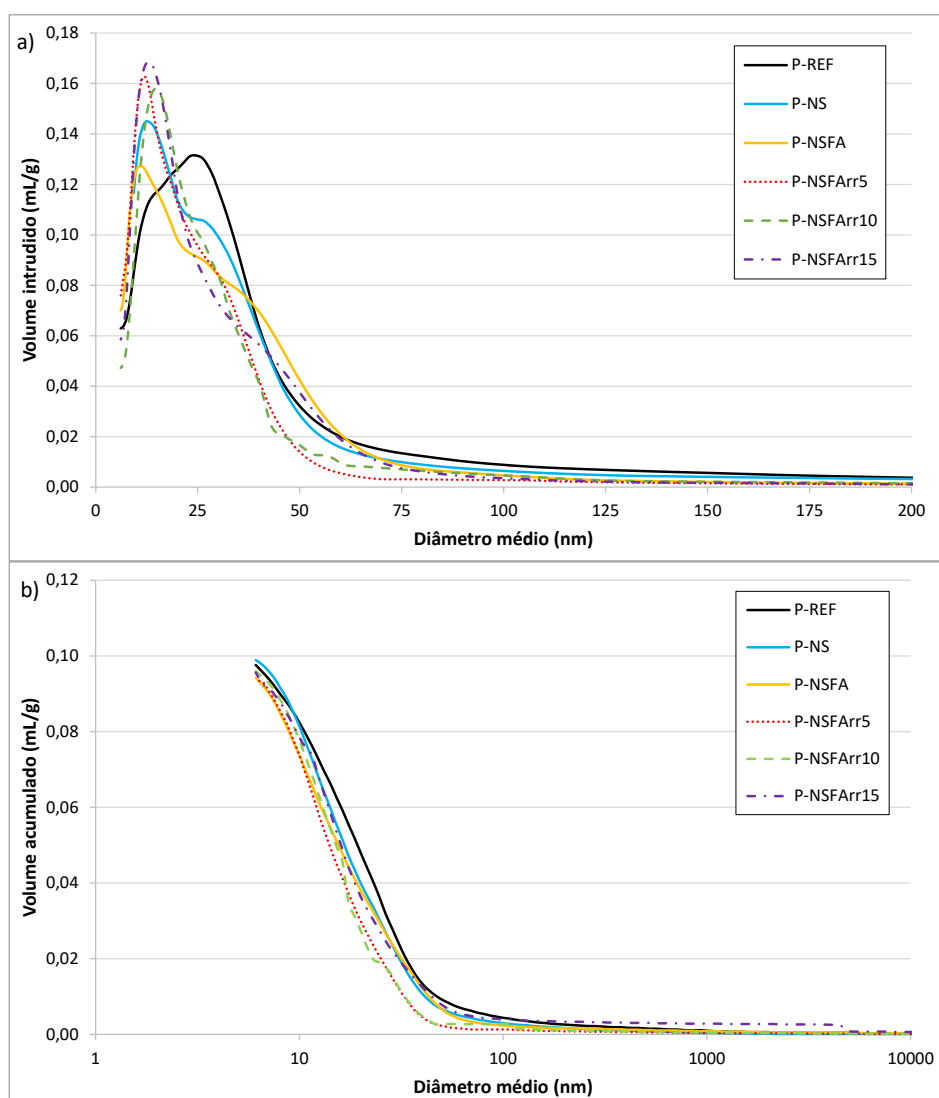


Figura 4.21 – Porosidade das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação: a) volume incremental intrudido com escala real na faixa de 6,1 nm até 200 nm; b) volume acumulado intrudido com escala logarítmica de 6,1 nm até 10.000 nm.

Através da Figura 4.21(b) é possível observar aumento da porosidade total da pasta P-NS em comparação com a pasta P-REF, resultado também observado na literatura (Fraga *et al.*, 2020b). Esse resultado pode ser justificado pelo aumento da retração ao incorporar a NS, que resulta na

geração de microfissuras e, conseqüentemente, no aumento da porosidade total. A funcionalização da NSFA e das NSFArr proporcionou redução da porosidade total das pastas P-NSFA e P-NSFArr (5, 10 e 15) em comparação com a pasta P-NS. Apesar do aumento da retração autógena da pasta P-NSFA em relação à pasta P-NS, que sugeriria um aumento da porosidade total, ocorreu o inverso devido a melhoria da hidratação do cimento com a NSFA. A redução da porosidade total das pastas P-NSFArr (5, 10 e 15) está associada com a redução da tensão capilar associado com a presença do polipropileno glicol na superfície da NSFArr, que contribuiu para redução da retração autógena e, conseqüentemente, com uma menor quantidade de microfissuras. Foi realizada a quantificação da porosidade, conforme mostrado na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Quantificação de diferentes faixas de poros das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação.

Pasta	Porosidade de total (%)	Diâmetro médio do poro (nm)	Volume de mercúrio intrudido					
			Capilar grande (10.000-50 nm)		Capilar médio (50-10 nm)		Poros gel (10-6,1 nm)	
			(mL/g)	(%) em relação ao REF	(mL/g)	(%) em relação ao REF	(mL/g)	(%) em relação ao REF
<b>P-REF</b>	18,20	16,7	0,0091	100%	0,0759	100%	0,0124	100%
<b>P-NS</b>	18,72	15,4	0,0067	74%	0,0784	103%	0,0137	110%
<b>P-NSFA</b>	17,61	14,9	0,0065	71%	0,0707	93%	0,0167	135%
<b>P-NSFArr5</b>	17,13	13,6	0,0022	24%	0,0757	100%	0,0197	159%
<b>P-NSFArr10</b>	18,03	14,2	0,0025	27%	0,0790	104%	0,0143	115%
<b>P-NSFArr15</b>	17,96	15,0	0,0073	80%	0,0740	97%	0,0137	110%

A partir da Tabela 4.15 é possível extrair 3 (três) informações básicas: porosidade total, diâmetro médio do poro e volume de mercúrio intrudido nos poros capilares grandes (10.000-50 nm), poros capilares médios (50-10nm) e poros gel (10-6,1 nm).

Conforme constatado através na Figura 4.21(b), a pasta P-NS apresentou maior porosidade total que a pasta P-REF. Apesar disso, o diâmetro médio da pasta P-NS foi menor que da pasta P-REF, o que é evidenciado, também, através da quantificação das diferentes faixas de poros. A pasta P-NS apresentou menos poros capilares grandes, quantidade semelhante de poros capilares médios e maior quantidade de poros gel em comparação com a pasta P-REF, o que pode ser justificado pela maior quantidade de C-S-H da pasta P-NS em comparação com a pasta P-REF. Dessa forma, a utilização da NS, apesar de aumentar a porosidade total das pastas, proporciona o refinamento da estrutura porosa, justificando o aumento da resistência à compressão da pasta P-NS em relação à pasta P-REF aos 28 dias de hidratação, corroborando com a literatura (Liu *et al.*, 2023a; Pinheiro *et al.*, 2023; Sikora *et al.*, 2021; Xu *et al.*, 2023).

A funcionalização da NSFA com 3-aminopropiltriétoxissilano contribuiu tanto para a redução da porosidade total como para redução do diâmetro médio do poro em comparação com a utilização da NS. Esse resultado ratifica que a NSFA contribui para o refinamento da estrutura porosa de compósitos cimentícios devido à melhoria das reações de hidratação com formação de maior quantidade de C-S-H, justificando o aumento do desempenho mecânico da pasta P-NSFA em comparação com a pasta P-NS.

A presença de polipropileno glicol, principal composto do ARR, contribui para redução da porosidade e para o refinamento da estrutura porosa de matrizes cimentícias (Dushimimana; Amandine; Nzamurambaho, 2021; Kioumars *et al.*, 2020; Statkauskas; Grinys, 2022). A NSFArr apresentou comportamento semelhante à adição de ARR de forma isolada, tendo em vista que houve redução da porosidade total no caso da NSFArr5 em comparação com a pasta P-NSFA e refinamento da estrutura porosa das pastas P-NSFArr5 (24% de poros capilares e 159% de poros gel em relação à pasta P-REF) e P-NSFArr10 (27% de poros capilares e 115% de poros gel em relação à pasta P-REF) em comparação com a pasta P-NSFA (71% de poros capilares e 135% de poros gel em relação à pasta P-REF). A pasta P-NSFArr15 resultou em estrutura porosa semelhante à pasta P-NSFA. Dessa forma, ao analisar o refinamento da estrutura porosa das pastas, a NSFArr5 e a NSFArr10 foram mais eficientes que a NSFArr15.

## 5 CONCLUSÕES

Esta pesquisa teve como objetivo analisar o efeito da funcionalização da nanossílica (NS) diferentes razões de massa de aditivo redutor de retração (ARR) na hidratação, na retração autógena, na microestrutura e no desempenho mecânico de compósitos cimentícios. Dessa forma, é possível realizar as seguintes conclusões:

- A utilização de diferentes razões de massa (5%, 10% e 15%) de ARR em relação à NSFA proporcionou diferentes graus de funcionalização da NSFArr. Isso foi comprovado pelo aumento do diâmetro hidrodinâmico e pelo menor módulo do potencial Zeta com o aumento do teor de ARR. Através dos ensaios de termogravimetria, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear foi possível concluir que os diferentes graus de funcionalização da NSFArr resultaram em diferentes quantidades de adsorção de ARR na superfície da NSFArr e provocam alterações no tipo de ligação dos átomos de silício.
- A NSFArr, nas três razões de massa pesquisadas, provocou retardo das reações de hidratação do cimento Portland, comprovado pelo aumento do período de indução em comparação com as pastas contendo apenas cimento, NS ou NSFA. Isso também foi evidenciado pelo aumento do tempo de pega e do tempo zero com o aumento do teor de ARR funcionalizado na superfície da NSFArr em comparação tanto com a NS como com a NSFA, tendo esta última provocado maior período de indução em comparação com a utilização da NS. Apesar da amostra NSFA contribuir para o retardo das reações de hidratação, ela potencializou a ocorrência da retração autógena em comparação com o microconcreto com NS. Por outro lado, a NSFArr5 (5% de ARR em relação à massa de NSFA) apresentou resultados semelhantes de retração em comparação com a pasta com NS. As pastas com NSFArr10 e NSFArr15 apresentaram comportamentos semelhantes entre si e possibilitaram a mitigação da retração autógena não somente em comparação com a utilização da NS, como também redução da retração em relação ao microconcreto contendo apenas cimento Portland.
- Por meio dos ensaios de difração de raios-X, termogravimetria e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das pastas, foi possível observar redução na quantidade de hidróxido de cálcio aos 2 dias de hidratação nas pastas com NSFArr em comparação com as demais, porém aos 28 dias houve maior quantidade de fases

hidratadas em comparação com a utilização da NS. Isso impactou diretamente no refinamento da estrutura porosa das pastas com as NSFArr (5, 10 ou 15) em comparação com as pastas P-REF e P-NS, com redução dos poros capilares grandes e aumento dos poros gel. O retardo das reações de hidratação do cimento Portland provocado pelas NSFArr (5, 10 ou 15) não influenciou, de forma geral, no desempenho mecânico dos compósitos cimentícios aos 2 dias de hidratação em comparação com a utilização da NS ou da NSFA. Aos 28 dias de hidratação, não houve diferença significativa no desempenho mecânico entre os diferentes teores de ARR, porém foi possível observar maior desempenho mecânico em comparação com os microconcretos somente com cimento (cerca de 42%) e com NS (9%).

A partir das informações supramencionadas, infere-se que as NSFArr contribuíram para aumentar o grau de hidratação do clínquer aos 28 dias de hidratação em comparação com a NS e a NSFA, não sendo observada grande diferença entre os diferentes teores de ARR na microestrutura e no desempenho mecânico dos compósitos cimentícios. Apesar disso, ao analisar a retração autógena, foi possível concluir que a NSFArr10 apresentou o melhor resultado, mitigando a retração autógena, inclusive em comparação com a amostra referência somente com cimento Portland. Dessa forma, dentre os teores avaliados, o mais promissor foi o de 10% de ARR em relação à massa de NSFA, sendo recomendadas pesquisas adicionais para melhor conhecimento e desenvolvimento desse material.

### **5.1 Sugestões para Pesquisas Futuras**

A seguir, são elencadas sugestões para realização de novas pesquisas:

- Otimizar o processo de funcionalização da nanossílica funcionalizada com aditivo redutor de retração para produção em escala industrial.
- Investigar métodos de funcionalização mais verdes, a partir de resíduos industriais, eliminando e/ou reduzindo o número de reagentes como o diclorometano.
- Pesquisar a influência de menores teores de APTES para a produção de NSFA e NSFArr.
- Avaliar o efeito da nanossílica funcionalizada com aditivo redutor de retração na durabilidade do concreto de alto desempenho.



- Comparar as propriedades de compósitos cimentícios com NS e ARR adicionado isoladamente com as propriedades de compósitos com NSFarr.
- Investigar a morfologia do C-S-H formado nas pastas de cimento contendo nanossílica funcionalizada com diferentes razões de massa de aditivo redutor de retração.
- Estudar a influência de diferentes teores de NSFarr na microestrutura de compósitos cimentícios.
- Avaliar o efeito de diferentes graus de funcionalização da NS com outros grupos funcionais como Policarboxilato e Aloe Vera.

## REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 2019.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11768: Aditivos para concreto de cimento Portland – Parte 1: Requisitos**. Rio de Janeiro, 2019.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11579: Cimento Portland — Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200)**. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2017.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16606: Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência normal**. Rio de Janeiro, 2018.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16607: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro, 2018.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16697: Cimento Portland — Requisitos**. Rio de Janeiro, 2018.

AGOSTINHO, L. B. **Estudo reológico de pastas de cimento contendo polímero superabsorvente e nano partículas de sílica**. 2017. 128 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

AGOSTINHO, L. B.; ALEXANDRE, de C. P.; DA SILVA, E. F.; TOLEDO FILHO, R. D. Rheological study of Portland cement pastes modified with superabsorbent polymer and nanosilica. **Journal of Building Engineering**, v. 34, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.job.2020.102024>

AGOSTINHO, L. B.; BORGES, J. G.; DA SILVA, E. F.; CUPERTINO, D. V. M. R. A calorimetry analysis of portland cement pastes containing superabsorbent polymer (SAP) and

nanosilica (NS). **Revista Materia**, v. 25, n. 4, p. 1–12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200004.1160>

AÏTCIN, P. C. **Concreto de alto desempenho**. São Paulo: PINI, 2000.

ALONSO-DOMÍNGUEZ, D.; 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**, v. 135, p. 186–193, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.011>

ALTHOEY, F.; ZAID, O.; MARTÍNEZ-GARCÍA, R.; ALSHARARI, F. Impact of Nano-silica on the hydration , strength , durability , and microstructural properties of concrete : A state-of-the-art review. **Case Studies in Construction Materials**, v. 18, p. e01997, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e01997>

ANDRADE, D. S. **Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas**. 2017. 296 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade de Brasília. Brasília, Brasília, 2017.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.235>

ANDRADE, D. da S.; RÊGO, J. H. da S.; MORAIS, P. C.; ROJAS, M. F. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 18–26, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.123>

ANDRADE, D. da S.; RÊGO, J. H. da S.; ROJAS, M. F.; MORAIS, P. C.; DE SOUZA SERAFIM, M. J.; LOPES, A. N. Properties of Ternary Cement Pastes with Nanosilica and Rice Husk Ash. **ACI Materials Journal**, v. 117, n. 1, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.14359/51720291>

ASHWINI, R. M.; POTHARAJU, M.; SRINIVAS, V.; KANAKA DURGA, S.;

RATHNAMALA, G. V.; PAUDEL, A. Compressive and Flexural Strength of Concrete with Different Nanomaterials: A Critical Review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2023, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2023/1004597>

AZEVEDO, N. H. de; GLEIZE, P. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.185>

BAI, S.; GUAN, X.; LI, G. Early-age hydration heat evolution and kinetics of Portland cement containing nano-silica at different temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 334, p. 127363, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127363>

BARBHUIYA, G. H.; MOIZ, M. A.; HASAN, S. D.; ZAHEER, M. M. Effects of the nanosilica addition on cement concrete: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 32, p. 560–566, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.143>

BENTUR, A.; IGARASHI, S. I.; KOVLER, K. Prevention of autogenous shrinkage in high-strength concrete by internal curing using wet lightweight aggregates. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 11, p. 1587–1591, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00608-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00608-1)

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**, v. 35, p. 666–675, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.132>

BERRIOZABAL, G.; DE MIGUEL, Y. R. Synthesis and characterisation of silica nanoparticles bearing different functional groups obtained via a two-stage method. **Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics**, v. 7, n. 11–12, p. 2692–2696, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pssc.200983837>

BUSTOS, A. M. G.; QUIÑONES, G. P. Á.; REDONDO, J. J. G.; ELIZALDE, S. G. Multi-scale analysis of cement pastes with nanosilica addition. **Advances in Cement Research**, v. 26, p. 271–280. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/adcr.13.00023>

CAI, T.; HOU, P.; CHEN, H.; ZHAO, P.; DU, P.; WANG, S.; ZHOU, X.; WANG, X.; CHENG,

X. Effects of nanosilica on supersulfated cements of different clinker-activation degree. **Construction and Building Materials**, v. 365, p. 130118, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130118>

CASTRO, J.; KEISER, L.; GOLIAS, M.; WEISS, J. Absorption and desorption properties of fine lightweight aggregate for application to internally cured concrete mixtures. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 10, p. 1001–1008, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.006>

CHEN, H.; XU, Y.; ZHANG, D.; HUANG, L.; ZHU, Y.; HUANG, L. The Influence of Nano-SiO<sub>2</sub> and Recycled Polypropylene Plastic Content on Physical, Mechanical, and Shrinkage Properties of Mortar. **Advances in Civil Engineering**, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2019/6960216>

CHEN, S.; HAYAKAWA, S.; SHIROSAKI, Y.; FUJII, E.; KAWABATA, K.; TSURU, K.; OSAKA, A. Sol–Gel Synthesis and Microstructure Analysis of Amino-Modified Hybrid Silica Nanoparticles from Aminopropyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. 2074–2082, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03135.x>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.119>

COLLEPARDI, M.; BORSOI, A.; COLLEPARDI, S.; JACOB, J.; OLAGOT, O.; TROLI, R. Effects of shrinkage reducing admixture in shrinkage compensating concrete under non-wet curing conditions. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 704–708, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.020>

COLLODETTI, G. **Desenvolvimento De Híbrido Sílica / Siloxano para uso como aditivo em pastas de cimento**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

COLLODETTI, G.; GLEIZE, P. J. P.; MONTEIRO, P. J. M. Exploring the potential of siloxane surface modified nano-SiO<sub>2</sub> to improve the Portland cement pastes hydration properties.

**Construction and Building Materials**, v. 54, p. 99–105, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.028>

CUNHA, T. A.; FRANCINETE, P.; MANZANO, M. A.; AIDAR, L. A.; BORGES, J. G.; SILVA, E. F. Determination of time zero in high strength concrete containing superabsorbent polymer and nano-silica. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 1, n. 1, p. 1–12, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s41024-016-0020-7>

CUSSON, D.; HOOGEVEEN, T. Internal curing of high-performance concrete with pre-soaked fine lightweight aggregate for prevention of autogenous shrinkage cracking. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 757–765, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.001>

DUSHIMIMANA, A.; AMANDINE, A.; NZAMURAMBAHO, F. A review on strength development of high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 307, n. September, p. 124865, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124865>

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 197-1, Cement. Part 1: Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements**. 49 f. 2011.

FANG, Y.; WANG, J.; MA, H.; WANG, L.; QIAN, X.; QIAO, P. Performance enhancement of silica fume blended mortars using bio-functionalized nano-silica. **Construction and Building Materials**, v. 312, p. 125467, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125467>

FENG, P.; CHANG, H.; LIU, X.; YE, S.; SHU, X.; RAN, Q. The significance of dispersion of nano-SiO<sub>2</sub> on early age hydration of cement pastes. **Materials and Design**, v. 186, p. 108320, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108320>

FRAGA, Y. S. B. **Efeito da ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica na microestrutura das pastas ternárias de cimento**. 2019. 109 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2019.

FRAGA, Y. S. B.; MARTINS, G. L. O.; RÊGO, J. H. da S. Influence of functionalized nanosilica with different functional groups in the properties of cementitious composites: A

review. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, p. e27719817349, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17349>

FRAGA, Y. S. B.; RÊGO, J. H. da S.; CAPUZZO, V. M. S.; ANDRADE, D. da S.; MORAIS, P. C. Ultrasonication and synergistic effects of silica fume and colloidal nanosilica on the C–S–H microstructure. **Journal of Building Engineering**, v. 32, n. July, p. 101702, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101702>

FRANCO-LUJÁN, V. A.; MONTEJO-ALVARO, F.; RAMÍREZ-ARELLANES, S.; CRUZ-MARTÍNEZ, H.; MEDINA, D. I. Nanomaterial-Reinforced Portland-Cement-Based Materials: A Review. **Nanomaterials**, v. 13, n. 8, p. 1–18, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano13081383>

FRÍAS, M.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; DE LA VILLA, R. V.; FERNÁNDEZ-CARRASCO, L.; GARCÍA, R. Reactivity in cement pastes bearing fine fraction concrete and glass from construction and demolition waste: Microstructural analysis of viability. **Cement and Concrete Research**, v. 148, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106531>

FU, Q.; ZHAO, X.; ZHANG, Z.; XU, W.; NIU, D. Effects of nanosilica on microstructure and durability of cement-based materials. **Powder Technology**, v. 404, p. 117447, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117447>

GARCIA, D. C. S.; SOARES, M. M. N. de S.; BEZERRA, A. C. da S.; AGUILAR, M. T. P.; FIGUEIREDO, R. B. Microstructure and hardness of cement pastes with mineral admixture. **Revista Materia**, v. 22, n. 2, p. 1–10, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170002.0145>

GHODDOUSI, P.; SHIRZADI JAVID, A. A.; ZAREECHIAN, M.; HABIBNEJAD KORAYEM, A. Physical and chemical effects of siliceous particles at nano, micro, and macro scales on properties of self-consolidating mortar overlays. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 1140–1154, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.068>

GOLIAS, M.; CASTRO, J.; WEISS, J. The influence of the initial moisture content of lightweight aggregate on internal curing. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 52–

62, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.074>

GU, Y.; RAN, Q.; SHE, W.; LIU, J. Modifying Cement Hydration with NS@PCE Core-Shell Nanoparticles. **Advances in Materials Science and Engineering**, n. 1, p. 1–13, 2017a. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2017/3823621>

GU, Y.; RAN, Q.; SHE, W.; SHU, X.; LIU, J. Effects and mechanisms of surface-treatment of cementitious materials with nanoSiO<sub>2</sub>@PCE core-shell nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 12–22, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.082>

GU, Y.; RAN, Q.; SHU, X.; YU, C.; CHANG, H.; LIU, J. Synthesis of nanoSiO<sub>2</sub>@PCE core-shell nanoparticles and its effect on cement hydration at early age. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 673–680, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.093>

GU, Y.; WEI, Z.; RAN, Q.; SHU, X.; LV, K.; LIU, J. Characterizing cement paste containing SRA modified nanoSiO<sub>2</sub> and evaluating its strength development and shrinkage behavior. **Cement and Concrete Composites**, v. 75, p. 30–37, 2017b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.11.001>

GU, Y.; XIA, K.; WEI, Z.; JIANG, L.; SHE, W.; LYU, K. Synthesis of nanoSiO<sub>2</sub>@graphene-oxide core-shell nanoparticles and its influence on mechanical properties of cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117619, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117619>

HE, Z.; LI, Z. J.; CHEN, M. Z.; LIANG, W. Q. Propertis of shrinkage-reducing admixture-modified pastes. **Materials and Structures**, v. 39, p. 445-453, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11527-005-9004-9>

HOSAN, A.; SHAIKH, F. U. A. Chloride-Induced Corrosion Resistance of High-Volume Slag and High-Volume Slag–Fly Ash Blended Concretes Containing Nanomaterials. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 34, n. 5, 2022. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0004107](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0004107)

HOU, P.; KAWASHIMA, S.; KONG, D.; CORR, D. J.; QIAN, J.; SHAH, S. P. Modification



effects of colloidal nanoSiO<sub>2</sub> on cement hydration and its gel property. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 440–448, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.056>

HU, K.; SUN, Z.; YANG, H. Effects of Polycarboxylate Superplasticizers with Different Functional Units on Early Hydration Behavior of Cement Paste. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 5, p. 1–10, 2019. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0002674](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002674)

HUANG, C.; WANG, D. Surface Modification of Nano-SiO<sub>2</sub> Particles with Polycarboxylate Ether-Based Superplasticizer under Microwave Irradiation. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 29, p. 9349–9354, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/slct.201701493>

HUANG, C.; WANG, Y.; ZHAO, J.; WANG, D. Potential Effect of Surface Modified Nano-SiO<sub>2</sub> with PDDA on the Cement Paste Early Hydration. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 11, p. 3159–3163, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/slct.201904791>

JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J.F. **Hydratation of Portland cement**. In: Structure and Performance of Cement. Ed. BARNES, P. p. 237-318. 1983.

JENSEN, O. M.; HANSEN, P. F. Water-entrained cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 4, p. 647–654, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00463-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00463-X)

JENSEN, O. M.; LURA, P. Techniques and materials for internal water curing of concrete. **Materials and Structures**, v. 39, n. 9, p. 817–825, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9136-6>

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.018>

KANTRO, D. L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste - A miniature slump test. cement. **Concrete and Aggregates**, v. 2, p. 95-102. 1980.

KHALIL, M.; SAEED, S.; AHMAD, Z. Mechanical and Thermal Properties of Polyimide/Silica Hybrids with Imide-Modified Silica Network Structures. **Wiley InterScience**,

2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.27149>

KHALOO, A.; MOBINI, M. H.; HOSSEINI, P. Influence of different types of nano-SiO<sub>2</sub> particles on properties of high-performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 188–201, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.041>

KIOUMARSI, M.; AZARHOMAYUN, F.; HAJI, M.; SHEKARCHI, M. Effect of shrinkage reducing admixture on drying shrinkage of concrete with different W/C ratios. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 1–16, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13245721>

KONG, D.; CORR, D. J.; HOU, P.; YANG, Y.; SHAH, S. P. Influence of colloidal silica sol on fresh properties of cement paste as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale. **Cement and Concrete Composites**, v. 63, p. 30–41, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.08.002>

KONG, D.; SU, Y.; DU, X.; YANG, Y.; WEI, S.; SHAH, S. P. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 557–562, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.066>

KONTOLEONTOS, F.; TSAKIRIDIS, P. E.; MARINOS, A.; KALOIDAS, V.; KATSIOTI, M. Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 347–360, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.022>

KOTSAY, G.; JASKULSKI, R. Belite cement as an ecological alternative to Portland cement—a review. **Materials Structures Technology**, v. 2, n. 1, p. 70–76, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.31448/mstj.02.01.2019.70-76>

LI, L. G.; HUANG, Z. H.; ZHU, J.; KWAN, A. K. H.; CHEN, H. Y. Synergistic effects of micro-silica and nano-silica on strength and microstructure of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 229–238, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.115>

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. **Construction and Building Materials**, v. 308, p. 125079, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125079>

LIU, B.; LU, X.; MENG, H.; PAN, G.; LI, D. Dispersion of in-situ controllably grown nano-SiO<sub>2</sub> in alkaline environment for improving cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 369, p. 130460, 2023a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130460>

LIU, B.; ZHOU, H.; MENG, H.; PAN, G.; LI, D. Fresh properties, rheological behavior and structural evolution of cement pastes optimized using highly dispersed in situ controllably grown Nano-SiO<sub>2</sub>. **Cement and Concrete Composites**, v. 135, p. 104828, 2023b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104828>

LIU, J.; FARZADNIA, N.; SHI, C.; MA, X. Shrinkage and strength development of UHSC incorporating a hybrid system of SAP and SRA. **Cement and Concrete Composites**, v. 97, p. 175–189, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.12.029>

LIU, K.; YU, R.; SHUI, Z.; LI, X.; GUO, C.; YU, B.; WU, S. Optimization of autogenous shrinkage and microstructure for Ultra-High Performance Concrete (UHPC) based on appropriate application of porous pumice. **Construction and Building Materials**, v. 214, p. 369–381, 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.089>

LIU, Q.; HE, Q.; LI, R.; FENG, Y.; LYU, X.; WANG, J.; LI, L. Influence of colloidal nanosilica on hydration kinetics and properties of CaO/CaSO<sub>4</sub>-activated slag binder. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 32, n. 6, p. 1407–1418, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2022.07.001>

LIU, X.; FENG, P.; SHU, X.; RAN, Q. Effects of highly dispersed nano-SiO<sub>2</sub> on the microstructure development of cement pastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 53, n. 1, p. 1–12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1431-0>

LOPES, A. N. de M. **Mitigação da retração autógena em concretos de alta resistência contendo aditivo redutor de retração e seus efeitos na macro e microestrutura**. 2011. 278 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

MADANI, H.; BAGHERI, A.; PARHIZKAR, T. The pozzolanic reactivity of monodispersed

nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1563–1570, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.004>

MAJOUL, N.; AOUIDA, S.; BESSAÏS, B.; SI, S.-. Applied Surface Science Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 388–391, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.107>

MALTESE, C.; PISTOLESI, C.; LOLLI, A.; BRAVO, A.; CERULLI, T.; SALVIONI, D. Combined effect of expansive and shrinkage reducing admixtures to obtain stable and durable mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 12, p. 2244–2251, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.11.021>

MANZANO, M. A. R. **Estudo experimental de materiais cimentícios de alta resistência modificados com polímeros superabsorventes (PSAS) como agentes de cura interna**. 2016. 324 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2016.

MANZANO, M. A. R.; FRAGA, Y. S. B.; DA SILVA, E. F.; DE OLIVEIRA, R. B.; HORMAZA, B. C.; FILHO, R. D. T. Internal curing water effect of superabsorbent polymer on microstructure of high-performance fine-grained concrete. **ACI Materials Journal**, v. 118, n. 5, p. 125–135, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.14359/51732979>

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M. **Fundamentos de metodologia científica**. 5. ed. São Paulo: Atlas, 2003.

MARIANO, A. M.; SANTOS, M. R. Revisão da Literatura: Apresentação de uma Abordagem Integradora Structural Equations View project Service Quality View project. **XXVI Congreso Internacional de la Academia Europea de Dirección y Economía de la Empresa (AEDEM)**, p. v.26, 2017.

MARTINS, G. L. O. **Microestrutura de pastas de cimento Portland contendo nanossílica funcionalizada com diferentes proporções de aminosilano**. 2022. 189 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2022.

MARTINS, G. L. O.; FRAGA, Y. S. B.; VASCONCELLOS, J. S.; DA S. RÊGO, J. H. Synthesis and characterization of functionalized nanosilica for cementitious composites:

review. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 11, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05063-7>

MECHTCHERINE, V. *et al.* Effect of internal curing by using superabsorbent polymers (SAP) on autogenous shrinkage and other properties of a high-performance fine-grained concrete: Results of a RILEM round-robin test. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 47, n. 3, p. 541–562, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0078-5>

MELO NETO, A. A. **Influência de aditivos redutores e compensadores de retração em argamassas e pastas de cimento de escória ativada**. 2008. 253 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, 2008.

MELO NETO, A. A. De; CINCOTTO, M. A.; REPETTE, W. L. Efeito do aditivo redutor de retração (sra) no cimento portland de alta resistência inicial. **Congresso Construção**, p. 1–10, 2007.

MENG, T.; HONG, Y.; WEI, H.; XU, Q. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> with different particle size on the hydration kinetics of cement. **Thermochimica Acta**, v. 675, n. March, p. 127–133, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.03.013>

MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. 2. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2002.

MONASTERIO, M.; GAITERO, J. J.; ERKIZIA, E.; GUERRERO BUSTOS, A. M.; MICCIO, L. A.; DOLADO, J. S.; CERVENY, S. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.066>

MONREDON, S. S. **Interaction Organosilanes/Silice de précipitation Du milieu hydroalcoolique au milieu aqueux**. 2004. 210 f. Tese (Doutorado em Materiais) - Université Pierre et Marie Curie, 2004.

MONTEAGUDO, S. M.; MORAGUES, A.; GÁLVEZ, J. C.; CASATI, M. J.; REYES, E. The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases. **Thermochimica Acta**, v. 592, p. 37–51. 2014.

MOON, J.; REDA TAHA, M. M.; YOUM, K. S.; KIM, J. J. Investigation of pozzolanic reaction in nanosilica-cement blended pastes based on solid-state kinetic models and <sup>29</sup>SI MAS NMR. **Materials**, v. 9, n. 2, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma9020099>

MORTIMER, R. G. **Physical chemistry**. 3. ed. Canada: Elsevier, 2008. 1385 p.

ŇACHAJ, D.; ŇĚMEČEK, J.; ŇĚMEČEK, J. Microstructure Modification of Cement Pastes Using Nanosilica. **Acta Polytechnica CTU Proceedings**, v. 34, p. 56–62, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.14311/APP.2022.34.0056>

NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da Catálise Ácida e Básica na Preparação da Sílica Funcionalizada Pelo Método Sol-Gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27–31, 2002.

NOGUEIRA, G. S. F.; SCHWANTES-CEZARIO, N.; SOUZA, I. C.; CAVALEIRO, C. D.; PORTO, M. F.; TORALLES, B. M. Incorporation of nanosilica in cement composites. **Revista Materia**, v. 23, n. 3, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180003.0516>

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, 2013.

PAULA, A. De; RÊGO, J. H. da S. Efeito da Redução do Teor de APTES da Nanossilica Funcionalizada com Aminosilano nas Propriedades Mecânicas dos Materiais Cimentícios. **XIV Congresso Brasileiro de Pontes e Estruturas**, p. 1-9, 2023.

PEREZ, G.; ERKIZIA, E.; GAITERO, J. J.; KALTZAKORTA, I.; JIMÉNEZ, I.; GUERRERO, A. Synthesis and characterization of epoxy encapsulating silica microcapsules and amine functionalized silica nanoparticles for development of an innovative self-healing concrete. **Materials Chemistry and Physics**, v. 165, p. 39–48, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.047>

PINHEIRO, D. G. L.; SOUSA, M. I. C.; PELISSER, F.; RÊGO, J. H. S.; MORAGUES TERRADES, A.; FRÍAS ROJAS, M. Physical and Chemical Effects in Blended Cement Pastes Elaborated with Calcined Clay and Nanosilica. **Materials**, v. 16, n. 5, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma16051837>

POTAPOV, V.; EFIMENKO, Y.; FEDIUK, R.; GOREV, D. Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 269, p. 121307, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121307>

RAHEEM, A. A.; ABDULWAHAB, R.; KAREEM, M. A. Incorporation of metakaolin and nanosilica in blended cement mortar and concrete- A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125852, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125852>

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**. p. 2312–2316, 2011. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1021/cm103052t>

RAJABIPOUR, F.; SANT, G.; WEISS, J. Interactions between shrinkage reducing admixtures (SRA) and cement paste's pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 5, p. 606–615, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.12.005>

RÊGO, J. H. da S.; FRÍAS ROJAS, M.; MORAGUES TERRADES, A.; FERNÁNDEZ-CARRASCO, L.; MORALES, E. R.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. Effect of Partial Substitution of Highly Reactive Mineral Additions by Nanosilica in Cement Pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 1, p. 1–11, 2019. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002567](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002567)

RIBEIRO, R. R.; SOUSA, M. I. C.; RÊGO, J. H. da S.; LAMEIRAS, R. de M. Innovative low-cost system for early age E-modulus monitoring of cement pastes: validation and application to nanosilica-added and limestone-calcined clay cements. **Materials and Structures**, v. 55, n. 13, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01849-w>

RIXOM, M. R.; MAILVAGANAM, N. P. **Chemical admixtures for concrete**. 3. ed. Londres: E&FN Spon, 1999.

ROBEYST, N.; GRUYAERT, E.; GROSSE, C. U.; DE BELIE, N. Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 10, p. 1169–1176, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.04.006>

RODRIGUES, G. S. S. Contribuição ao estudo da retração e da fluência e seus mecanismos de

atuação a baixas idades em concretos estruturais. 2010. 222 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

ROHDEN, A. B.; DAL MOLIN, D. C. C.; VIEIRA, G. L. Time for concrete casting: a new paradigm. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 5, n. 6, p. 798–811, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1983-41952012000600005>

RONG, Z.; ZHAO, M.; WANG, Y. Effects of modified nano-SiO<sub>2</sub> particles on properties of high-performance cement-based composites. **Materials**, v. 13, n. 3, p. 1–12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13030646>

SANTOS, D. W. A. **Efeito de agente redutor de retração no comportamento reológico de pastas de concretos de ultra-alto desempenho**. 2018. 167 F. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

SANTOS, T. A. C. **Estudo da edição de polímero superabsorvente e nano partículas de sílica para melhorar propriedades de concretos de alta resistência**. 2016. 145 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2016.

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

SHA, S.; MA, Y.; XIAO, Y.; XIAO, Z.; HUI, W.; LI, X.; SHI, C. Comparative study of PCE superplasticizers with different anchoring groups in low water-to-binder ratio cementitious material. **Construction and Building Materials**, v. 312, p. 125344, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125344>

SHAIKH, F. U. A.; SUPIT, S. W. M. Effects of Superplasticizer Types and Mixing Methods of Nanoparticles on Compressive Strengths of Cement Pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. 2, p. 1–7, 2016. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001373](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001373)

SHE, A.; MA, K.; LIAO, G.; YAO, W.; ZUO, J. Investigation of hydration and setting process in nanosilica-cement blended pastes: In situ characterization using low field nuclear magnetic resonance. **Construction and Building Materials**, v. 304, p. 124631, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124631>



SHH, S. P.; KARAGULER, M. E.; SARIGAPHUTI, M. Effects of shrinkage-reducing admixtures on restrained shrinkage cracking of concrete. **ACI Materials Journal**, v. 89, n. 3, p. 291–295, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.14359/2593>

SIKORA, P.; CHUNG, S. Y.; LIARD, M.; LOOTENS, D.; DORN, T.; KAMM, P. H.; STEPHAN, D.; ABD ELRAHMAN, M. The effects of nanosilica on the fresh and hardened properties of 3D printable mortars. **Construction and Building Materials**, v. 281, p. 122574, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122574>

SILVA, A. A. P. Microconcretos de alta resistência contendo polímero superabsorvente e metacaulim. 2022. 161 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil). Universidade de Brasília, 2022.

SILVA, E. F. **Variações dimensionais em concretos de alto desempenho contendo aditivo redutor de retração**. 2007. 332 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

SILVA JÚNIOR, P. F. **Estudo da estabilidade dimensional de concretos de alta resistência com adição de polímero superabsorvente e nanopartículas de sílica**. 2017. 345 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2017.

SILVESTRO, L.; DOS SANTOS LIMA, G. T.; RUVIARO, A. S.; DE MATOS, P. R.; MEZALIRA, D. Z.; GLEIZE, P. J. P. Evaluation of different organosilanes on multi-walled carbon nanotubes functionalization for application in cementitious composites. **Journal of Building Engineering**, v. 51, p. 104292, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.job.2022.104292>

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHAH, S. P.; MISHRA, G.; SHARMA, U. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part II. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 943–949, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.084>

SINGH, L. P.; GOEL, A.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHARMA, U.; MISHRA, G. Hydration Studies of Cementitious Material using Silica Nanoparticles. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 13, n. 7, p. 345–354, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3151/jact.13.345>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.052>

SINGH, P.; SRIVASTAVA, S.; SINGH, S. K. Nanosilica: Recent Progress in Synthesis, Functionalization, Biocompatibility, and Biomedical Applications. review-article. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 5, n. 10, p. 4882–4898, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00464>

SOUSA, I. P. S. **Obtenção de nanossílica funcionalizada visando o uso como aditivo em misturas cimentícias**. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.

SOUSA, M. I. C.; RÊGO, J. H. da S. Effect of nanosilica/metakaolin ratio on the calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H) formed in ternary cement pastes. **Journal of Building Engineering**, v. 38, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102226>

STATKAUSKAS, M.; GRINYS, A. Investigation of Concrete Shrinkage Reducing Additives. **Construction and Building Materials**, v. 307, n. 8, p. 1–15, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124865>

SUAREZ, M. L. G. **Polímeros superabsorventes (PSA) como agente de cura interna para prevenir fissuração em concretos de alta resistência**. 2015. 75 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2015.

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**, v. 140, p. 282–292, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.075>

TAZAWA, E.; MIYAZAWA, S. Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, n. 2, p. 281–287, 1995.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

THOMAS, J. J.; BIERNACKI, J. J.; BULLARD, J. W.; BISHNOI, S.; DOLADO, J. S.; SCHERER, G. W.; LUTTGE, A. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and

microstructure development. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1257–1278, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.10.004>

THOMÉ, A. G.; SCHROETER, F.; BOTTKE, P.; WITTAYAKUN, J.; ROESSNER, F. Facile determination of the degree of modification of ordered mesoporous silica by liquid phase NMR. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 274, p. 342–346, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.034>

TOURANI, N.; ARENA, P.; SAGOE-CRENTSIL, K.; DUAN, W. Loading-rate-dependent effects of colloidal nanosilica on the mechanical properties of cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 131, p. 104583, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104583>

VASCONCELLOS, J. S. **Microestrutura de pastas de cimento Portland com a incorporação de nanossílica funcionalizada com grupos amina**. 2021. 248 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2021.

VASCONCELLOS, J. S.; FRAGA, Y. S. B.; RÊGO, J. H. da S.; SARTORATTO, P. P. C.; ROJAS, M. F. Hydration, mechanical performance and porosity of Portland cement pastes with functionalized nanosilica with APTES. **Developments in the Built Environment**, v. 14, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100157>

VASCONCELLOS, J. S.; MARTINS, G. L. O.; DE ALMEIDA RIBEIRO OLIVEIRA, G.; LIÃO, L. M.; DA SILVA RÊGO, J. H.; SARTORATTO, P. P. C. Effect of amine functionalized nanosilica on the cement hydration and on the physical-mechanical properties of Portland cement pastes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 8, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04940-5>

XU, J.; LI, Y.; LU, L.; CHENG, X.; LI, L. Strength and durability of marine cement-based mortar modified by colloidal nano-silica with epoxy silane for low CO<sub>2</sub> emission. **Journal of Cleaner Production**, v. 382, p. 135281, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135281>

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, n. 9, p. 1–10, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en14092423>

ZHAN, P.; HE, Z. Application of shrinkage reducing admixture in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 676–690, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.209>

ZHANG, Z.; LI, Z.; HE, J.; SHI, X. High-strength engineered cementitious composites with nanosilica incorporated: Mechanical performance and autogenous self-healing behavior. **Cement and Concrete Composites**, v. 135, p. 104837, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104837>