

**MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM
NANOSSÍLICA COLOIDAL E ADIÇÕES MINERAIS ALTAMENTE
REATIVAS**

DANIEL DA SILVA ANDRADE

Tese de Doutorado

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

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

**MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM
NANOSSÍLICA COLOIDAL E ADIÇÕES MINERAIS ALTAMENTE
REATIVAS**

DANIEL DA SILVA ANDRADE

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO

COORIENTADOR: Prof. Dr. PAULO CESAR DE MORAIS

DOUTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

PUBLICAÇÃO: 0004A/17

BRASÍLIA/DF, SETEMBRO DE 2017

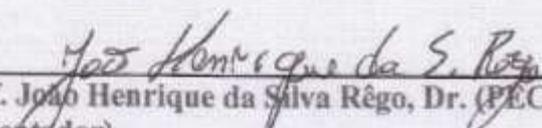
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND
COM NANOSSÍLICA COLOIDAL E ADIÇÕES MINERAIS
ALTAMENTE REATIVAS

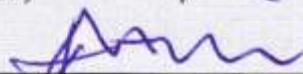
DANIEL DA SILVA ANDRADE

TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ESTRUTURAS
E CONSTRUÇÃO CIVIL.

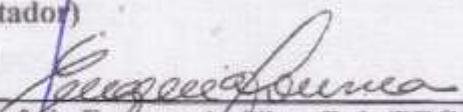
APROVADO POR:



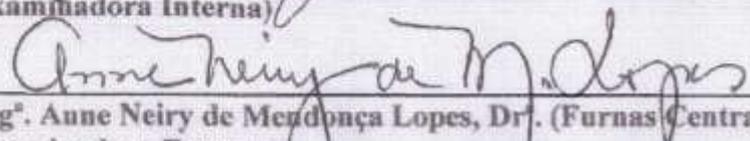
Prof. João Henrique da Silva Rêgo, Dr. (PECC-UnB)
(Orientador)



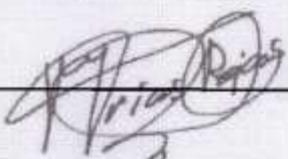
Prof. Paulo Cesar de Moraes, Dr. (Instituto de Física-UnB)
(Coorientador)



Prof. Eugênia Fonseca da Silva, Dr.^a. (PECC-UnB)
(Examinadora Interna)



Eng.^a. Anne Neiry de Mendonça Lopes, Dr.^a. (Furnas Centrais Elétricas S.A.)
(Examinadora Externa)



Moisés Frías Rojas, Dr. (IETec - Espanha)
(Examinador Externo)

Brasília/DF, setembro de 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

ANDRADE, DANIEL DA SILVA

Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas.

[Distrito Federal] 2017

319p, (ENC/FT/UnB, Doutor, Estruturas e Construção Civil, 2017).

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

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Nanossílica, pozolana

2. Cimento Portland

3. Adições minerais

4. Pasta de cimento

I. ENC/FT/UnB

II. Título (Doutor)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

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

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Daniel da Silva Andrade

TÍTULO: Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas

GRAU: Doutor

ANO: 2017

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 Tese de Doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Daniel da Silva Andrade
ds.andrade@hotmail.com

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Sebastião e Elza, que iluminaram o caminho da minha vida, à minha amada esposa Yone Maria pelo seu fundamental apoio e às minhas filhas Cecília e Helena.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo, orientador desta Tese, por todo empenho, sabedoria, compreensão e pelas ricas orientações. Gostaria de ratificar a sua competência, participação com discussões, correções, revisões, sugestões que fizeram com que concluíssemos este trabalho.

Ao Meu coorientador Prof. Dr. Paulo Cezar de Moraes, por todas as suas contribuições

Aos Professores membros da banca por aceitarem participar da avaliação deste trabalho, proporcionando discussões e sugestões que servirão para crescimento, aprendizado e incentivo à pesquisa.

A todos os meus professores do Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília que com intensa dedicação participam da minha formação científica.

Ao Laboratório de Ensaios de Materiais (LEM), por me permitir o desenvolvimento deste trabalho em suas instalações.

À Furnas Centrais Elétricas pelo apoio ao desenvolvimento de parte desta pesquisa em seus laboratórios. Especialmente à Engenheira Anne Neiry de Mendonça Lopes pelas contribuições e disponibilidade.

Ao Dr. Moisés Frías Rojas do Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja na Espanha por possibilitar a execução dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Ao Instituto de Geologia da Universidade de Brasília por possibilitar a realização dos ensaios de difração de raios-X.

Ao Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília por possibilitar a realização da análise química por fluorescência de raios-X.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília pela realização dos ensaio de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pela realização da análise termogravimétrica das pastas de cimento.

Ao Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Regional (CRTI) – Universidade Federal de Goiás pela realização de análises com microscopia eletrônica de varredura.

À Universidade Estadual de Goiás por possibilitar a realização do ensaio de

espectroscopia no infravermelho.

Ao Instituto de Pesquisa Tecnológicas – IPT, pela realização do ensaio de Chapelle modificado.

À Unievangélica Centro Universitário por permitir a utilização dos seus laboratórios para a realização de parte deste trabalho.

Aos colegas de turma pela alegre convivência e companheirismo.

A todos os meus familiares que sempre me deram força para buscar meus ideais e em especial, às minhas queridas e amadas Yone Maria, Cecília e Helena, esposa e filhas, pela compreensão e apoio em todos os momentos, sempre acreditando nos meus potenciais.

A todos os meus amigos que sempre estiveram presentes me aconselhando e incentivando com carinho e dedicação.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração dessa Tese de Doutorado.

E finalmente a Deus por sempre me iluminar e me guiar...

"A maior recompensa pelo nosso trabalho não é o que nos pagam por ele, mas aquilo em que ele nos transforma."

John Ruskin

RESUMO**MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM NANOSSÍLICA COLOIDAL E ADIÇÕES MINERAIS ALTAMENTE REATIVAS****Autor: Daniel da Silva Andrade****Orientador: Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo****Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil****Brasília, setembro de 2017**

Nos últimos anos, a disponibilidade de se obter industrialmente materiais nanoparticulados possibilitou grandes avanços na ciência e tecnologia de materiais. A nanossílica (nanopartículas de SiO_2) é um dos nanomateriais aplicados aos materiais cimentícios atualmente, apresentando comportamento específico devido ao tamanho de partícula muito reduzido. Entretanto, diante das lacunas existentes no meio científico sobre os efeitos causados pela nanossílica associada às adições minerais altamente reativas nas propriedades dos materiais cimentícios mais pesquisas precisam ser realizadas. Neste contexto, este trabalho trata da investigação experimental do efeito da adição de nanossílica, individualmente e em conjunto com adições minerais altamente reativas (sílica ativa, metacaulim e cinza da casca de arroz), em pastas de cimento Portland visando contribuir com o estudo da nanotecnologia aplicada aos materiais cimentícios. O programa experimental será dividido em 3 etapas: (1) Caracterização dos materiais; (2) Determinação do índice de desempenho de misturas binárias e ternárias, com cimento Portland, nanossílica coloidal e / ou adições minerais altamente reativas; (3) estudo da microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e / ou adições minerais altamente reativas. Para o estudo da microestrutura das pastas foram aplicadas as técnicas: difração de raios X, análise térmica (TG/DTA), microscopia eletrônica de varredura, calorimetria de condução, porosimetria por intrusão de mercúrio, ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia no infravermelho. Observa-se um efeito sinérgico nas misturas ternárias com incorporação de nanossílica e adições minerais altamente reativas, que apresentaram maior resistência à compressão e porosidade mais refinada do que as misturas binárias com nanossílica ou adições minerais altamente reativas isoladamente. Os resultados mostram o potencial das misturas ternárias de cimento Portland, adições minerais altamente reativas e nanossílica para a produção de concretos de alta resistência.

Palavras-chave: Nanossílica, pozolana, cimento Portland, adições minerais, pasta de cimento.

ABSTRACT**MICROSTRUCTURE OF PORTLAND CEMENT PASTES WITH COLLOIDAL NANOSYLICS AND HIGHLY REACTIVE MINERAL ADDITIONS****Author: Daniel da Silva Andrade****Supervisor: Dr. João Henrique da Silva Rêgo****Graduate Program in Structures and Civil Construction****Brasília, september 2017**

To cementitious materials today, presenting specific behavior due to the very small particle size. However, in view of the gaps in the scientific environment about the effects caused by nanosilica associated with highly reactive mineral additives in the properties of cementitious materials, further research must be carried out. In this context, this work deals with the experimental investigation of the effect of the addition of nanosilica, individually and together with highly reactive mineral additives (active silica, metakaolin and rice hull ash), in Portland cement pastes aiming to contribute to the study of nanotechnology applied to cementitious materials. The experimental program will be divided into 3 stages: (1) Characterization of materials; (2) Determination of the performance index of binary and ternary mixtures, with Portland cement, colloidal nanosilica and / or highly reactive mineral additions; (3) microstructure study of Portland cement pastes with colloidal nanosilica and / or highly reactive mineral additions. The techniques of X-ray diffraction, thermal analysis (TG / DTA), scanning electron microscopy, conduction calorimetry, mercury intrusion porosimetry, nuclear magnetic resonance (NMR) and infrared spectroscopy . A synergistic effect was observed in ternary mixtures with nanosilica incorporation and highly reactive mineral additions, which presented higher compressive strength and more refined porosity than binary mixtures with nanosilica or highly reactive mineral additions alone. The results show the potential of ternary Portland cement mixtures, highly reactive mineral additives and nanosilica for the production of high strength concrete.

Keywords: Nanosilica, pozzolana, Portland cement, mineral additives, cement paste.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA	1
1.2 MOTIVAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DA PESQUISA.....	3
1.3 OBJETIVOS.....	4
1.3.1 Objetivos gerais.....	4
1.3.2 Objetivos específicos.....	5
1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO	5
2 REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 NANOSSÍLICA	7
2.1.1 Processos de produção da nanossílica	8
2.1.2 Nanossílica coloidal.....	11
2.1.3 A utilização da nanossílica em materiais cimentícios	12
2.2 ADIÇÕES MINERAIS	28
2.2.1 Adições minerais altamente reativas	30
2.2.1.1 Sílica ativa	31
2.2.1.2 Metacaulim	37
2.2.1.3 Cinza da casca de arroz	44
2.2.2 Misturas ternárias com cimento Portland e adições minerais	52
2.3 CONTRIBUIÇÕES DESTA PESQUISA	60
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	61
3.1 FASE 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	64
3.1.1 Ensaios de caracterização dos materiais.....	67
3.1.1.1 Granulometria a laser.....	67
3.1.1.2 Superfície específica BET	68
3.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	68

3.1.1.4 Microscopia Eletrônica de transmissão	68
3.1.1.5 Análise química por fluorescência de raios X.....	69
3.1.1.6 Difração de raios X.....	70
3.1.1.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	70
3.1.1.8 Teor de sílica amorfa	71
3.1.1.9 Ensaio de Chapelle modificado	71
3.2 FASE 2: ÍNDICE DE DESEMPENHO COM CIMENTO PORTLAND.....	72
3.2.1 Análise estatística dos resultados de resistência à compressão	78
3.3 FASE 3: AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA DAS PASTAS DE CIMENTO HIDRATADAS	81
3.3.1 Confecção das pastas	81
3.3.2.1 Resistência à compressão das pastas	85
3.3.2.2 Calorimetria isotérmica	85
3.3.2.3 Difração de raios X.....	89
3.3.2.4 Análise térmica (TG/DTA).....	91
3.3.2.5 Espectroscopia no infravermelho	94
3.3.2.6 Ressonância magnética (RMN).....	96
3.3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	101
3.3.2.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio	104
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS.....	108
4.1 FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	108
4.1.1 Caracterização dos cimentos CPII F-32 e CPI-40 por ensaios físicos e mecânicos	108
4.1.2 Granulometria a Laser	109
4.1.3 Superfície específica BET	110
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	111
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	114

4.1.6 Caracterização química por fluorescência de raios X	116
4.1.7 Difração de raios X.....	117
4.1.8 RMN ²⁹ Si das adições minerais altamente reativas e nanossílica coloidal... 120	
4.1.9 Teor de sílica amorfa	122
4.1.10 Avaliação da atividade pozolânica pelo ensaio de Chapelle modificado... 123	
4.1.11 Considerações gerais sobre a caracterização dos materiais.....	124
4.2 ÍNDICE DE DESEMPENHO	126
4.2.1 Argamassas no estado fresco.....	126
4.2.2 Argamassas no estado endurecido	129
4.2.2.1 Índice de desempenho da nanossílica com cimento Portland.....	132
4.2.2.2 Índice de desempenho de misturas ternárias: cimento Portland, sílica ativa e nanossílica coloidal	134
4.2.2.3 Índice de desempenho de misturas ternárias: cimento Portland, Metacaulim e nanossílica coloidal	136
4.2.2.4 Índice desempenho de misturas ternárias: cimento Portland, cinza de casca de arroz e nanossílica coloidal.....	137
4.2.2.5 Índice desempenho de misturas ternárias: misturas com cimento Portland, adições minerais altamente reativas e elevados teores de nanossílica coloidal....	139
4.2.2.6 Análise estatística dos resultados de resistência à compressão das argamassas	142
4.2.2.7 Índice desempenho à tração.....	145
4.2.3 Misturas escolhidas para determinação da dosagem das pastas de cimento Portland com adições minerais altamente reativas e nanossílica coloidal.....	146
4.2.4 Considerações gerais sobre o índice de desempenho com cimento Portland	150
4.3 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS PASTAS.....	151
4.3.1 Calorimetria isotérmica	152
4.3.2 Resultados de Difração de Raios X	158
4.3.3 Análise termogravimétrica	175

4.3.4 Espectroscopia no infravermelho	198
4.3.5 Ressonância Magnética Nuclear.....	204
4.3.5.1 RMN ²⁹ Si das pastas com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas.....	204
4.3.5.2 RMN ²⁷ Al das pastas com metacaulim com e sem nanossílica coloidal ...	208
4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura	209
3.3.7 Porosimetria por intrusão de mercúrio	219
4.3.8 Índice de desempenho das pastas	227
4.3.8.1 Análise estatística dos resultados de resistência à compressão das pastas	233
4.3.9 Considerações gerais sobre a microestrutura das pastas	235
5 CONCLUSÕES	238
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	238
5.2 ÍNDICE DE DESEMPENHO COM CIMENTO PORTLAND.....	238
5.3 MICROESTRUTURA DAS PASTAS.....	239
5.4 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	241
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	242
APÊNDICES	263

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Abordagens Top Down e Bottom Up empregadas na obtenção de nanomateriais (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010).....	8
Figura 2. 2 - Nanopartículas de SiO ₂ obtidas mediante síntese química usando silicato de sódio sintetizado pela lixiviação ácida com ácido fosfórico (ZULKIFLI et al., 2012).....	11
Figura 2. 3 - Aglomerado de partículas com a intra/inter porosidade (YANG et al, 2008).12	
Figura 2. 4 - Representação esquemática dos efeitos da adição de nanossílica em concretos e argamassas (BIANCHI, 2014).....	13
Figura 2. 5 - Hidratação do cimento puro (A) e com adição de nanopartículas (B) em diferentes momentos após a mistura (1-3) (LAND; STEPHAN, 2015).....	14
Figura 2. 6 - Resistência à compressão de pastas de cimento com 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação diferentes teores de nanossílica (1 a 5%) (SINGH et al., 2016).	15
Figura 2. 7 – Porcentagem de géis de C-S-H primário e secundário em amostras com 7 e 28 dias de cura (ALONSO-DOMÍNGUES, 2017).....	17
Figura 2. 8 – Curvas de TG de pastas de cimento com nanossílica e óxido de grafeno	18
Figura 2. 9 - Micrografias de argamassas de cal sem nanossílica (a) e com nanossílica (b) (NUNES et al., 2016).	18
Figura 2. 10 - Relação Ca/Si do C-S-H formado pela hidratação do C ₃ S puro e com a incorporação de nanossílica (SINGH et al, 2015).	19
Figura 2. 11 - Distribuição do tamanho de poros para os de concreto com nanossílica (KHALOO et al., 2016).....	20
Figura 2. 12 - Curvas de calor para a hidratação do C ₃ S puro e com a incorporação de 10% de nanossílica: a) fluxo de calor liberado misturadas e b) calor acumulado (DEL BOSQUE et al., 2015).....	21
Figura 2. 13 – Espectros de DRX de pastas de cimento hidratadas com incorporação de 0%, 3% e 5% de nanossílica (NS) e 5% de sílica ativa (SF) aos 28 dias (NILI e EHSANI, 2015).	21
Figura 2. 14 – Espectros de IR de pastas de cimento com sílica ativa ou nanossílica (BIRICIKA e SARIERB, 2014).....	23
Figura 2. 15 - Curva da área de espalhamento em relação ao tempo de medida para pastas com incorporação de sílica ativa e sílica de casca de arroz (CASTRO, 2012).	32

Figura 2. 16 - Resistência à compressão de argamassas com incorporação de sílica ativa (KANNING, 2013).....	33
Figura 2. 17 - Resistência à compressão das argamassas estudadas por Mardani-Aghabaglou et al. (2014).....	34
Figura 2. 18 – Difratoformas de raio X de pastas de cimento com sílica ativa (GARCIA, et al., 2017).....	35
Figura 2. 19 - Curvas de calorimetria de pastas de cimento com sílica ativa e cinza de casca de arroz (GUYEN, et al., 2010).....	35
Figura 2. 20 – Porosimetria por intrusão de mercúrio de pastas de cimento com sílica ativa (BAIJA et al., 2016).	36
Figura 2. 21 – Espectros de RMN ²⁹ Si do cimento branco anidro com 10% de sílica ativa pastas de cimento branco com 10% sílica ativa aos 3, 7, 14 e 28 dias de hidratação (MULLER et al., 2015).....	37
Figura 2. 22 - Difração de raios X do metacaulim anidro (MEDINA, 2011).	39
Figura 2. 23 - Evolução da resistência dos concretos com adições minerais ao longo do tempo (ANDRADE et al., 2010).	40
Figura 2. 24 – Porosimetria por intrusão de mercúrio em pasta de cimento com metacaulim (DUANA et al., 2013).	41
Figura 2. 25 – DRX de pastas de cimento com 10% de metacaulim ao longo da hidratação (EL-GAMAL et al., 2017).....	42
Figura 2. 26 – Espectro de IR de pasta de cimento com metacaulim (ABDOLLAHNEJADA et al., 2014).....	43
Figura 2. 27 - Espectros de RMN (²⁹ Si) de pastas de cimento com 100% de cimento puro (a), 10% de metacaulim (b) e com 30% de metacaulim (c), com 1, 7, 28 e 90 dias de hidratação (BRYKOV et al., 2015).	44
Figura 2. 28 - Difratoforma de raios X da cinza da casca de arroz amorfa (REGO et al., 2014).....	46
Figura 2. 29 – Resistência à compressão do concreto com cinza de casca de arroz	48
Figura 2. 30 - Efeito da adição de CCA no ensaio de absorção de água por capilaridade ..	49
Figura 2. 31 - Microscopia eletrônica de varredura da CCA (SOUZA, 2011).....	50
Figura 2. 32 - Estrutura da superfície e morfologia da CCA amorfa após 5 h de moagem: (a) partícula de CCA com ampliação de 2.000 vezes, mostrando macroporos; (b) partícula de	

CCA com ampliação de 20.000 vezes, mostrando poros intersticiais dentro de macroporos (RÊGO et al.).....	50
Figura 2. 33 – Porograma obtido com a porosimetria por intrusão de mercúrio de concretos de alta resistência com cinza de casca de arroz e sílica ativa (TUAN et al., 2011).	51
Figura 2. 34 – DRX de pastas de cimento com 15% de CCA aos: (a) 7 dias (b) 14 dias (c) 28 dias (d) 60 dias (CHIK et al., 2011).	51
Figura 2. 35 - Espectros de pasta de cimento com 20% de CCA: (a) 1 hora, (b) 1 dia, (c) 1 semana e (d) 4 semanas (SIVAKUMAR, 2009).	52
Figura 2. 36 - Microscopia eletrônica de varredura em argamassa com nanossílica e sílica ativa com 28 dias de hidratação (GARG ET AL., 2016).	55
Figura 2. 37 - Resistência à compressão em diferentes idades de concretos com nanossílica (a) 0% de sílica ativa e (b) 10% de sílica ativa (GESOGLU, 2016).	56
Figura 2. 38 - Resistência à compressão de pastas cimento com sílica ativa, cinza volante e nanossílica com 1, 3 e 7 dias de cura (CHEN, et al., 2016).	57
Figura 2. 39 – Resistência à compressão em concretos com nanossílica estabilizada e de sílica ativa (ABREU et al., 2017).	58
Figura 2. 40 – Resistência de misturas cimentícias com nanossílica, com 28 dias de cura úmida (a) e cura quente (b) (LI et al., 2015).....	59
Figura 2. 41 – Micrografias de misturas cimentícias: a) sem nanossílica e b) com 1% de nanossílica (LI et al., 2015).	59
Figura 3. 1 - Organograma com o programa experimental.	63
Figura 3. 2 - Organograma com a fase 1 do programa experimental.	65
Figura 3. 3 - Granulômetro a laser a ser utilizado na pesquisa.....	67
Figura 3. 4 - Microscópio eletrônico utilizada para a microscopia eletrônica de transmissão.	69
Figura 3. 5 - Espectrômetro de raios-X utilizado na pesquisa.....	70
Figura 3. 6 - a) Corpos de prova após a moldagem; b) e após serem desmoldados, pesados.	77
Figura 3. 7 - a) retificação de corpo de prova; b) e ensaio de resistência à compressão.	77
Figura 3. 8 - Organograma com a Fase 2 do programa experimental.	80
Figura 3. 9 - Procedimentos de mistura e moldagem das pastas: a) detalhe do misturados planetário; b) espalhamento da mesa de consistência; c) moldagem dos corpos de prova.	83

Figura 3. 10 - Preparação das amostras para os ensaios microestruturais: a) cura por mersão; b) rompimento de corpo de prova à compressão; (c) fratura e seleção de prisma central; d) imersão em acetona; e) secagem em estufa; f) embalagem com sílica gel e cal sodada.	84
Figura 3. 11 - Calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR: a) principais componentes (TA INSTRUMENTS, 2011) e b) vista geral.	86
Figura 3. 12 - Preparação das amostras para o ensaio de calorimetria isotérmica: a) coleta de água e aditivo com seringa; b) pesagem do conjunto: ampola, seringas e misturador; c) colocação do cimento CPI na ampola; d) ampola, seringas e misturador antes da colocação no calorímetro; e) colocação do conjunto no canal do calorímetro e f) início do ensaio. ...	88
Figura 3. 13 - Difração de raios X por retículo cristalino segundo a Lei de Bragg (SOUZA SANTOS, 1989).	90
Figura 3. 14 - a) Preparação da lâmina com a amostra em pó; b) realização do ensaio de difração de raio X.	91
Figura 3. 15 - Equipamento utilizado na análise térmica.	93
Figura 3. 16 - Preparação das amostras para o ensaio de espectroscopia no infravermelho: a) vista geral do espectrômetro de IR; b) mistura da amostra de pasta com KBr; c) colocação da amostra no aparato para confecção da pastilha; d) pastilha de KBr com pasta de cimento; e) prensa manual; f) colocação da pastilha no espectrômetro.	96
Figura 3. 17 - Representação esquemática dos tipos de conectividades entre tetraedros SiO ₄	98
Figura 3. 18 - Representação esquemática de uma cadeia de silicatos no gel de C-S-H	99
Figura 3. 19 - Áreas referentes aos distintos sinais Q _n no espectro de ressonância magnética do núcleo de ²⁹ Si (CORDEIRO 2006).....	100
Figura 3. 20 - Equipamento utilizado para o ensaio de RMN.	101
Figura 3. 21 - Procedimento de preparação da amostra para ensaio de MEV: a) vista geral do MEV; b) metalização das amostras c) amostras metalizadas; d) início do ensaio.	103
Figura 3. 22 - Descrição esquemática da estrutura porosa da pasta de cimento Portland hidratada de acordo com o modelo proposto por POWERS (1958).	104
Figura 3. 23 - Organograma com a Fase 3 do programa experimental.	107
Figura 4. 1 -- Distribuição granulométrica das adições minerais altamente reativas.	109
Figura 4. 2 - Micrografias mostrando aglomerações de partículas sílica ativa obtidas com a microscopia eletrônica de varredura.	112

Figura 4. 3 - Micrografias mostrando aglomerações de partículas de metacaulim obtidas com a microscopia eletrônica de varredura.	113
Figura 4. 4 - Micrografias da cinza da casca de arroz obtidas com a microscopia eletrônica de varredura.	114
Figura 4. 5 - Micrografias da nanossílica obtidas com a microscopia eletrônica de transmissão.	115
Figura 4. 6 - Resultado do ensaio de microscopia eletrônica de transmissão com micro análise de raios X na nanossílica coloidal utilizada nesta pesquisa.	116
Figura 4. 7 - Difratoograma de raios X da Sílica Ativa.	118
Figura 4. 8 - Difratoograma de raios X do Metacaulim.	119
Figura 4. 9 - Difratoograma de raio X da cinza de casca de arroz.	120
Figura 4. 10 - Difratoograma de raio-X da nanossílica coloidal.	120
Figura 4. 11 - Espectros de RMN (^{29}Si) das adições minerais altamente reativas (sílica ativa metacaulim e cinza de casca de arroz) e nanossílica coloidal.	121
Figura 4. 12 - Resultados de sílica amorfa livre e Teor de SiO_2 das amostras de nanossílica e adições inerais altamente reativas.	123
Figura 4. 13 - Ensaio na mesa de consistência.	126
Figura 4. 14 - Índice de Desempenho da nanossílica coloidal com cimento Portland.	133
Figura 4. 15 - Índice de desempenho de misturas ternárias: cimento Portland, sílica ativa e nanossílica coloidal.	135
Figura 4. 16 - Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com metacaulim e nanossílica coloidal.	137
Figura 4. 17 - Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com cinza de casca de arroz e nanossílica coloidal.	138
Figura 4. 18 - Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com sílica ativa e nanossílica coloidal.	140
Figura 4. 19 - Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com metacaulim e nanossílica coloidal.	141
Figura 4. 20 - Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com cinza de casca de arroz e nanossílica coloidal.	142
Figura 4. 21 - Índice de desempenho à tração de misturas com adições minerais altamente reativas e nanossílica.	146

Figura 4. 22 - Índice de desempenho com cimento Portland das misturas escolhidas para a determinação da dosagem das pastas com 1 dia de hidratação.	148
Figura 4. 23 - Índice de desempenho com cimento Portland das misturas escolhidas para a determinação da dosagem das pastas aos 7 dias.....	149
Figura 4. 24 - Índice de desempenho com cimento Portland das misturas escolhidas para a determinação da dosagem das pastas aos 28 dias.....	149
Figura 4. 25 - Curvas calorimétricas das pastas em função do tempo: a) fluxo de calor liberado e b) calor acumulado.	152
Figura 4. 26 - Esquema da liberação de calor durante as reações de hidratação do cimento em função do tempo: (a) curva do fluxo de calor dividida em estágios, (b) o significado de cada pico ou patamar.	153
Figura 4. 27 - Curvas calorimétricas das pastas até 0,5 h de hidratação: a) fluxo de calor liberado e b) calor acumulado.	154
Figura 4. 28 - Curva de fluxo de calor das pastas entre 1,0h e 24 h de hidratação.	156
Figura 4. 29 - Difratomogramas de Raios-X das pastas com 3 dias de hidratação.	159
Figura 4. 30 - Detalhe do pico da etringita.	161
Figura 4. 31 - Detalhe do pico da Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).	162
Figura 4. 32 - Detalhe dos picos do Periclásio.	162
Figura 4. 33 - Detalhe dos picos do Quartzo presente no metacaulim.	163
Figura 4. 34 - Detalhe do pico do $\text{Ca}(\text{OH})_2$	164
Figura 4. 35 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.	165
Figura 4. 36 – Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.....	166
Figura 4. 37 - Difratomogramas de raios-X da pasta de referência (100% de cimento CPI) para as idades, de baixo para cima, de 3, 7, 28 e 91 dias	168
Figura 4. 38 - Detalhe dos picos das fases silicatos.....	169
Figura 4. 39 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.	169
Figura 4. 40 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.	170
Figura 4. 41 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.	171
Figura 4. 42 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.	171
Figura 4. 43 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.	172
Figura 4. 44 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.	173
Figura 4. 45 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.	173
Figura 4. 46 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.	174

Figura 4. 47 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.	175
Figura 4. 48 - Análise termogravimétrica da pasta Referência com 3 dias de hidratação. 175	175
Figura 4. 49 - Análise termogravimétrica da pasta NS 3% com 3 dias de hidratação.	176
Figura 4. 50 - Análise termogravimétrica da pasta SA 10% com 3 dias de hidratação. ...	176
Figura 4. 51 - Análise termogravimétrica da pasta SA10%-NS3% com 3 dias de hidratação.	177
Figura 4. 52 - Análise termogravimétrica da pasta MC10% com 3 dias de hidratação. ...	177
Figura 4. 53 - Análise termogravimétrica da pasta MC10%-NS3% com 3 dias de hidratação.	178
Figura 4. 54 - Análise termogravimétrica da pasta MC15% com 3 dias de hidratação. ...	178
Figura 4. 55 - Análise termogravimétrica da pasta MC15%-NS3% com 3 dias de hidratação.	179
Figura 4. 56 - Análise termogravimétrica da pasta CCA10% com 3 dias de hidratação. .	179
Figura 4. 57 - Análise termogravimétrica da pasta CCA10%-NS3% com 3 dias de hidratação.	180
Figura 4. 58 - Conteúdo de hidróxido de cálcio, em porcentagem, das pastas com 3 dias de hidratação.....	182
Figura 4. 59 - Conteúdo de hidróxido de cálcio das pastas com 7 dias de hidratação.	184
Figura 4. 60 - Conteúdo de hidróxido de cálcio das pastas com 28 dias de hidratação. ...	185
Figura 4. 61 - Conteúdo de hidróxido de cálcio das pastas com 91 dias de hidratação. ...	186
Figura 4. 62 - I. CH das pastas ao longo da hidratação.	192
Figura 4. 63 – Porcentagem do gel de C-S-H primário e secundário em amostras com 3 dias de hidratação.....	196
Figura 4. 64 – Porcentagem do gel de C-S-H primário e secundário em amostras com 7 dias de hidratação.....	196
Figura 4. 65 – Porcentagem do gel de C-S-H primário e secundário em amostras com 28 dias de hidratação.....	197
Figura 4. 66 – Porcentagem do gel de C-S-H primário e secundário em amostras com 91 dias de hidratação.....	197
Figura 4. 67 - Espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, SA10% e SA10%-NS3%.....	199
Figura 4. 68 - Espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, MC10% e MC10%-NS3%.....	200

Figura 4. 69 - Espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, MC15% e MC15%-NS3%.....	201
Figura 4. 70 - Espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, CCA10% e CC10%-NS3%.....	202
Figura 4. 71 - Espectros de infravermelho das amostras Referência, SA10%, MC10%, MC15% e CCA10%.....	203
Figura 4. 72 - Espectros de infravermelho das amostras NS3%, SA10%-NS3%, MC10%-NS3%, MC15%-NS3% e CCA10%-NS3%.....	204
Figura 4. 73 - Espectros de RMN (^{29}Si): a) pastas com sílica ativa; b) pastas com 10% de metacaulim; c) pastas com 15% de metacaulim; d) pastas com cinza de casca de arroz..	206
Figura 4. 74 - Espectros de RMN (^{29}Si): a) pastas com adições minerais altamente reativas; b) pastas com adições minerais altamente reativas e nanossílica coloidal.....	207
Figura 4. 75 - Espectros de RMN (^{27}Al) das pastas MC10%, MC10%-NS3%, MC15% e MC10%-NS3%.....	209
Figura 4. 76 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 100% de cimento CP I. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.....	210
Figura 4. 77 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 3% de nanossílica coloidal. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.....	211
Figura 4. 78 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 10% de sílica ativa. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.....	212
Figura 4. 79 - Aglomerado de sílica não reagida na pasta com 10% de sílica ativa.	212
Figura 4. 80 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.....	213
Figura 4. 81 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 10% de metacaulim. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.....	214
Figura 4. 82 - Microscopia eletrônica de varredura: pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.....	214
Figura 4. 83 - Microscopia eletrônica de varredura das pastas: a) Referência e b) MC10%-NS3%. É possível perceber a menor quantidade de hidróxido de cálcio na pasta MC10%-NS3%.....	215
Figura 4. 84 - Relação Al/Si média das pastas.....	217

Figura 4. 85 - Relação Al/Ca média das pastas.	219
Figura 4. 86 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, NS3%, SA10% e SA10%-NS3%.....	221
Figura 4. 87 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, NS3%, MC10% e MC10%-NS3%.....	222
Figura 4. 88 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, NS3%, MC15% e MC15%-NS3%.....	223
Figura 4. 89 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, NS3%, CCA10% e CCA10%-NS3%.....	224
Figura 4. 90 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, SA10%, MC10%, MC15% e CCA10%.....	225
Figura 4. 91 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, NS3%, SA10%-NS3%, MC10%-NS3%, MC15%-NS3% e CCA10%-NS3%.....	226
Figura 4. 92 - Índice de desempenho das pastas com 3 dias de hidratação.....	229
Figura 4. 93 - Índice de desempenho das pastas com 7 dias de hidratação.....	230
Figura 4. 95 - Índice de desempenho das pastas com 28 dias de hidratação.....	231
Figura 4. 95 - Índice de desempenho das pastas com 91 dias de hidratação.....	232
Figura 4. 96 - Índice de desempenho das pastas ao longo da hidratação.	233

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Resultados de RMN ²⁹ , o grau médio de conectividade (Dc) e o comprimento de cadeia (l) do C-S-H (MOON et al., 2016).	24
Tabela 2. 2 - Trabalhos experimentais com uso de nanossílica em pastas, argamassas ou concretos.....	25
Tabela 2. 3 - Classificação das adições minerais (MEHTA e MONTEIRO, 2014).....	29
Tabela 2. 4 – Conteúdo de hidróxido de cálcio de pastas de cimento com sílica ativa (BAIJA et al., 2016).....	36
Tabela 2. 5 - Exigências químicas estabelecidas pelas normas IS 1344 (1968), ASTM C 618 (1991) e NBR 12653 (2015) para pozolanas do tipo metacaulim.	38
Tabela 2. 6 - Quantidades de hidróxido de cálcio em amostras de pasta de cimento realizadas com ou sem metacaulim com as idades de 28 dias e 180 dias (MLINÁRIK e KOPECSKÓ, 2013).....	42
Tabela 2. 7 - Composição química da CCA (RÊGO, 2015).....	47
Tabela 2. 8 - Resistência característica à compressão dos concretos estudados por Hussain e Sastry (2014).	53
Tabela 3. 1 - Composições dos traços das argamassas para determinação do Índice de Desempenho com cimento Portland.	75
Tabela 3. 2 -Composições dos traços das argamassas para determinação do Índice de desempenho com cimento Portland de misturas com elevados teores de nanossílica.....	76
Tabela 3. 3 - Composição das pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas.	82
Tabela 3. 4 - Quantidade de material das pastas para o ensaio de calorimetria.	89
Tabela 3. 5 - Faixas de deslocamentos químicos (ppm) das unidades de silicatos (Qn) (CORDEIRO, 2006).	100
Tabela 4. 1 - Resultados dos ensaios de caracterização do cimento CPII F-32 e CPI-40 utilizados nesta pesquisa.....	108
Tabela 4. 2 - Resultados da granulometria a laser.....	110
Tabela 4. 3 - Resultados de superfície específica BET.	110
Tabela 4. 4 - Composição química das adições minerais altamente reativas, nanossílica coloidal e cimento Portland utilizados nesta.	116

Tabela 4. 5 - Resultados de sílica amorfa livre das amostras de nanossílica e adições inerai altamente reativas.	122
Tabela 4. 6 - Resultados do ensaio de Chapelle modificado nas adições minerais altamente reativas.....	124
Tabela 4. 7 – Quantidade de aditivo superplastificante das argamassas.	128
Tabela 4. 8 - Resultados de resistência à compressão e índice de desempenho.....	131
Tabela 4. 9 - Resultados de resistência à compressão e índice de desempenho das misturas produzidas com 5% e 10% de nanossílica coloidal.....	139
Tabela 4. 10 - Resultados da análise de variância para verificação das diferenças entre as médias de resistência à compressão obtidas com as diferentes argamassas.....	142
Tabela 4. 11 - Grupos de valores de resistência à compressão das argamassas, aos 28 dias de hidratação, pela comparação múltipla de médias através do teste de Duncan.	144
Tabela 4. 12 - Misturas escolhidas para a realização do ensaio de resistência à tração...	145
Tabela 4. 13 - Resistência à compressão e índice de desempenho das misturas escolhidas para determinação da dosagem das pastas.....	148
Tabela 4. 14 - Resultados do ensaio de calorimetria da indução isotérmica das pastas....	154
Tabela 4. 15 - Compostos identificados por DRX para as pastas estudadas com 3 dias de hidratação.....	160
Tabela 4. 16 - Características dos compostos identificados por DRX nas pastas com 3 dias de hidratação.....	160
Tabela 4. 17 - Resultados das análises de TG-DTA das pastas com 3 dias de hidratação.	182
Tabela 4. 18 - Resultados das análises de TG-DTA das pastas com 7 dias de hidratação.	183
Tabela 4. 19 - Resultados das análises de TG-DTA das pastas com 28 dias de hidratação.	185
Tabela 4. 20 - Resultados das análises de TG-DTA das pastas com 91 dias de hidratação.	186
Tabela 4. 21 - Valores de CH. T. e CH da pasta referência (com 100% de cimento CP I) para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.....	187
Tabela 4. 22 - Valores de CH. e T. CH da pasta 3% de nanossílica coloidal para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.	187
Tabela 4. 23 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 10% de sílica ativa para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.....	188

Tabela 4. 24 - Valores de CH. e T. CH da pasta 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal, para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.	188
Tabela 4. 25 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 10% de metacaulim para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.	189
Tabela 4. 26 - Valores de CH. e T. CH da pasta 10% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.	189
Tabela 4. 27 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 15% de metacaulim para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.	190
Tabela 4. 28 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.	190
Tabela 4. 29 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 10% de cinza de casca de arroz para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.	191
Tabela 4. 30 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 10% de cinza de casca de arroz e 3% de nanossílica coloidal para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.	191
Tabela 4. 31 - Porcentagem do gel de C-S-H primário (C-S-H _p), secundário (C-S-H _s) e total (C-S-H _t).....	195
Tabela 4. 32 - Grau de polimerização e áreas referentes aos sinais Qn.	207
Tabela 4. 33 - Relação C/S média, desvio padrão e coeficiente de variação das pastas. ..	210
Tabela 4. 34 - Relação Al/Si média, desvio padrão e coeficiente de variação das pastas.	216
Tabela 4. 35 - Relação Al/Ca média, desvio padrão e coeficiente de variação das pastas.	218
Tabela 4. 36 - Classificação do diâmetro médio dos poros em pastas de cimento hidratadas	220
Tabela 4. 37 - Resultados obtidos com a porosimetria por intrusão de mercúrio nas pastas com 91 dias de hidratação.	221
Tabela 4. 38 - Resistência à compressão e Índice de desempenho das pastas aos 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação, com relação água / aglomerante 0,35.	228
Tabela 4. 39 - Resultados da análise de variância para verificação das diferenças entre as médias de resistência à compressão obtidas com as diferentes pastas.	234
Tabela 4. 40 - Grupos de valores de resistência à compressão das pastas, aos 91 dias de hidratação, pela comparação múltipla de médias através do teste de Duncan.	235

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

A nanotecnologia é a ciência que estuda os materiais em escala nanométrica, possuindo tamanho entre 1 e 100 nm, atingindo o nível de moléculas e átomos. Esses materiais apresentam comportamento específico devido ao tamanho muito reduzido das partículas, além dos efeitos da área superficial muito elevada.

A aplicação da nanotecnologia na Engenharia Civil tem sido, até o momento, concentrada na melhoria de características de certos materiais de construção, incluindo concreto, tintas e vidros, conduzindo a produtos como janelas auto-limpantes, pintura de fachadas com maior durabilidade e capacidade antimicrobiana e concretos de alta resistência.

A nanotecnologia está mudando progressivamente a visão sobre a ciência dos materiais, em relação ao controle das suas propriedades e os desenvolvimentos recentes em nanociência têm causado impactos positivos sobre os materiais de construção. Alguns autores (SENFF, 2009; SANCHEZ e SOBOLEV, 2010; FERNANDEZ *et al*, 2013; HOU *et al*, 2013; MORAES, 2013; MEHTA e MONTEIRO, 2014) afirmam que a melhor compreensão dos materiais cimentícios do ponto de vista micro e nanoestrutural pode levar a uma nova geração de concretos, mais resistentes e duráveis, com melhor comportamento tensão-deformação e, provavelmente, com novas possibilidades de aplicações e propriedades inovadoras.

A incorporação de nanopartículas nos materiais proporciona alterações em sua microestrutura, influenciando nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e na durabilidade, refletindo no desempenho destes materiais. De acordo com Mehta e Monteiro (2014) a adição de micro e nanopartículas às misturas cimentícias têm resultado em estruturas mais densas (com menos poros). Este efeito é explicado não somente pela ocupação dos poros pelas partículas, mas também devido à nucleação de novos produtos de hidratação do cimento promovida pela presença de pequenas partículas. Entre as nanopartículas utilizadas em materiais cimentícios destacam-se os nanotubos de carbono, as nanopartículas de dióxido de titânio e a nanossílica.

As nanopartículas de sílica possuem reatividade superior quando comparadas às partículas de mesma composição química, porém de tamanho maior. Com isso, grãos em

escala nanométrica participam de forma mais efetiva das reações pozolânicas, características da hidratação do cimento, resultando em novos materiais com desempenho superior aos mesmos materiais sem a utilização de nanopartículas.

HOU *et al.* (2013), consideram que um dos passos muito importante no desenvolvimento do concreto durante as últimas décadas é a utilização de adições minerais. Em geral, a incorporação de adições minerais em concretos contribui de várias maneiras para melhorias na resistência, na impermeabilidade e na durabilidade do material. A redução de fissuras térmicas, devida ao baixo calor de hidratação das adições, também colabora com as propriedades do concreto no estado endurecido.

Nas últimas décadas, algumas adições minerais passaram a ser utilizadas com o objetivo de se obter concretos de alto desempenho. Esta aplicação, além do bom resultado relacionado à durabilidade, também proporcionou às estruturas elevados valores de resistência.

O excelente resultado na atividade pozolânica de alguns desses materiais, devido ao seu elevado teor de sílica no estado amorfo e a sua elevada finura, fez com que fossem denominados adições minerais altamente reativas. Atualmente, como principais pozolanas altamente reativas em uso no concreto ou em materiais cimentícios, têm-se a sílica ativa, o metacaulim e a cinza da casca de arroz com queima controlada.

As adições minerais altamente reativas, assim como as nanopartículas de sílica, promovem alterações químicas geradas pela reação pozolânica, que se desenvolve entre as partículas de SiO_2 não-cristalinas e o hidróxido de cálcio presente nas misturas cimentícias. Além disto, a ação física das partículas também é relevante, uma vez que sua elevada finura contribui com o refinamento dos poros dos materiais cimentícios, diminuindo a porosidade final e melhorando a coesão do material no estado fresco.

Cabe ressaltar também que a prática da utilização de adições minerais atende às exigências de diminuição do consumo de energia, uma vez que a fabricação do clínquer do cimento demanda grandes quantidades de energia, enquanto alguns materiais pozolânicos consistem em subprodutos de outros processos industriais.

Neste contexto, esta pesquisa trata de uma investigação da microestrutura de pastas de cimento Portland com incorporação de nanossílica coloidal, utilizada individualmente e em conjunto com adições minerais altamente reativas (sílica ativa, metacaulim e cinza da casca de arroz), visando contribuir com o estudo da nanotecnologia aplicada aos materiais

cimentícios, sendo de grande importância para a obtenção de concretos com elevada resistência e desempenho de forma geral.

1.2 MOTIVAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DA PESQUISA

Atualmente já se conhece os efeitos benéficos das adições minerais altamente reativas nas propriedades dos materiais de matriz cimentícia como argamassas, concretos e pastas de cimento, principalmente em termos de propriedades mecânicas e durabilidade.

Quanto à nanossílica, alguns autores afirmam que não existem muitos estudos sobre os seus efeitos nas propriedades destes materiais, existindo a necessidade de aprofundamento neste tema por meio de investigações que permitam conhecer melhor as influências exercidas pela nanossílica nos materiais de matriz cimentícia (SENEFF, 2009; SANCHEZ e SOBOLEV, 2010; CARNEIRO, 2012; FERNANDEZ *et al*, 2013; HOU *et al*, 2013; MORAES, 2013; AHARI *et al.*, 2015).

As condições de mistura, a formulação e o percentual de substituição da nanossílica e os seus respectivos efeitos nas propriedades das pastas de cimento Portland ainda são pouco estudados. Alguns autores ainda afirmam que pesquisas têm produzido resultados adversos entre os mais variados estudos encontrados na literatura. Estudos demonstram que apesar de ser evidente o potencial da nanossílica proporcionar aumento de resistência mecânica dos materiais cimentícios, não há ainda um consenso sobre o melhor percentual e em quais condições de mistura se pode obter o melhor desempenho para materiais de matriz cimentícia (SENEFF, 2009; SANCHEZ e SOBOLEV, 2010; CARNEIRO, 2012; KONG *et al*, 2013; MORAES, 2013; AHARI, ERDEM e RAMYAR, 2015).

Dentre os poucos trabalhos existentes atualmente, estes não se propõem a investigar a microestrutura e as propriedades mecânicas de misturas ternárias, com a utilização de cimento Portland, nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas, existindo lacunas no meio científico sobre os efeitos causados pela associação desses materiais nas misturas cimentícias.

No Brasil, até o momento, também foram observados poucos trabalhos sobre os efeitos da nanossílica nos materiais cimentícios, e dentre estes, poucos se propõem a estudar a microestrutura, a sua relação com as propriedades e as interações das variáveis de composição. Além disso, muitos desses estudos tratam de pastas ou argamassas com traços e condições diferentes das estudadas nessa investigação.

A compreensão da relação entre a microestrutura e as propriedades dos materiais cimentícios com nanossílica e adições minerais altamente reativas são fundamentais para a obtenção de concretos de elevada resistência. Desse modo, é essencial dar continuidade aos estudos existentes, visando um melhor entendimento dos aspectos relacionados com a microestrutura e as propriedades de materiais cimentícios com nanossílica e adições minerais altamente reativas.

Assim, o presente trabalho busca complementar as pesquisas já realizadas, dando ênfase à investigação da microestrutura e seus efeitos nas propriedades mecânicas de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal utilizada individualmente, e em conjunto com as adições minerais altamente reativas (sílica ativa, metacaulim e cinza de casca de arroz).

Este estudo é de grande relevância pois, embora já se conheça os efeitos benéficos das adições minerais altamente reativas nas propriedades dos materiais de matriz cimentícia como argamassas, concretos e pastas de cimento, principalmente em termos de propriedades mecânicas e durabilidade, existem poucos estudos sobre os efeitos da nanossílica coloidal nas propriedades destes materiais. Poucos estudos se propõem a avaliar a microestrutura de misturas ternárias, contendo cimento Portland, adições minerais altamente reativas e nanossílica coloidal, existindo a necessidade de se realizar mais pesquisas neste tema, por meio de investigações que permitam conhecer melhor as influências exercidas pela nanossílica e as adições minerais altamente reativas nos materiais de matriz cimentícia, visando a aplicação destes materiais em misturas cimentícias, principalmente em concretos de alto desempenho.

1.3 OBJETIVOS

Esta seção discute brevemente o escopo desta pesquisa, apresentando seus objetivos.

1.3.1 Objetivos gerais

O presente trabalho tem por objetivo geral avaliar a microestrutura de pastas de cimento Portland com a incorporação de nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas, visando compreender a atuação destes componentes no desenvolvimento da hidratação do cimento Portland e nas propriedades mecânicas dos materiais cimentícios.

1.3.2 Objetivos específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Desenvolver a caracterização de amostras de nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas, visando a sua utilização em misturas cimentícias;
- Avaliar a influência da substituição, em diferentes teores, de nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas nas propriedades mecânicas (compressão e tração) dos materiais cimentícios por meio do método descrito na NBR 5752 - Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (ABNT, 2014);
- Avaliar a microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas por meio das técnicas: difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia no infravermelho, calorimetria de condução, e porosimetria por intrusão de mercúrio;
- Comparar o comportamento da nanossílica coloidal utilizada individualmente ou em conjunto com diferentes adições minerais altamente reativas (sílica ativa, metacaulim e cinza de casca de arroz) nas propriedades mecânicas, microestrutura e na hidratação dos materiais cimentícios.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

O primeiro capítulo deste trabalho aborda uma introdução com a motivação e a importância do tema. Além disto são apresentados os objetivos e a estrutura do trabalho.

O segundo capítulo contém a revisão da literatura científica, abordando aspectos gerais relacionados à nanossílica, enfatizando a sua produção e os seus efeitos químicos e físicos nas propriedades e na microestrutura dos materiais cimentícios. Este capítulo também aborda uma pesquisa bibliográfica sobre as adições minerais altamente reativas com foco principal nos efeitos que estas propiciam aos materiais de matriz cimentícia, tanto em seu estado fresco, quanto em seu estado endurecido. Ainda neste capítulo, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre as misturas ternárias, com cimento Portland e adições minerais.

No terceiro capítulo é descrito o programa experimental a ser realizado, com a descrição do planejamento e da metodologia empregada para a caracterização dos materiais,

determinação do Índice de desempenho da nanossílica e das adições minerais altamente reativas com cimento Portland e a metodologia para avaliar a microestrutura de pastas de cimento com nanossílica e adições minerais altamente reativas.

No quarto capítulo, são apresentados os resultados experimentais obtidos por meio de tabelas e gráficos, realizando-se a análise dos dados obtidos. A apresentação dos resultados será feita obedecendo a mesma divisão do capítulo anterior, em que a primeira etapa aborda a caracterização dos materiais, a segunda aborda o índice de desempenho com cimento Portland e a terceira aborda a avaliação da microestruturas das pastas de cimento Portland.

O quinto capítulo contém as conclusões obtidas com base nos resultados experimentais obtidos, além de sugestões para trabalhos futuros relacionados com esta pesquisa.

Finalmente, apresentam-se as referências utilizadas para a realização deste trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 NANOSSÍLICA

O termo nanotecnologia vem de nanômetro, medida que equivale à bilionésima parte do metro. Também pode ser entendida como a manipulação da matéria em nível atômico, construindo moléculas com propriedades específicas. A nanotecnologia encontra aplicações em diversos setores industriais e de serviços, com aplicações em diversos produtos.

A nanotecnologia tem atraído grande interesse em diversos setores industriais e acadêmicos, devido aos benefícios e à diversificação que podem ser alcançados no desenvolvimento tecnológico e econômico. Nos últimos 20 anos, tornou-se possível não apenas a visualização, mas também a manipulação direta de átomos e moléculas. Com isso, a investigação e o desenvolvimento de aplicações de materiais na escala do nanômetro tornaram-se possíveis.

Nanossílica é um termo utilizado para designar as nanopartículas de SiO_2 . A sílica é o óxido de silício, cuja fórmula química é SiO_2 , e tem origem mineral, biogênica ou sintética. Na natureza, existe abundantemente na sua forma mais estável, o quartzo, constituinte principal de areias e rochas. Também é encontrada, em quantidades menores, em plantas como arroz, bambu e cevada, e em quantidades maiores, em terras diatomáceas.

De acordo com Gleize (2011), a nanossílica é considerada uma adição pozolânica altamente reativa que, em substituição ao cimento tem demonstrado uma melhoria na resistência dos materiais cimentícios e o aumento da resistência à penetração de água, o que influencia fortemente na durabilidade.

De acordo com Gesoglu et al. (2016) a nanotecnologia tem atraído um interesse considerável devido aos novos usos potenciais de partículas em escala nanométrica devido à elevada área superficial específica e alta pureza. As nanopartículas de SiO_2 têm sido estudadas por causa de seus grandes benefícios nos materiais cimentícios. A nanossílica além de preencher os vazios na microestrutura dos materiais de base cimento proporciona alta reatividade pozolânica devido a sua elevada área superficial específica. Estudos recentes revelaram que a adição de nanossílica proporciona muitas melhorias significativas nas propriedades mecânicas (BEHROOZ et al., 2015), durabilidade (LIU et al., 2014) e microestrutura (OLTULU; SAHIN, 2014) dos materiais cimentícios.

2.1.1 Processos de produção da nanossílica

De acordo com Sanchez e Sobolev (2010), duas abordagens principais podem ser empregadas na obtenção de nanomateriais:

a) *Top Down* (de cima para baixo) – este método refere-se à diminuição do material de sua forma volumosa para dimensões nanométricas por técnicas de litografia. Esse método, no entanto, tem encontrado limitações, sendo pouco utilizado. O *top-down* é considerado como método clássico que reúne processos como moagem com bolas ou rolos por via úmida, tratamentos térmicos, litografia, entre outros. Entretanto, esse método pode causar imperfeições na superfície da estrutura, além disso, os custos energéticos são elevados e a contaminação dos materiais pode ser alta. Este método mantém as propriedades originais do material e não há controle em nível atômico.

b) *Bottom Up* (de baixo para cima) – também conhecida por Nanotecnologia Molecular, esse método, abordado inicialmente por Richard Feynman refere-se à construção de dispositivos a partir de átomos ou moléculas ligados quimicamente. Nesse caso, as estruturas são vistas como versáteis para a obtenção de dispositivos nanométricos, por exemplo, a funcionalização de um substrato com moléculas de propriedades e funções específicas. Este método é uma grande promessa para o ramo da ciência dos materiais, eletrônica, medicina, saúde, energia, biotecnologia e tecnologia da informação.

A Figura 2.1 ilustra as abordagens *Top Down* e *Bottom Up* empregadas na obtenção de nanomateriais.

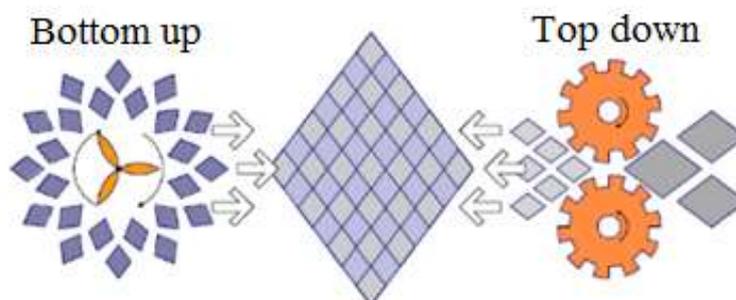


Figura 2. 1 - Abordagens Top Down e Bottom Up empregadas na obtenção de nanomateriais (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010).

As nanopartículas de SiO_2 podem ser obtidas por processos diversos e, dependendo desse processo e das condições de obtenção podem variar as propriedades da nanossílica como tamanho de partícula e reatividade, refletindo assim na sua eficiência.

O processo sol-gel é um dos processos de produção de nanomateriais do tipo *bottom-up* mais utilizados. Para a produção de nanossílica, este processo envolve a formação de uma suspensão coloidal (sol) e congelamento da mesma para formar uma rede em uma fase líquida contínua (gel). Neste processo, se altera o pH da mistura entre materiais que dão origem à sílica (como o Na_2SiO_2 e organometálicos como *trimethylethoxysilane* – TMOS – ou *tetraethoxysilane* – TEOS) com um solvente (ácido ou básico), precipitando o gel de sílica. Este gel é envelhecido, filtrado e tratado para produzir uma dispersão concentrada (QUERCIA e BROUWERS, 2010).

Outro processo de obtenção da nanossílica é o método da vaporização da sílica, onde a redução do quartzo é feita em um forno elétrico de arco, com temperaturas entre 1500 e 2000 °C, causando a vaporização da sílica, onde ela é recolhida, gerando um pó de partículas esféricas com diâmetro médio de 150 nm.

De acordo com Quercia e Browers (2010) a nanossílica também pode ser obtida por um método biológico, que consiste em alimentar minhocas vermelhas da Califórnia com casca de arroz, e o húmus gerado é processado, gerando nanopartículas de SiO_2 de forma esférica com tamanho entre 55 e 245 nm, sendo obtida com uma eficiência de 88% do processo.

O método da sílica olivina é um processo de produção de nanossílica por meio da combinação de olivina mineral e resíduos de ácido, tanto sulfúrico quanto clorídrico, formando uma sílica precipitada muito fina, com partículas entre 6 e 30 nm, mas aglomerada, que se torna mais barata do que a própria sílica ativa (QUERCIA e BROUWERS, 2010).

De acordo com Carneiro (2013) o método *Equisetum arvenses* é um método que consiste na obtenção de nanopartículas de SiO_2 a partir do *Equisetum arvenses*, planta herbácea perene conhecida popularmente por cavalinha, nativa em das regiões árticas do Hemisfério Norte. Este processo de produção da nanossílica baseia-se em diferentes combinações de ciclos de lixiviações ácidas seguidas por calcinações com temperaturas variando entre 500 e 600°C. Carneiro (2013) obteve nanopartículas de sílica a partir do *Equisetum arvenses*. As nanopartículas produzidas foram caracterizadas pelo ensaio de desorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência e difração de raios-X. O tratamento que apresentou melhores resultados foi o submetido a dois ciclos de

lixiviação ácida e temperatura de calcinação de 500°C, gerando amostras com área específica superficial de 330,63 m²/g, composto de 93,5% de silício e de natureza amorfa. Realizaram-se ciclos de lixiviações, utilizando cerca de 500 g da cavalinha (*Equisetum arvense*) lavada para cada 2000 mL de solução (água deionizada + HCl 2%) e este material permaneceu cerca de 2 horas em ebulição em autoclave vertical, com pressão de 1,5 kgf/cm e temperatura aproximada de 120°C. Foram testados dois tratamentos, que consistiram em submeter à amostragem a um ou dois ciclos de fervura. O material seco foi moído em moinho de bolas, durante 24 horas, tempo constante para todas as amostras a fim de obter amostras com granulometria menor que 2,5 mm. O volume do recipiente foi ocupado com cerca de 20% do vegetal e 50% com o meio de moagem, sendo que o vegetal cobriu ligeiramente as bolas. Os corpos moedores utilizados foram bolas de cerâmica, com diâmetros variáveis entre 10 e 20 mm. A próxima etapa consistiu em submeter o vegetal lixiviado e moído a calcinações, em diferentes temperaturas (tratamento térmico). O material foi separado em pequenas proporções, para proporcionar uma queima uniforme do material, durante 2 horas. As temperaturas definidas para calcinação foram 500, 550 e 600 °C.

As nanopartículas de sílica também podem ser obtidas a partir de vegetais capazes de acumular grandes quantidades de silício. Chakraverti *et. al* (1988) patenteou um processo para produzir partículas de sílica amorfa superfina, com mais de 92% sílica com 0,04-0,05 µm, a partir da casca de arroz.

Chandrasekhar *et al.* (2005) também produziram nanopartículas de sílica amorfa e com alta pureza (98,5%) a partir de um pré-tratamento da casca de arroz com HNO₃ e calcinação a 600°C. A lixiviação das cascas com ácidos acético e oxálico com diferentes concentrações, seguida de tratamento térmico, resultou em produtos com propriedades otimizadas, como pureza, reatividade, brilho, área de superfície e volume de poros.

Bansal *et al.* (2006) desenvolveram uma alternativa para a obtenção de nanopartículas de sílica a partir da casca de arroz. A sílica amorfa presente na casca foi biotransformada à temperatura ambiente (25°C) em partículas de 2-6 nm com formato semiesférico, usando um fungo filamentosos, denominado *Fusarium oxysporum*. Tal processo tem um potencial grande de aplicação, já que opera a 25°C, sem usar produtos químicos. O *Fusarium oxysporum* é um fungo fitopatogênico encontrado em solos, que vive saprofiticamente na matéria orgânica e em resíduos infectados.

Zulkifli *et al.* (2012) sintetizaram partículas de sílica com diâmetro variando entre 75-252 nm e formato esférico como observado na Figura 2.2, empregando como precursor o silicato de sódio obtido pela adição de ácido fosfórico na casca de arroz e etanol.

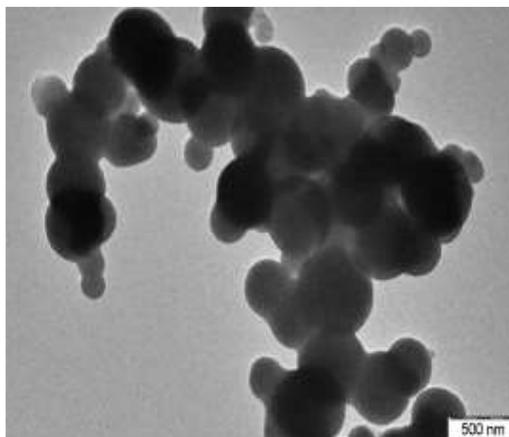


Figura 2. 2 - Nanopartículas de SiO₂ obtidas mediante síntese química usando silicato de sódio sintetizado pela lixiviação ácida com ácido fosfórico (ZULKIFLI *et al.*, 2012).

2.1.2 Nanossílica coloidal

A dispersão das nanopartículas na matriz de cimento é um fator importante. Esta dispersão é muito mais complexa do que simplesmente misturar-se o pó em um líquido utilizado. De acordo com Seekkuarachchia *et al.* (2008) as nanopartículas apresentam uma grande tendência de aglomeração entre si. A dispersão de nanopartículas é muitas vezes uma tarefa difícil e deve ser investigada a fim de promover uma melhor homogeneização das partículas dentro de uma matriz cimentícia. As dificuldades em dispersar partículas nanométricas podem ser justificadas pela alta energia de superfície das nanopartículas, a distância entre as partículas e sua configuração molecular.

De acordo com Khaloo (2016) a aplicação de grandes quantidades de nanopartículas de SiO₂ (mais de 5% de substituição de cimento) pode levar a efeitos prejudiciais nas propriedades mecânicas e de durabilidade dos materiais de base cimentícia. Isso pode ser atribuído à elevada área superficial específica das nanopartículas de SiO₂, aumentando a probabilidade de aglomeração e dificultando a dispersão das partículas nas matrizes à base de cimento.

De acordo com Yang et al. (2008) a aglomeração consiste na formação de um conjunto de partículas sólidas que se unem a partir da existência de forças atrativas entre si. As partículas podem aglomerar-se sob a influência de forças de Van Der Waals, reduzindo as suas superfícies livres. O efeito de aglomeração tende a inibir a coordenação espacial das partículas, resultando na diminuição da densidade de empacotamento conforme apresentado na Figura 2.3.

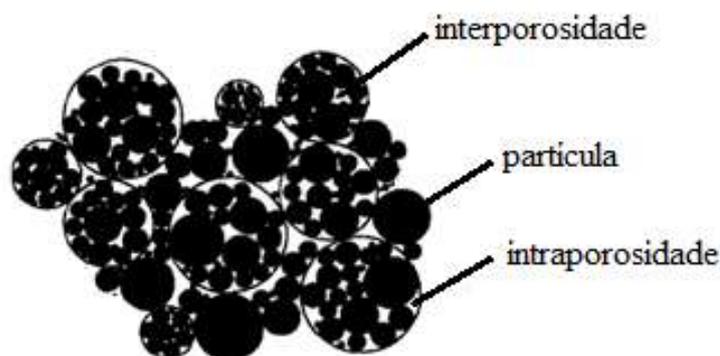


Figura 2.3 - Aglomerado de partículas com a intra/interporosidade (YANG et al, 2008).

De acordo com Bergna (2006) a utilização da nanossílica coloidal pode apresentar uma dispersão mais eficiente nos materiais cimentícios. A nanossílica coloidal é uma dispersão estável de sílica amorfa em escala nanométrica (geralmente entre 1 e 100 nm), não porosa de partículas normalmente esféricas. Uma dispersão estável de partículas coloidais nesse caso significa que as partículas sólidas não se aglomeram e não sofrem sedimentação a uma taxa significativa.

O tratamento superficial com Poly Diallyldimethylammonium Chloride (PDDA) é uma técnica bastante usada na dispersão de várias nanopartículas, dentre elas as de sílica. Esta técnica consiste no encapsulamento das nanopartículas de SiO_2 com camadas de PDDA, visando suprimir a auto agregação das nanopartículas de SiO_2 causada pela forte interação partícula-partícula (PENG et al., 2007).

2.1.3 A utilização da nanossílica em materiais cimentícios

A literatura reporta que ainda existem poucos trabalhos incorporando nanopartículas de SiO_2 em amostras de concretos e argamassas, com o objetivo de conseguir melhores propriedades físicas e mecânicas (SENGG, 2009; SANCHEZ e SOBOLEV, 2010;

CARNEIRO, 2012; FERNANDEZ *et al*, 2013; HOU *et al*, 2013; MORAES, 2013; AHARI, ERDEM e RAMYAR, 2015). Entretanto, os trabalhos existentes têm demonstrado que a utilização de nanopartículas de SiO_2 em concretos e argamassas melhora as suas propriedades mecânicas e diminui a sua porosidade .

Nunes *et al.* (2016) destacam alguns resultados positivos em misturas cimentícias contendo nanossílica como, por exemplo, redução dos poros capilares levando a menor absorção de água, a melhoria da zona de transição entre os agregados e aglomerante, incremento da resistência mecânica, principalmente em idades iniciais e resistência ao gelo. A Figura 2.4 mostra uma representação esquemática dos efeitos da adição de nanossílica em concretos e argamassas.

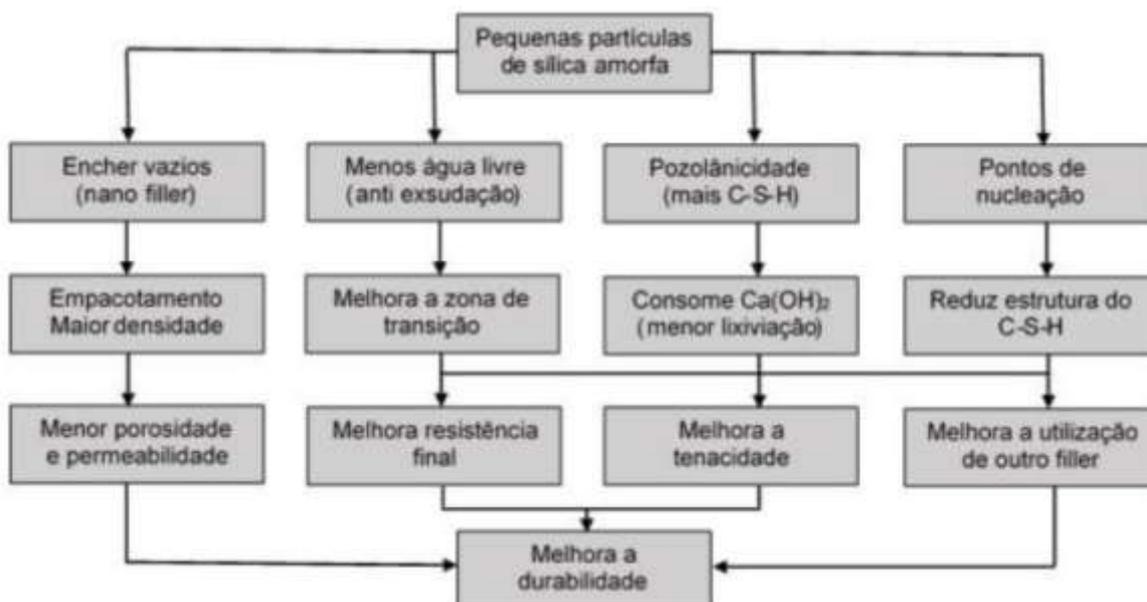


Figura 2. 4 - Representação esquemática dos efeitos da adição de nanossílica em concretos e argamassas (BIANCHI, 2014).

Land e Stephan (2015) descrevem a influência de nanopartículas sobre a hidratação do cimento (B) em comparação com a hidratação do cimento puro (A) (Figura 2.5). Uma das formas de se estimular a hidratação do cimento é a utilização de nanopartículas de SiO_2 . Estas fornecem grandes superfícies reativas, que podem atuar como pontos de nucleação e assim estimular as reações de hidratação. As nanopartículas de SiO_2 também têm um grande potencial para reagir com o hidróxido de cálcio das pastas de cimento para formar C-S-H adicional por meio da reação pozolânica. Como os efeitos aceleradores dessas partículas

dependem das reações superficiais, a área superficial e o tamanho das partículas são os principais fatores que influenciam a cinética de hidratação do cimento.

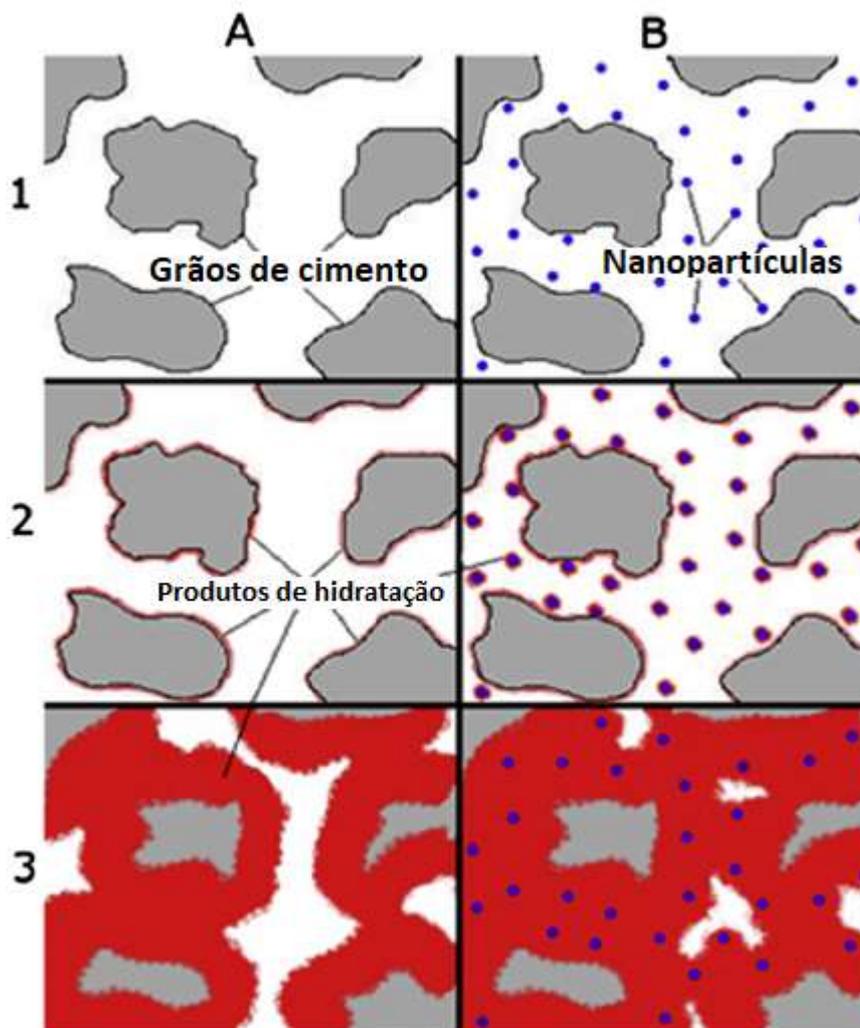


Figura 2. 5 - Hidratação do cimento puro (A) e com adição de nanopartículas (B) em diferentes momentos após a mistura (1-3) (LAND; STEPHAN, 2015).

Santos (2016) relata que a nanossílica acelera as reações de hidratação ao observar que traços de micro-concretos com 1 e 2% de nanossílica apresentaram uma redução no tempo zero (transição suspensão-sólido) de 45%, para os dois teores adicionados, em comparação ao traço de referência.

García-Taengua et al. (2015) comentam que a nanossílica afeta potencialmente a interatividade entre o cimento, os superplastificantes e qualquer outra adição mineral ou aditivo químico e, como consequência, a reologia dos materiais cimentícios também é

afetada. Nesses sistemas, aumentando-se os teores de nanossílica a consistência das misturas no estado fresco tende a aumentar de forma significativa.

Singh et al. (2015) relatam que a aplicação de nanossílica em sistemas cimentícios melhora a resistência mecânica, principalmente em idades iniciais. A aceleração ocorre durante a hidratação do C_3S , devido à formação de pontos de nucleação. Os autores relatam também que a adição de nanossílica em pastas de cimento refinam a microestrutura e reduz significativamente a lixiviação do cálcio a medida que a nanossílica reage com CH e forma gel de C-S-H adicional.

Gesoglu et al. (2016) comentam que a adição de até 5% de nanossílica proporciona benefícios em relação às propriedades mecânicas dos materiais cimentícios. Além desse teor os autores relatam problemas como a aglomeração de nanopartículas causando problemas nas misturas e diminuição da resistência. Os autores ainda afirmam que existem opiniões divergentes sobre a porcentagem ideal de nanopartículas de SiO_2 quando utilizadas em materiais cimentícios.

A Figura 2.6 representa a resistência à compressão de pastas de cimento com diferentes teores de nanossílica estudadas por Singh et al. (2016). Com 1 e 3 dias de hidratação, a resistência à compressão foi significativamente maior para todos os teores de nanossílica em relação a amostra de referência. No entanto, aos 7 e 28 dias de hidratação, a resistência à compressão aumenta com 3% de adição de nanossílica, enquanto que, com 5% a resistência à compressão foi ligeiramente diminuída.

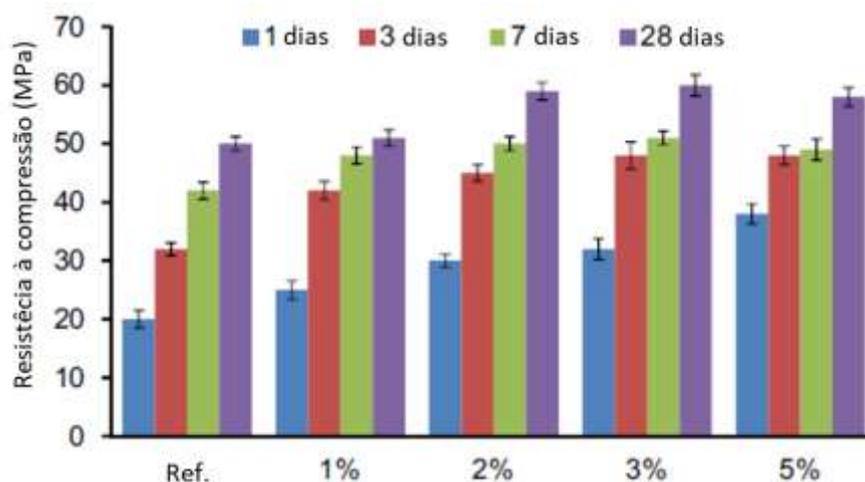


Figura 2. 6 - Resistência à compressão de pastas de cimento com 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação diferentes teores de nanossílica (1 a 5%) (SINGH et al., 2016).

Heikal et al. (2015) também constataram o aumento da resistência à compressão de misturas cimentícias com nanossílica. A resistência à compressão das amostras aumentou com a substituição parcial de cimento por 1% e 4% de nanossílica, com ou sem a adição de 1% de aditivo superplastificante. Os autores comentam que a melhoria da resistência à compressão na presença de nanossílica é devido a sua alta área de superfície que gera pontos de nucleação para a precipitação do gel de C-S-H, além da sua elevada reatividade. Os autores constataram também que a utilização de aditivo superplastificante melhora a dispersão da nanossílica e leva a uma hidratação mais eficiente e maior compactação. O superplastificador facilita a aproximação da nanossílica com o hidróxido de cálcio liberado a partir da hidratação de C_3S e C_2S para formar C-S-H adicional, aumentando a resistência à compressão.

Alonso-Domínguez et al. (2017) ao estudarem argamassas e pastas de cimento com nanossílica ou sílica ativa, por meio da análise termogravimétrica, estimaram as proporções de C-S-H primário (formado pela hidratação do C_3S e C_2S) e secundário (formado pela reação pozolânica). Na análise termogravimétrica, o primeiro pico endotérmico é normalmente atribuído à desidratação dos géis de C-S-H, correspondendo à perda de massa em temperatura entre $105^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$. Os autores observaram que existe uma tendência geral das amostras com nanossílica possuírem maiores proporções de géis de C-S-H secundário. Isto indica maior atividade pozolânica da nanossílica em comparação com a sílica ativa. A Figura 2.7 mostra a proporção do gel de C-S-H primário, secundário e total de acordo com Alonso-Domínguez et al. (2017). Observa-se que aos 28 dias, a porcentagem de gel de C-S-H secundário para a pasta com 10% de sílica ativa (10SA) é menor do que a pasta com 10% de nanossílica (10NS). Em resumo, a adição de nanossílica aumenta a formação de gel de C-S-H secundário sendo mais eficiente no consumo de cristais de CH pela atividade pozolânica.

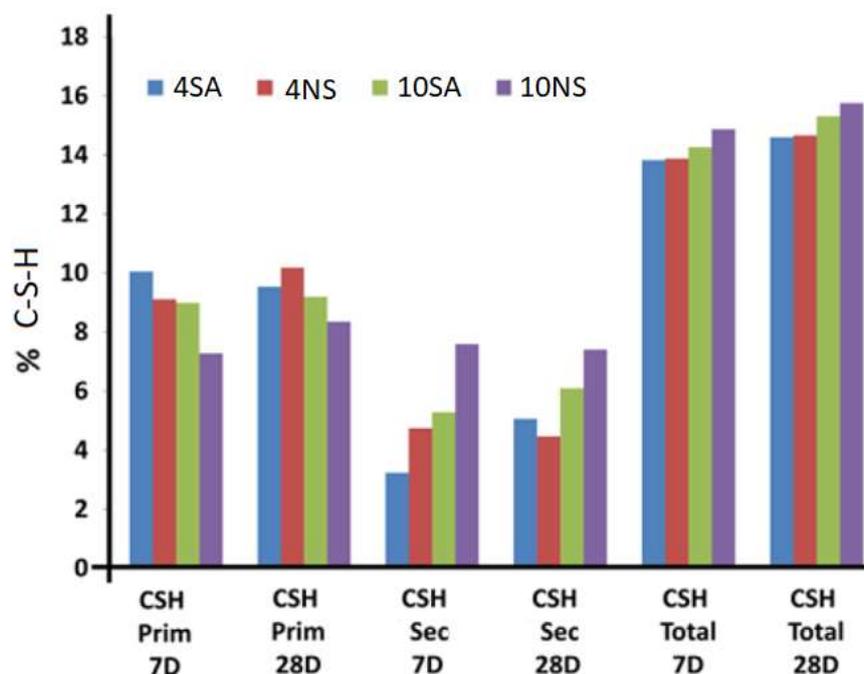


Figura 2. 7 – Porcentagem de géis de C-S-H primário e secundário em amostras com 7 e 28 dias de cura (ALONSO-DOMÍNGUES, 2017).

Singh et al. (2015), por meio da análise termogravimétrica, observaram uma maior perda de massa em temperatura entre 105°C e 400°C (desidratação do gel de C-S-H) em pastas de cimento hidratadas com 3% de nanossílica em comparação com a amostra de referência e com uma pasta com 3% de sílica ativa, com 1 dia de hidratação. Os autores atribuem esse resultado ao efeito de nucleação proporcionado pela nanossílica durante a hidratação em idades iniciais.

As curvas de TG obtidas por Zhao et al. (2017), aos 28 dias, são mostradas na Figura 2.8. Observa-se que a curva de decomposição do hidróxido de cálcio é maior para a pasta com nanossílica (SP+NS) e para a pasta com nanossílica e óxido de grafeno (SP+OG+NS), utilizados em conjunto, em relação à pasta de referência, indicando um maior grau de reação pozolânica para estas pastas. Os autores comentam que um dos fatores responsáveis pela intensificação da reação pozolânica é a microestrutura híbrida das pastas com nanossílica e óxido de grafeno utilizados em conjunto, que gera mais pontos de nucleação, o que faz a interação iônica entre os cristais de CH e as nanopartículas de SiO₂ ser mais eficiente.

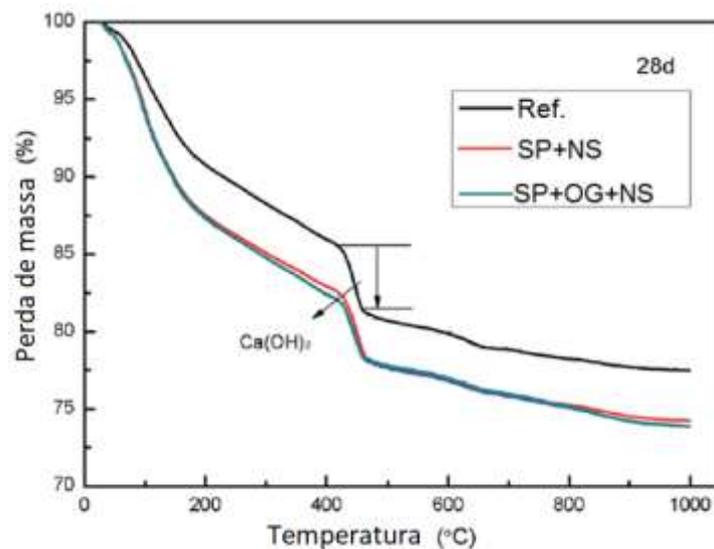
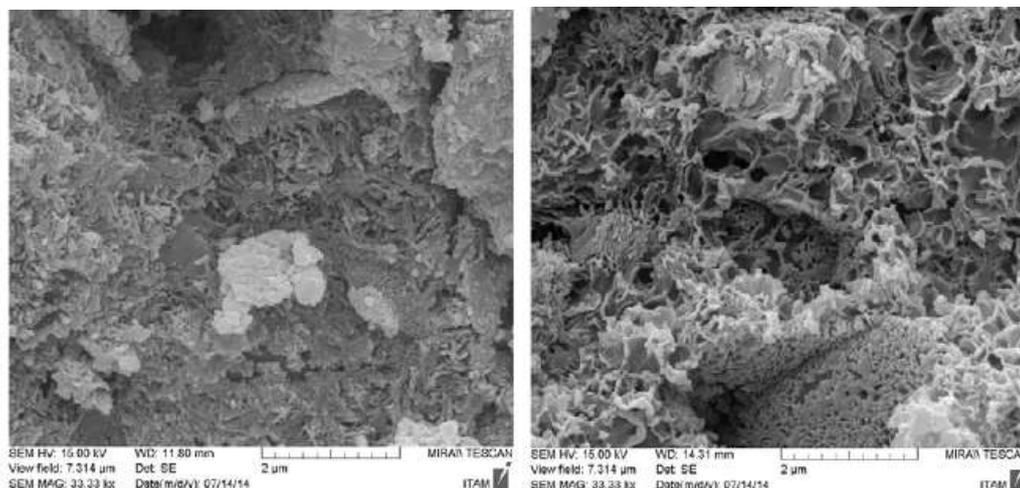


Figura 2. 8 – Curvas de TG de pastas de cimento com nanossílica e óxido de grafeno (ZHAO et al., 2017).

Nunes et al. (2016) ao investigarem argamassas de cal com nanossílica observaram uma microestrutura semelhante a um favo de mel nas amostras com nanossílica. Os autores comentam que isto provavelmente corresponde ao C-S-H. As imagens representadas na Figura 2.9 mostram micrografias da amostra sem nanossílica (a) e da amostra com nanossílica (b).



(a)

(b)

Figura 2. 9 - Micrografias de argamassas de cal sem nanossílica (a) e com nanossílica (b) (NUNES et al., 2016).

Singh et al. (2015) avaliaram a hidratação do C_3S puro e com incorporação de nanossílica. Os autores observaram, por meio da microscopia eletrônica de varredura com microanálise de raio X, que no estágio inicial da hidratação do C_3S a relação Ca / Si do C-S-H é muito alta e vai diminuindo ao longo da hidratação. Com a incorporação de nanossílica o C-S-H formado tem baixa relação Ca / Si em comparação com C_3S hidratado puro. A Figura 2.10 mostra a relação Ca/Si do C-S-H formado pela hidratação do C_3S puro e com a incorporação de nanossílica.

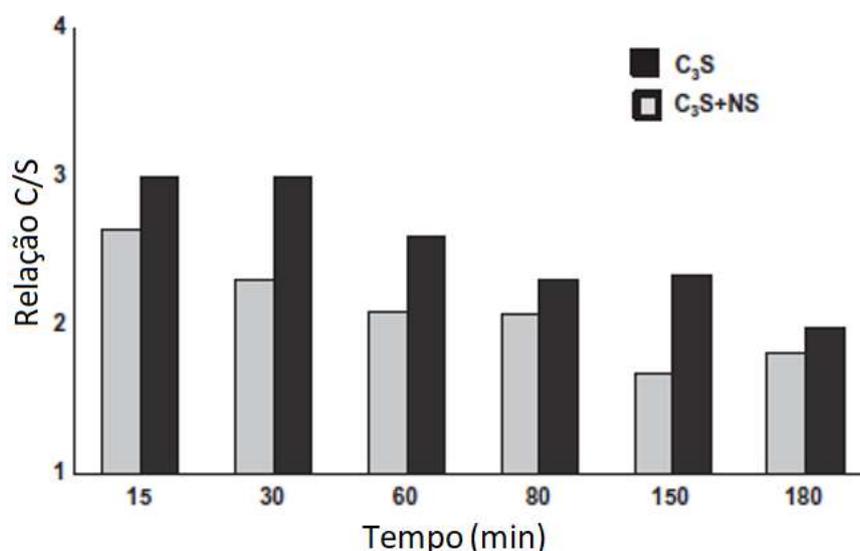


Figura 2. 10 - Relação Ca/Si do C-S-H formado pela hidratação do C_3S puro e com a incorporação de nanossílica (SINGH et al, 2015).

Khaloo et al. (2016), ao estudarem concretos de alta resistência com dois tipos de nanossílica, com valores diferentes de superfície específica, observaram por meio da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio a diminuição da porosidade total e do diâmetro médio de poros nas amostras com nanossílica em relação à amostra referência. Na Figura 2.11 observa-se que as misturas com 1,5% da nanossílica NS200 (com área superficial específica de $200\text{m}^2/\text{g}$) apresentou menor porosidade em relação à amostra com 1,5% da nanossílica NS380 (com área superficial específica de $380\text{m}^2/\text{g}$). Os autores atribuem esse comportamento à maior tendência de aglomeração da nanossílica NS380.

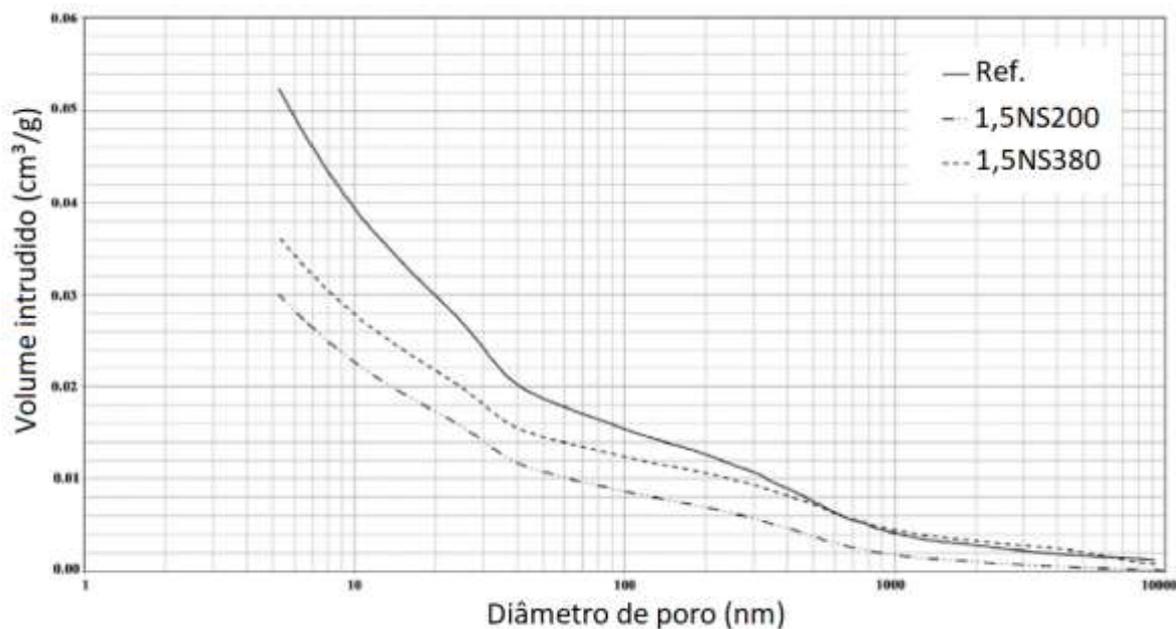


Figura 2. 11 - Distribuição do tamanho de poros para os de concreto com nanossílica (KHALOO et al., 20160).

Del Bosque et al. (2015) ao estudarem a hidratação do C_3S puro e com a incorporação de 10% de nanossílica por meio da calorimetria isotérmica perceberam uma maior fluxo de calor liberado e maior calor acumulado na mistura com nanossílica, como pode ser observado na Figura 2.12. Resultados semelhantes foram observados por Lothencach et al. (2011) porém, esta informação não é um consenso. Tobón et al. (2010), ao avaliarem pastas de cimento com 1, 3, 5, e 10% de nanossílica por meio da calorimetria isotérmica notaram que as amostras com nanossílica apresentaram um comportamento muito semelhante ao da amostra referência.

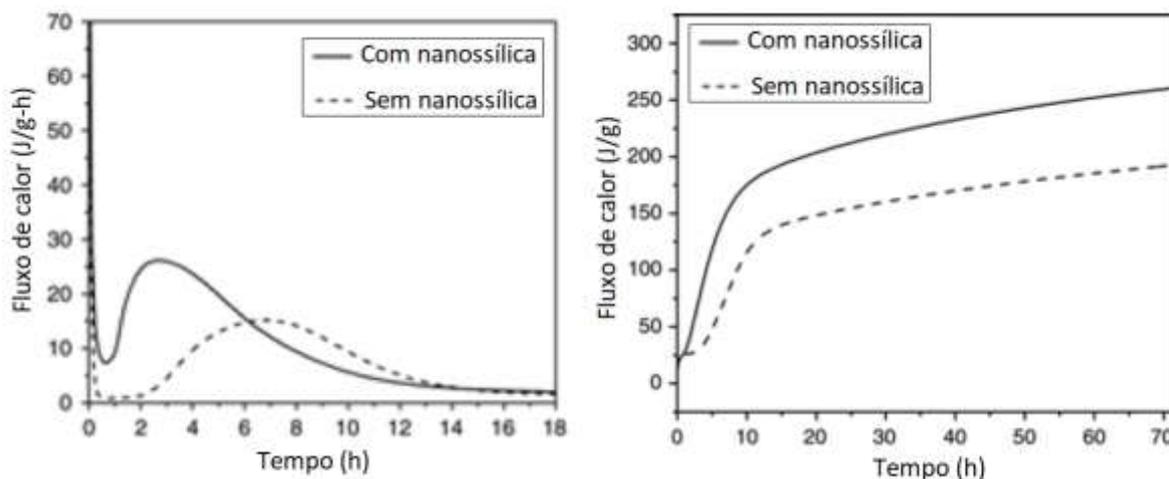


Figura 2. 12 - Curvas de calor para a hidratação do C_3S puro e com a incorporação de 10% de nanossilica: a) fluxo de calor liberado misturadas e b) calor acumulado (DEL BOSQUE et al., 2015).

Nili e Ehsani, (2015), ao estudarem pastas de cimento com nanossilica ou sílica ativa por meio da técnica de difração de raios X, observaram um maior consumo de CH em pastas de cimento Portland contendo 3% e 5% de nanossilica (NS) em relação à mistura de referência, e em relação a uma pasta contendo 5% de sílica ativa (SF), como pode ser observado na Figura 2.13. Os autores atribuem esse resultado à intensidade da reação pozolânica proporcionada pela nanossilica e ao alto grau de hidratação, levando ao maior consumo de CH e um redução da porosidade dos materiais de base cimentícia.

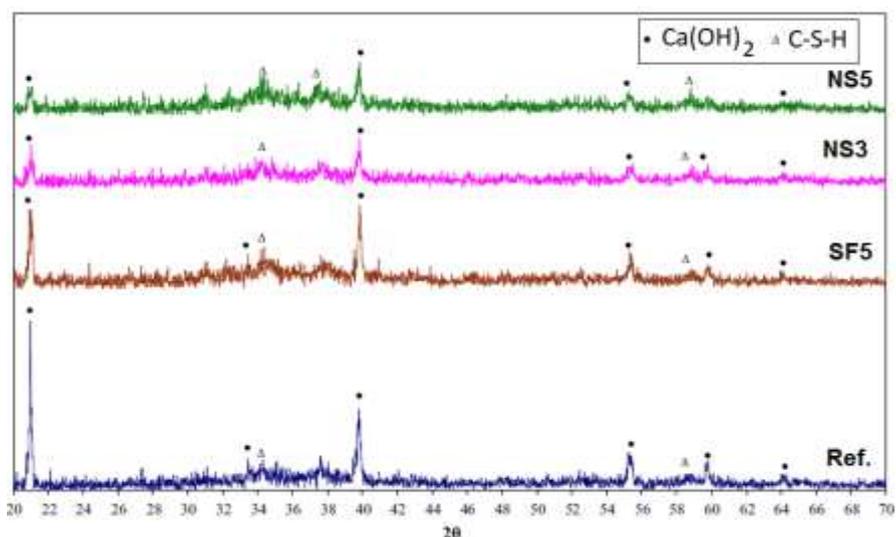


Figura 2. 13 – Espectros de DRX de pastas de cimento hidratadas com incorporação de 0%, 3% e 5% de nanossilica (NS) e 5% de sílica ativa (SF) aos 28 dias (NILI e EHSANI, 2015).

Khomich et al. (2016) e Zhao et al. (2017), também perceberam uma redução dos picos referentes à Portlandita e um aumento dos picos referentes ao C-S-H por meio da difração de raios-X em pasta de cimento com 1% de nanossílica. Esses resultados reforçam os resultados obtidos pelos autores por meio da análise termogravimétrica, mostrando que a pasta de cimento com nanossílica possui elevada capacidade de promover a reação pozolânica.

Biricika e Sarierb (2014) investigaram pastas de cimento com 10% de nanossílica por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho (Figura 2.14). Os autores comentam que as bandas amplas que aparecem em 3648-3650 cm^{-1} nos espectros correspondem às vibrações de alongamento dos grupos estruturais do hidróxido de cálcio formados durante a hidratação. Esta banda diminuiu para a amostra com nanossílica à medida que o processo de hidratação prossegue, implicando em uma diminuição do Ca(OH)_2 devido à formação de C-S-H. A diminuição da intensidade desta banda para amostras com nanossílica (NS10) foi mais pronunciada após 28 dias de hidratação. A intensidade da banda 3411 cm^{-1} na amostra de referência não mudou após 28 dias de cura. Esta banda mudou ligeiramente para 3410-3390 cm^{-1} e tornou-se mais ampla e menor nos espectros de IR da amostra com 10% de nanossílica (NS10). Este fenômeno indica uma diminuição da quantidade de grupos OH e de água livre, significando a redução no teor de Ca(OH)_2 e aumento do teor de C-S-H nas amostras. As intensidades da banda de 949 cm^{-1} da amostra referência após 7 e 28 dias de cura se sobrepuseram, indicando desaceleração da formação de C-S-H à medida que o tempo de cura avançou. A adição de nanossílica influenciou as posições dessas vibrações de flexão de Si-O. A banda de 949 cm^{-1} deslocou-se para 969-972 cm^{-1} nos espectros de IR das amostras com nanossílica após 7 e 28 dias, indicando maior grau de polimerização com a formação da fase C-S-H adicional.

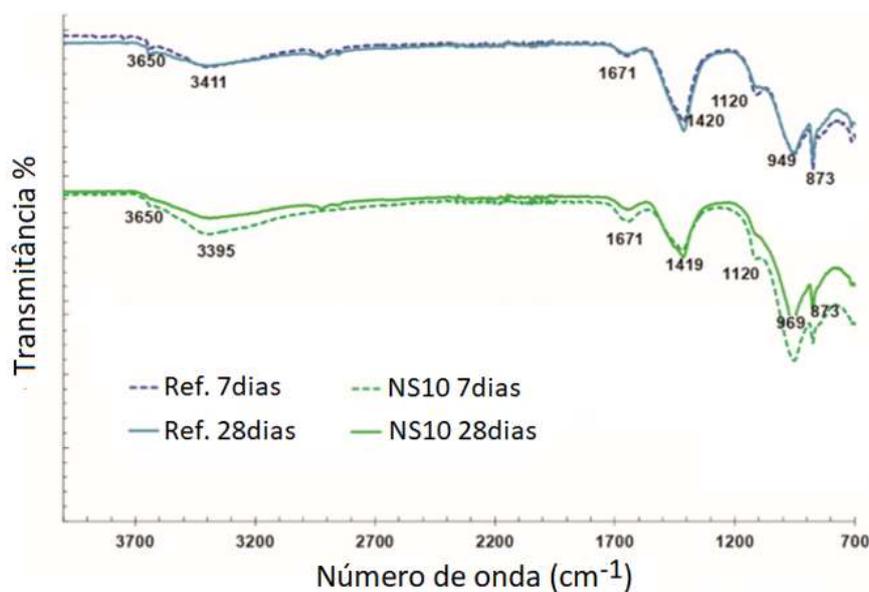


Figura 2. 14 – Espectros de IR de pastas de cimento com sílica ativa ou nanossílica (BIRICIKA e SARIERB, 2014).

Moon et al. (2016), ao investigarem pastas de cimento com 1% e 3% de nanossílica, com 7 dias de cura, por meio da técnica de RMN ^{29}Si comentam que existe uma tendência de aumento do grau médio de conectividade (D_c) e do comprimento de cadeia (l) do C-S-H em amostras com nanossílica. Observaram também um maior alto grau de polimerização (1,43) e maior comprimento de cadeia (3,50) na pasta de cimento endurecido com 1% de nanossílica. Os autores comentam que é importante considerar a possibilidade do cimento não ter reagido completamente aos 7 dias de hidratação, podendo limitar a concentração de CH em torno das partículas de nanossílica. Os autores afirmam que a reação da nanossílica depende da concentração de hidróxido de cálcio (CH) ao redor das partículas, bem como o seu tamanho de partícula. A Tabela 2.1 mostra os resultados de RMN ^{29}Si , o grau médio de conectividade (D_c) e o comprimento de cadeia (l) do C-S-H.

Tabela 2. 1 - Resultados de RMN ²⁹, o grau médio de conectividade (D_c) e o comprimento de cadeia (l) do C-S-H (MOON et al., 2016).

Espécimes	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	D_c	l
0% nanossilica	44.0	36.0	20.0	–	–	1.36	3.11
1% nanossilica	29.6	39.4	29.5	–	1.5	1.43	3.50
3% nanossilica	35.5	33.2	24.0	–	7.3	1.42	3.44

Isfahani et al. (2016) comentam que a adição de nanossilica aumenta o grau de polimerização com silicato além de aumentar a quantidade final de C-S-H formado. Outro mecanismo pelo qual a nanossilica pode influenciar as propriedades dos composto de cimento é na criação de pontos de nucleação, podendo fornecer sítios extras para a precipitação de produtos de hidratação do cimento, levando à aceleração da hidratação em estágios iniciais.

Monasterio et al. (2015) estudaram a influência da adição de nanossilica e nanossilica funcionalizada com aminopropil ($-(CH_2)_3-NH_2$), na síntese do silicato de cálcio hidratado (gel de C-S-H). Os autores também observaram, por meio da caracterização por RMN ²⁹Si, que a adição de ambos os tipos de nanossilica aumenta o comprimento médio das cadeias de silicato no gel de C-S-H, sendo este efeito ligeiramente mais intenso no caso da adição da nanossilica funcionalizada.

A nanotecnologia aplicada aos materiais cimentícios permanece ainda em sua fase exploratória e esforços vêm sendo realizados principalmente nas questões do entendimento dos fenômenos e o aprimoramento dos materiais já existentes. A Tabela 2.2 destaca alguns trabalhos experimentais com uso de nanossilica em pasta, argamassa ou concreto.

Tabela 2. 2 - Trabalhos experimentais com uso de nanossílica em pastas, argamassas ou concretos.

Autores	Tipo de material cimentício	Diâmetro médio da nanossílica (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Relação água / cimento	Composição (%)			
					Nanossílica	Sílica ativa	Outros	Superplastificante
SHIH et al. (2006)	Pasta	20	---	0,55	0,0 a 0,8	---	---	---
LI et al. (2007)	Concreto	10	640	0,42	1,0	---	0,25**	1,5 a 2,0
QING et al. (2007)	Pasta	15	160	0,22	0,0 a 5,0	0,0 a 5,0	---	2,5
TOBON et al. (2010)	Pastas e argamassas	10,1	51,4	0,48	1,0 a 10,0	5,0 a 15,0	----	----
HOU et al. (2012)	Argamassa	10	239	0,35	0,0 a 5,0	---	20 a 60*	2,0
ZHANG et al. (2012)	Concreto	7 a 12	321	0,45	0,5 a 2,0	---	50***	0,54 a 1,48
FERNÁNDEZ et al. (2013)	Argamassa	35	404	0,50	0,5 a 6,0	---	---	0,5 a 1,0
ZAPATA (2013)	Pasta	25	109	0,35 a 0,40	0,0 a 3,0	---	---	0,4 a 2,0
KONG et al. (2013)	Pasta	3,7 a 11,3	1.000	0,30 a 0,40	1,0	---	---	0,50
Najjigivi et al. (2013)	Concreto	15	640	0,40	0,5 a 2,0	---	---	0,5 a 1,2
NAVARRO-BLASCO et al. (2014)	Argamassa	50	500	0,4	6,0 a 20,0	----	----	0,0 a 1,5
LUCAS (2014)	Argamassa	15	---	0,3 a 0,35	0,0 a 2,5	10,0	---	1,0 a 1,2
MUKHARJEE (2014)	Concreto	10	---	0,4	0,0 a 3,0	---	---	0,5 a 1,0
BUSTOS et al. (2014)	Pasta	30	---	0,4	6,0 a 18,0	---	---	---
ANDRADE; RÊGO (2015)	Argamassa	27	80	0,48	0,0 a 3,0	---	---	0,0 a 0,8
CERVANTES (2015)	Argamassa	10 a 20	777,77	0,5	0,5	---	15****	0,8 a 2,1
MONASTERIO et al. (2015)	Pasta	30	100	0,4	6,0	---	---	---

*Cinza volante
**Fibra de Polipropileno
***Escória
****Cinza de casca de arroz

Autores	Tipo de material cimentício	Diâmetro médio da nanossílica (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Relação água / cimento	Composição (%)			
					Nanossílica	Sílica ativa	Outros	Superplastificante
ZAHEDI et al. (2015)	Argamassa	12	300	0,57	2,5 e 5,0	----	----	0,5 a 7,0
PUENTES et al. (2015)	Concretos e pastas	10 a 15	200	0,36	1,0	10,0	----	1,5
SINGH et al. (2015)	Pasta	30 a 70	116	0,40	10,0	----	----	----
DEL BOSQUE et al. (2015)	Pastas	20 a 30	371	0,42	10,0	----	----	----
SINGH et al. (2015)	Pastas	30 a 70	116	0,30 e 0,35	1,0 a 3,0	1,0 a 3,0	----	----
NILI; EHSANI (2015)	Pastas e concretos	12	200	0,45	0 a 7,5	5,0 e 7,5	----	0,0 a 3,61
JALAL et al. (2015)	Concreto	15	165	0,38	2,0	10,0	5 a 15*	2,5 a 3,12
GARCÍA-TAENGUA et al. (2015)	Argamassa	50 a 60	80	0,35	0,5 a 3,5	----	5 a 20*	0,3 a 0,9
KONG, et al. (2015)	Pastas	8 a 20	----	0,40	0,0 a 2,0	----	----	----
HOU et al. (2015)	Pastas	10 e 20	140 a 600	0,40	5,0	5,0	----	----
LI et al. (2015)	Argamassa	20	----	0,16 a 0,22	1,0 a 2,0	20,0	10*	1,5
AMIN; EL-HASSAN (2015)	Concreto	15	----	0,24	1,0 a 5,0	15,0 a 20,0	----	4,0
HEIKAL et al. (2015)	Pasta	15	----	0,40	1,0 e 4,0	----	25, 50 e 65*	1,0
KHALOO et al. (2016)	Concreto	7 a 12	200	0,25 a 0,35	0,2 a 2,5	---	---	---
GARG et al. (2016)	Argamassa	20	140	0,45	0,5 a 1,0	5,0 a 10,0	---	---
GESOGLU et al. (2016)	Argamassa	----	150	0,20	0,0 a 3,0	10,0	-----	2,7 a 6,5

*Cinza volante
**Fibra de Polipropileno
***Escória
****Cinza de casca de arroz

Autores	Tipo de material cmentício	Diâmetro médio da nanossílica (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Relação água / cimento	Composição (%)			
					Nanossílica	Sílica ativa	Outros	Superplastificante
NUNES et al. (2016)	Pastas	14	200	0,66 a 0,82	1,5	----	----	---
CHEN et al. (2016)	Pastas	30	----	0,36	2,0 a 4,0	2,0 a 4,0	30**	0,3 a 1,2
ISFAHANI et al. (2016)	Concreto	20	----	0,6 a 0,65	0,5 a 1,5	----	----	1,5 a 5,5
SINGH et al. (2016)	Concreto e argamassa	5 a 10	----	0,40	1,0 a 10,0	----	----	----
MOON et al. (2016)	Pastas	7	380	0,45	1,0 e 3,0	----	----	----
JANKOVIC et al. (2016)	Concreto	7	269	0,24	2,0 e 5,0	20,0	----	5,0
KHOMICH et al. (2016)	Argamassa	20	111	0,45	1,0	10,0	----	1,0
ABREU et al. (2017)	Concreto	3 a 20	----	0,41	0,52 e 0,7	7,0	----	0,8
ZHAO et al. (2017)	Argamassa	15	----	0,45	1,5	----	----	0,1 a 0,9
POLOJU et al. (2017)	Concreto	10 a 20	160	0,50	1,0 a 2,0	----	75*	2,37
OESMAN e HARYADI (2017)	Concreto	20	300	0,50	1,5	----	----	----

*Cinza volante
**Fibra de Polipropileno
***Escória
****Cinza de casca de arroz

2.2 ADIÇÕES MINERAIS

O reconhecimento de que as propriedades dos materiais cimentícios podem ser melhoradas com a adição de alguns materiais tem sido responsável pelo grande crescimento da indústria de aditivos e adições nos últimos anos.

O termo adição mineral refere-se a materiais, gerados principalmente a partir de subprodutos industriais e adicionados aos materiais cimentícios, tais como: sílica ativa, cinzas volantes, escória granulada de alto forno, metacaulim, e outros. Estes materiais têm atraído muito interesse dos pesquisadores e da indústria devido a crescente utilização em concretos de alto desempenho, que incluem quantidades importantes destes materiais, além do cimento (GARCÍA-TAENGUA et al., 2015).

De acordo com Jalal et al. (2015) a utilização de grande teores de cimento em concretos pode trazer algumas desvantagens, como o alto calor de hidratação, a retração autógena e alto custo. Além disso, o consumo de recursos naturais e a emissão de dióxido de carbono associados à produção do Cimento Portland podem causar sérios impactos ambientais. Nos últimos anos a utilização de adições minerais, em substituição parcial ao cimento na produção do concreto tem crescido, sendo uma prática promissora e viável para a amenização destas desvantagens. A utilização de adições minerais pode trazer melhorias para as propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto. Jalal et al. (2015) ainda comentam que é possível se projetar concretos com altos volumes de adições minerais que, quando bem proporcionadas, podem trazer benefícios técnicos e ambientais.

De acordo com Kong et al. (2015) as adições minerais proporcionam três efeitos importantes nos materiais cimentícios: auxiliam na retenção de água de amassamento reduzindo a exsudação e segregação no estado fluido, reagem quimicamente com hidróxido de cálcio produzindo C-S-H adicional, aumentando a resistência mecânica e a durabilidade e atuam fisicamente, proporcionando o refinamento dos poros e contribuindo também com o aumento da durabilidade. A Tabela 2.3 apresenta a classificação das adições minerais segundo Mehta e Monteiro (2014).

Tabela 2. 3 - Classificação das adições minerais (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Cimentantes e pozolânicas	Cinza volante com alto teor de cálcio	Silicatos vítreos, contendo basicamente cálcio, alumínio e álcalis. Pequena quantidade de matéria cristalina, geralmente quartzo. Teor de carbono inferior a 2%	Pó com 10% de partículas maiores que 45 μm . Superfície específica 30-40 m^2/g e textura lisa. Partículas esféricas menores que 20 μm de diâmetro.
	Escória granulada de alto forno	Silicatos vítreos, contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e sílica. Em pequenas quantidades compostos de melilita.	Quando não processado tem a dimensão de um grão de areia. Processado ou moído apresenta partículas menores que 45 μm , o que corresponde a uma superfície específica de 50 m^2/g . Textura rugosa
Pozolanas altamente reativas	Sílica ativa	Sílica pura na forma não cristalina	Pó finíssimo de partículas esféricas sólidas de diâmetro médio de 1 μm . Superfície específica em torno de 20 m^2/g .
	Cinza de casca de arroz queimada a temperatura controlada	Sílica pura não cristalina	Partículas geralmente menores que 45 μm . Altamente celulares com superfície específica de até 50 m^2/g .
	Metacaolim	Calcinação da caulinita	Moída até atingir um diâmetro médio de 1,5 μm .
Pozolanas comuns	Cinza volante com baixo teor de cálcio	Silicatos vítreos contendo basicamente ferro, alumínio e álcalis. Pequena quantidade de quartzo, mulita, hematita, magnetita e sunlimanita.	Pó com partículas esféricas com diâmetro médio de 20 μm . Superfície específica de 20 a 30 m^2/g .
	Materiais naturais	Aluminosilicatos, quartzo, feldspato, mica	Partículas moídas, com diâmetro abaixo de 45 μm . Textura rugosa
Pozolanas pouco reativas	Escória granulada de alto-forno resfriada lentamente, cinza de grelha, cinza de casca de arroz queimada em campo.	Consistem basicamente de silicatos cristalinos e pequena quantidade de matéria não cristalina	Devem ser moídas para que se obtenha um pó fino e desenvolva atividade pozolânica.

O desenvolvimento dos vários tipos de cimento, com o uso de adições como escórias e pozolanas, além de melhorar certas características do material, tais como a impermeabilidade, diminuição da porosidade capilar, maior resistência a sulfatos e redução do calor de hidratação, contribuem para diminuir o consumo de energia durante o processo de fabricação e para aproveitar subprodutos poluidores, como as escórias de alto-forno.

Segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014), as pozolanas são um tipo de adição mineral silicoso ou sílico-aluminoso que, por si só, possui pouca ou nenhuma característica aglomerante, mas, quando finamente dividida e na presença de água, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio (CH) em temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes. As pozolanas podem ser classificadas em pozolanas naturais e artificiais. Dentre as pozolanas naturais conhecidas, destacam-se os vidros vulcânicos, tufos vulcânicos, argilas ou folhelhos calcinados e as terras diatomáceas. Dentre as pozolanas artificiais, os subprodutos mais conhecidos são a cinza volante, a cinza de casca de arroz, a sílica ativa e o metacaulim.

A possibilidade de obtenção de menores consumos de cimento faz com que a adoção de pozolanas seja extremamente vantajosa. Desta forma o seu emprego em concretos estruturais vem aumentando rapidamente. Ressalta-se que neste capítulo serão abordadas com mais detalhes as adições minerais altamente reativas utilizadas nesta pesquisa: sílica ativa, metacaulim e cinza da casca de arroz.

2.2.1 Adições minerais altamente reativas

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), em meados da década de 60, algumas adições minerais passaram a ser utilizadas com o objetivo de se obter concretos de alto desempenho. Esta aplicação, além do bom resultado relacionado à durabilidade, também proporcionou às estruturas elevados valores de resistência, fazendo com que se começasse a utilizar estes materiais com o intuito de se obter concretos de alta resistência.

O excelente resultado na atividade pozolânica desses materiais fez com que fossem denominados adições minerais altamente reativas. Atualmente, como principais pozolanas altamente reativas em uso no concreto ou em materiais cimentícios, têm-se a sílica ativa, o metacaulim e a cinza da casca de arroz com queima controlada.

Como dito anteriormente, a reação pozolânica é a reação da adição mineral com o hidróxido de cálcio formado pela hidratação do cimento gerando mais silicato de cálcio

hidratado (C-S-H). O material para ser classificado como pozolana de alta reatividade deve combinar dois fatores: elevado teor de SiO_2 , sendo essencialmente não-cristalina, e uma elevada área superficial específica.

2.2.1.1 Sílica ativa

De acordo com Munir et al. (2016) A sílica ativa é um tipo de pozolana resultante do processo de fabricação de ferrosilício e silício-metálico em grandes fornos elétricos com temperaturas acima de 2000°C . Possui partículas na sua maioria com diâmetro menor que 1 micrômetro, mais finas que as partículas do cimento ou de cinza volante. O elevado teor de sílica na sua composição, confere à sílica ativa, alta reatividade pozolânica, podendo contribuir na resistência e durabilidade do concreto em substituição parcial do cimento.

A sílica ativa quando utilizada como adição mineral age de duas maneiras distintas: na primeira é por meio da reação pozolânica, onde a sílica reage com o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produzindo uma quantidade adicional de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Essa reação traz como melhorias às misturas cimentícias aumento da resistência mecânica e resistência aos ataques causados por agentes agressivos. Na zona de transição o efeito químico age no aumento da aderência, devido uma diminuição na quantidade de cristais de hidróxido de cálcio ocasionando a formação de compostos mais resistentes, auxiliando também na durabilidade. A segunda ação causada pela sílica ativa é o efeito fíller. Devido á sua finura, a sílica é capaz de preencher os espaços vazios, logo, promove um menor índice de vazios preenchendo os reduz os poros capilares (HERMANN et. al., 2016).

O tamanho, a forma e a textura das partículas de sílica ativa provocam uma grande influência nas propriedades do concreto no estado fresco e no estado endurecido, quando comparados com a influência da sua composição química (MEHTA e MONTEIRO, 2014). No estado fresco, a adição de sílica ativa em materiais cimentícios geralmente leva ao aumento da coesão e viscosidade, redução da segregação e exsudação das misturas. Este efeito é devido à presença de partículas muito finas.

Castro (2012) estudou a trabalhabilidade de pastas com e sem adição de sílica ativa, oriundas da fabricação de ligas Fe-Si e silício metálico (SFS), e sílica extraída da casca do arroz (SCA), através do ensaio de mini-abatimento. A Figura 2.15 mostra a influência destas adições na trabalhabilidade das pastas de cimento. Analisando a efeito das adições empregadas, observa-se comportamentos semelhantes para as duas pastas, porém a pasta

com incorporação de sílica ativa apresenta menor área de espalhamento 10 minutos após a realização da mistura, em relação as pastas referência e com a incorporação de sílica de casca de arroz. Também vale ressaltar que as duas pastas praticamente mantêm suas trabalhabilidades ao longo do período de ensaio, isto é, por períodos de até 120 minutos após o cimento entrar em contato com a água.

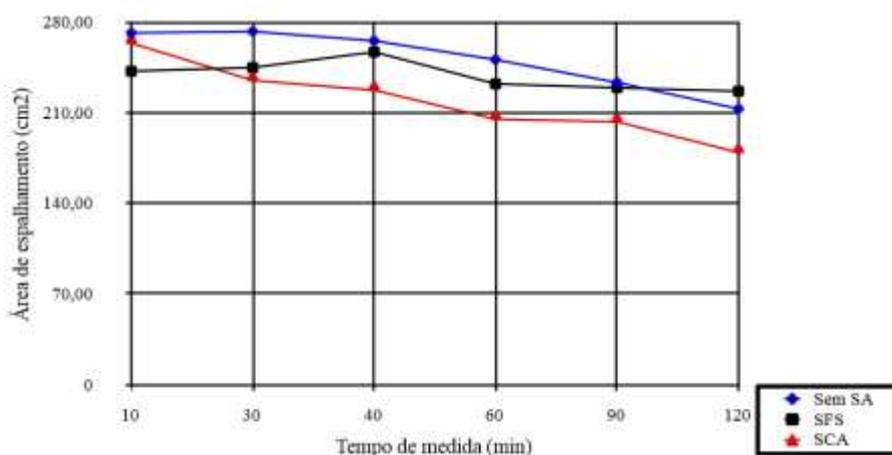


Figura 2. 15 - Curva da área de espalhamento em relação ao tempo de medida para pastas com incorporação de sílica ativa e sílica de casca de arroz (CASTRO, 2012).

Mechtcherine et al. (2015) fizeram misturas em que substituíram 10% de cimento em massa por sílica ativa. Concluíram que houve um maior aumento da viscosidade com o tempo e que, quando a sílica ativa é utilizada em quantidade moderada e bem dispersa, tem o “efeito rolamento” que diminui a fricção interna quando levada a altas taxas de cisalhamento, diminuindo a viscosidade e a tensão de escoamento. O mesmo efeito também foi observado por Quercia et al. (2014), Tobón et al. (2015) e Isfahani et al. (2016).

Quanto ao diâmetro das partículas, a NBR 13956 (ABNT, 2012) fixa o valor máximo de 10%, para o material retido na peneira 0,045 mm. A elevada finura da sílica ativa faz com que o efeito *filler* seja uma das propriedades mais importantes deste material, visto que as partículas se introduzem facilmente entre os grãos de cimento atuando como pontos de nucleação dos produtos de hidratação. Como consequência, tem-se a distribuição mais homogênea dos produtos de hidratação nos espaços disponíveis.

Outro ponto importante, com relação às características físicas, é a área específica das partículas. Segundo Castro (2012) a sílica ativa possui área específica, determinada pela técnica de adsorção de nitrogênio pelo método B.E.T., geralmente entre 15.000 m²/kg e 25.000 m²/kg, com o valor médio em torno de 20.000 m²/kg, sendo deste modo,

extremamente superior à obtida no cimento Portland, que fica na ordem de 800 m²/kg a 1500 m²/kg.

Com relação à forma, Kanning (2013), com uso do microscópio eletrônico, apresenta estudos realizados com a sílica ativa, onde se verifica a forma esférica desta pozolana. As características físicas, como tamanho da partícula e a superfície específica, são alguns dos principais fatores que podem garantir a alta atividade pozolânica.

A Figura 2.16 mostra resultados de resistência à compressão de argamassas com diferentes teores de sílica ativa de acordo com Kanning (2013). Observa-se que a incorporação da sílica ativa proporcionou o aumento da resistência à compressão das argamassas, porém, existe um teor ótimo, neste caso 7,5%, além do qual os efeitos desta adição passa a não ser benéfico em relação a resistência mecânica.

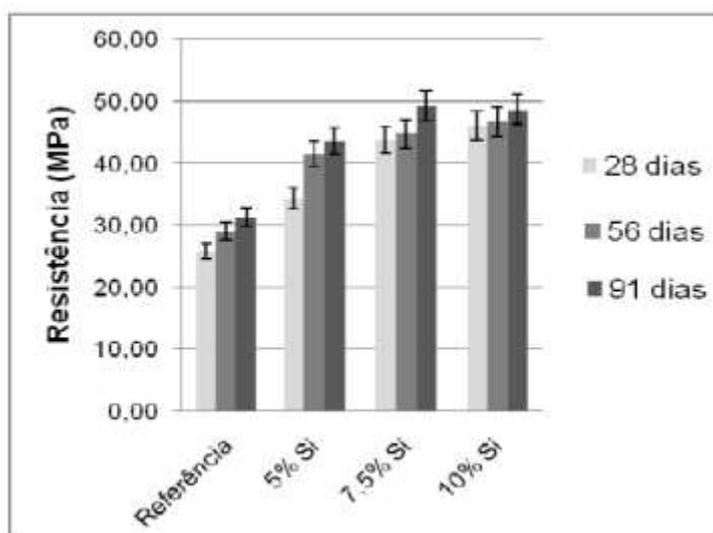


Figura 2. 16 - Resistência à compressão de argamassas com incorporação de sílica ativa (KANNING, 2013).

Mardani-Aghabaglou *et al.* (2014) estudaram argamassas contendo 10% de sílica ativa, 10% de metacaulim e 10% de cinza volante (substituição em massa), com relação a/c constante e igual a 0,485. O ensaio de resistência à compressão foi feito em corpos de prova cúbicos, com 50 mm de aresta. Os corpos de prova contendo sílica ativa obtiveram os maiores valores de resistência à compressão para todas as idades analisadas, 7, 28, 90, 180 e 300 dias, pode ser observado na Figura 2.17.

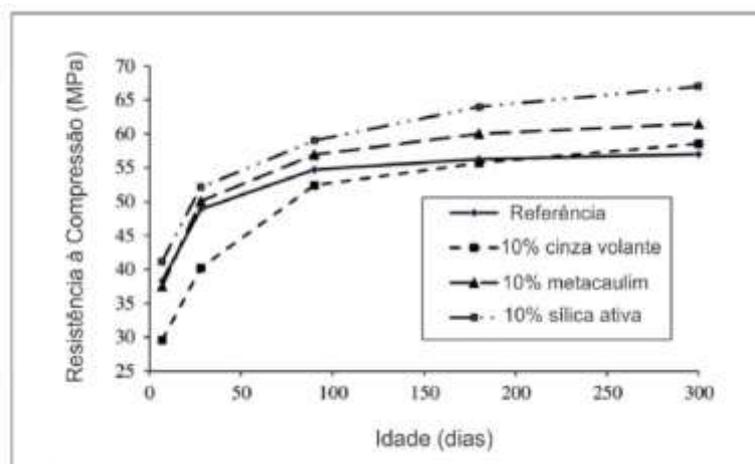


Figura 2. 17 - Resistência à compressão das argamassas estudadas por Mardani-Aghabaglou et al. (2014).

Observa-se que, mesmo em idades inferiores a 50 dias, as argamassas contendo 10% de metacaulim ou sílica ativa apresentaram resistências superiores à argamassa de referência. Os autores obtiveram resistências cerca de 5%, 10% e 20% superiores à resistência da argamassa de referência aos 300 dias de idade para as argamassas contendo cinza volante, metacaulim e sílica ativa, respectivamente.

Güneyisi et al., (2012) avaliaram a absorção de água em concretos com sílica ativa e metacaulim, com relação a/c de 0,25 e 0,35. Eles observaram influência positiva de ambas as adições na redução da absorção, com redução de aproximadamente 70% em relação às amostras de referência. Contudo, o teor de 15% de sílica ativa apresentou resultados um pouco melhores que os resultados do metacaulim.

Garcia et al. (2017), ao estudarem pastas de cimento com 5% e 20% de sílica ativa, com relação a/c de 0,40, notaram uma diminuição na intensidade do pico referente ao hidróxido de cálcio nas amostras com sílica ativa, em relação à amostra de referência, aos 30 dias de hidratação. Os autores também comentam que a amostra com 20% de sílica ativa apresentou a maior redução da intensidade do pico referente ao hidróxido de cálcio, como mostra a Figura 2.18.

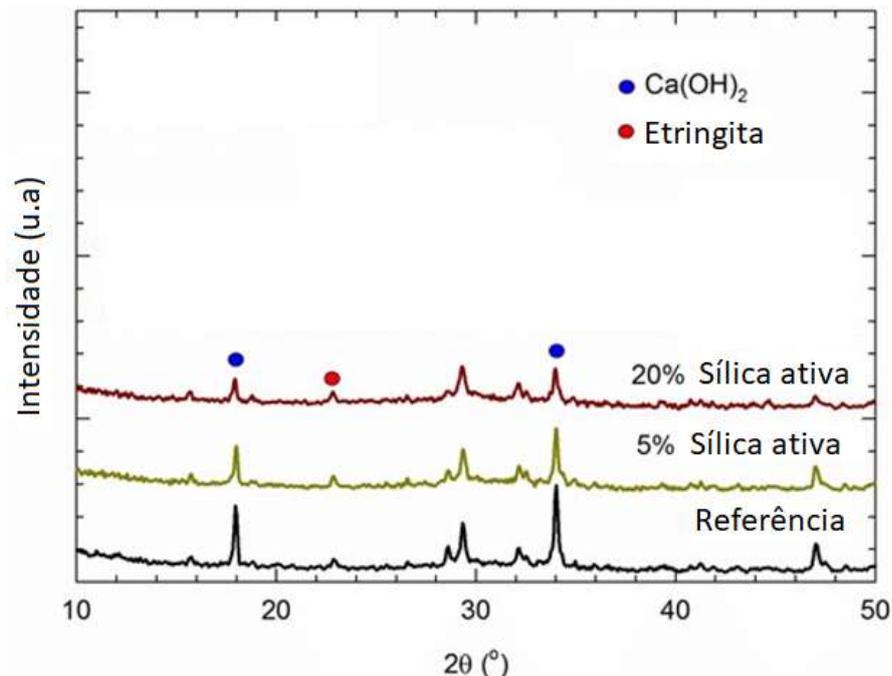


Figura 2. 18 – Difratomogramas de raio X de pastas de cimento com sílica ativa (GARCIA, et al., 2017).

Guyen et al. (2010) ao estudarem pastas de cimento com sílica ativa e cinza de casca de arroz, com relação a/c 0,25, constataram que o fluxo de calor atingido no pico da taxa de aceleração foi maior para a amostra de referência, sem sílica ativa ou cinza de casca de arroz. Os autores notaram também que as amostras com sílica ativa apresentaram uma taxa de aceleração maior que as amostras de referência e com cinza de casca de arroz, enquanto as amostras com cinza de casca de arroz apresentaram taxas de aceleração levemente menores que a mistura de referência, como pode ser visto na Figura 2.19.

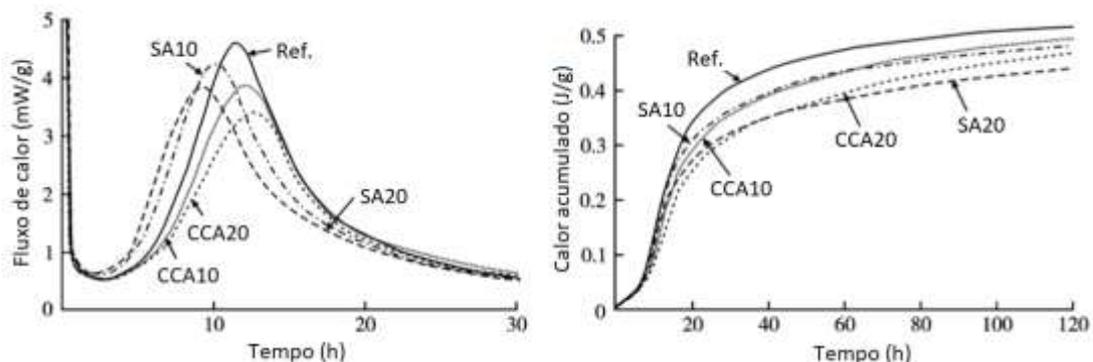


Figura 2. 19 - Curvas de calorimetria de pastas de cimento com sílica ativa e cinza de casca de arroz (GUYEN, et al., 2010).

Baija et al. (2016) constataram por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio que a adição de 10% ou 20% de sílica ativa aumenta o conteúdo de C-S-H (área com diâmetro de poro menor que 6nm), como pode ser observado na Figura 2.20. Este aumento é devido à reação pozolânica que produz C-S-H adicional. Este resultado está de acordo com a redução dos valores do conteúdo de portlandita obtidos com TG/DTA por Baija et al. (2016), como pode ser observado na Tabela 2.4.

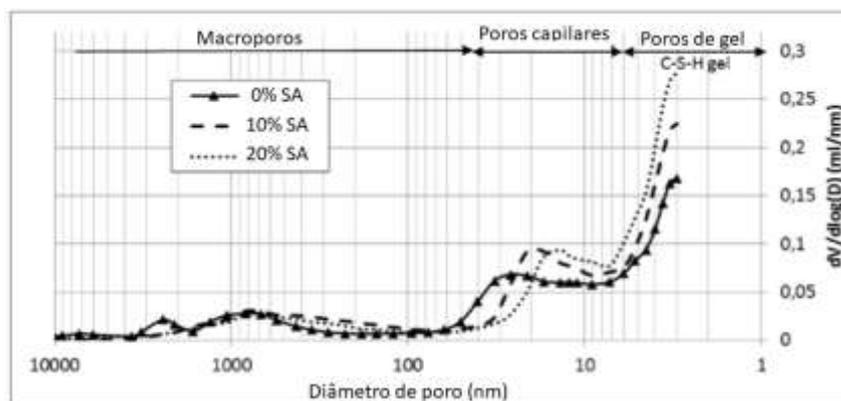


Figura 2. 20 – Porosimetria por intrusão de mercúrio de pastas de cimento com sílica ativa (BAIJA et al., 2016).

Tabela 2. 4 – Conteúdo de hidróxido de cálcio de pastas de cimento com sílica ativa (BAIJA et al., 2016).

Misturas	0% SA	10% SA	20% SA
Conteúdo de CH (g/g de cimento)	29.0%	19.6%	18.6%

Muller et al. (2015) utilizaram RMN (^{29}Si) para investigar pastas de cimento com sílica ativa e constataram uma diminuição da espécie Q0 e aumento de Q1 e Q2 em amostra com 10% de sílica ativa ao longo da hidratação. Estes resultados mostram que existe uma tendência de aumento do comprimento de cadeia do C-S-H e um maior grau de polimerização em amostras com sílica ativa. A Figura 2.21 mostra os espectros de RMN ^{29}Si obtidos por Muller et al. (2015).

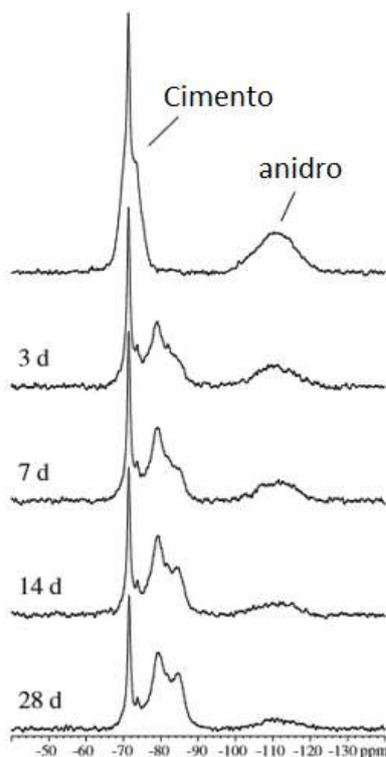


Figura 2. 21 – Espectros de RMN ^{29}Si do cimento branco anidro com 10% de sílica ativa pastas de cimento branco com 10% sílica ativa aos 3, 7, 14 e 28 dias de hidratação (MULLER et al., 2015).

2.2.1.2 Metacaulim

O metacaulim é um material pozolânico muito empregado na formação de matrizes cimentantes em união ou substituição ao cimento Portland. O metacaulim é oriundo do tratamento térmico do caulim, que contém, principalmente, caulinita em sua composição (40-70%) e outros minerais em menores porcentagens como, por exemplo, o quartzo e a moscovita. Estruturalmente a caulinita é composta por camadas de alumina octaédrica e sílica tetraédrica com uma composição teórica de 46,54% de SiO_2 , 39,5% de Al_2O_3 e 13,96 de H_2O . Para a obtenção do metacaulim, o caulim é calcinado em temperaturas entre 650 – 950 °C, que pode levar à uma perda de massa de até 14% devido a desidroxilação. O processo de calcinação rompe as estruturas do caulim como as camadas de sílica e alumina resultando em grupos de menores ordens e desordenados. Desta desidroxilação e desordem é que se obtém metacaulim, material amorfo com reatividade pozolânica (RASHAD, 2013).

Para as pozolanas do tipo do metacaulim são estabelecidas algumas exigências químicas, descritas pela norma indiana (IS 1344, 1968), pela norma americana (ASTM C 618, 1991) e pela brasileira (NBR 12653, 2015), conforme apresentado na Tabela 2.5.

Tabela 2. 5 - Exigências químicas estabelecidas pelas normas IS 1344 (1968), ASTM C 618 (1991) e NBR 12653 (2015) para pozolanas do tipo metacaulim.

Exigências químicas	IS 1344 (1968)	ASTM C-618 (1991)	NBR 12653 (2015)
(SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃) - mín.	70%	70%	70%
SiO ₂ – mín.	40%	-	-
CaO – máx.	10%	-	-
MgO – máx.	3%	-	-
SO ₃ – máx.	3%	4%	4%
Na ₂ O + K ₂ O – máx.	3%	-	-
Teor de umidade – máx.	-	3%	3%
Álcalis solúveis em água – máx.	0,1%	-	-
Álcalis disponíveis em Na ₂ O – máx.	-	1,5%	1,5%
Material solúvel em água – máx.	1%	-	-
Perda ao fogo – máx.	5%	10%	10%

Um fator importante nas argilas caulínicas, que se apresentam como as mais apropriadas para a obtenção do metacaulim, é a estrutura cristalina do argilomineral caulinita. Esta estrutura, segundo Rocha (2005), é constituída por unidades lamelares, sendo cada unidade formada por uma folha tetraédrica de silicato (SiO⁻⁴) e uma folha octaédrica cujas unidades Al(OH)₃ estão ligadas entre si pelos átomos de oxigênio, que possuem em comum. Esta estrutura, quando sujeita ao tratamento térmico, com temperatura entre 400 °C e 550 °C, tem o seu arranjo estrutural modificado pela retirada dos íons de hidroxilas, que também é denominado de desidroxilação. O material formado é denominado de metacaulinita, apresentando perante a difração de raios X uma estrutura amorfa.

Nota-se na Difração de raio X do Metacaulim realizada por Medina (2011), mostrada na Figura 2.22, que o metacaulim apresentou picos relativos ao quartzo, caulinita, muscovita e hematita. Os picos de caulinita indicam que a argila não sofreu total calcinação para a

formação do metacaulim. Identificam-se também picos intensos, que pertencem à classe dos silicatos e ao grupo de micas, chamados muscovita (silicato hidratado de potássio).

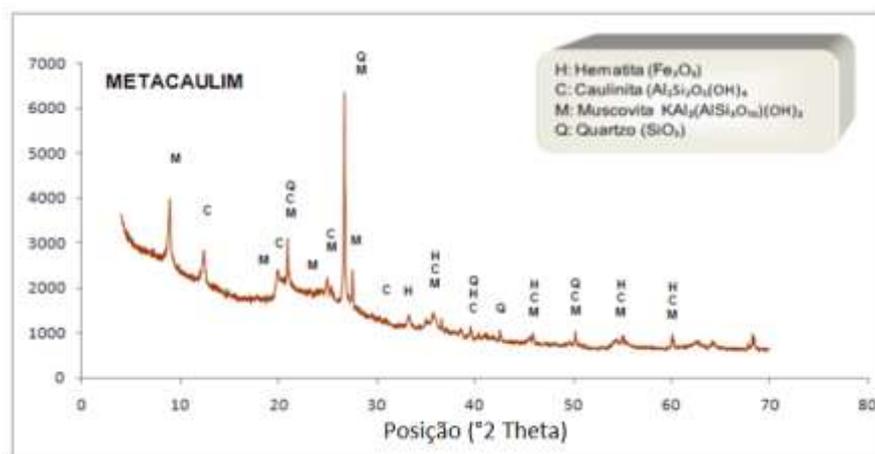


Figura 2. 22 - Difração de raios X do metacaulim anidro (MEDINA, 2011).

Nos concretos com Metacaulim têm-se, também, assim como na sílica ativa, os efeitos *filler* e de densificação da zona da transição decorrentes da elevada finura deste material. Além do efeito *filler* nas misturas de concreto, estes materiais podem substituir parte do cimento Portland, de acordo com a sua reatividade, em concretos com elevadas resistências. As adições proporcionam melhorias nas propriedades no estado fresco, como a maior coesão e a diminuição da exsudação. No estado endurecido representa maior resistência e durabilidade, além da diminuição do custo, por substituir parte do cimento.

Andrade et al. (2010) estudaram concretos com sílica ativa em pó, sílica ativa em dispersão aquosa e metacaulim em substituição a parte do cimento Portland. Foram produzidas quatro misturas de concreto: uma de referência apenas com cimento Portland como material cimentício, outra com adição de 8% de sílica ativa em pó, outra com 8% de sílica ativa em dispersão aquosa e uma última dosagem com adição de 8% de metacaulim. O uso destas adições proporcionou ganhos em termos de resistência à compressão e trabalhabilidade em relação ao concreto sem adições minerais. Como mostra a Figura 2.23, o concreto com adição de metacaulim é o que apresentou melhor desempenho quanto à resistência à compressão aos 28 dias, seguido do concreto com microssílica em dispersão em pó, o concreto com microssílica em dispersão aquosa e por último, apresentando a menor resistência à compressão, o concreto referência com apenas cimento Portland como material aglomerante.

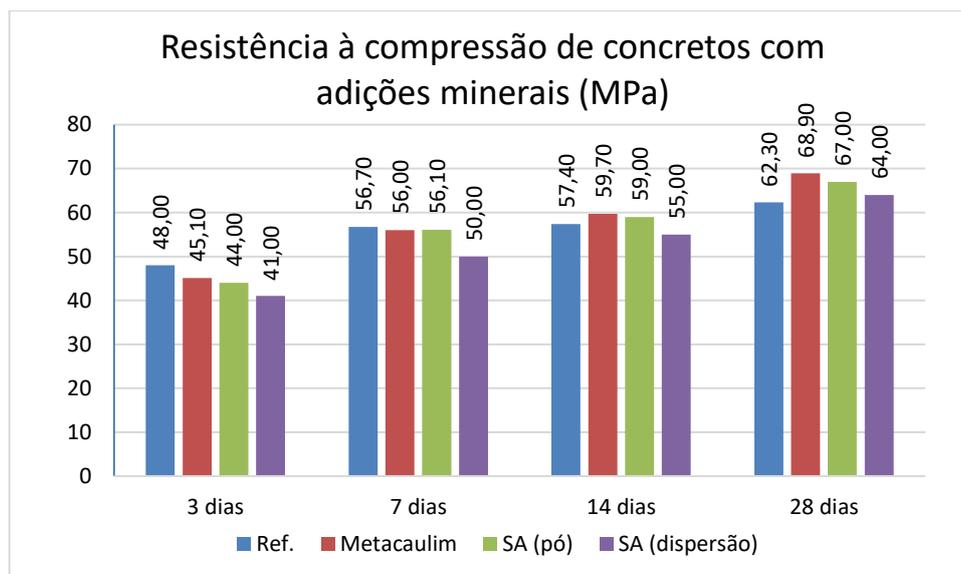


Figura 2. 23 - Evolução da resistência dos concretos com adições minerais ao longo do tempo (ANDRADE et al., 2010).

Hassan et al. (2012) estudaram a influência da adição de metacaulim em concretos auto-adensáveis. Os autores concluíram que a resistência à compressão desses concretos aumenta na medida em que o teor de metacaulim é incrementado em teores entre 0% e 25% em substituição parcial ao cimento. A título de comparação os autores também analisaram concretos auto-adensáveis contendo sílica ativa cuja resistência máxima foi obtida para teores de substituição de 8%. Nesse estudo, as resistências dos concretos contendo 8% de sílica ativa e 8% de metacaulim foram similares, ambas aumentaram em torno de 14% em relação ao traço de referência (sem adições). Porém, ao elevar-se o teor de metacaulim de 8% para 25%, a resistência à compressão aumentou apenas 7%.

Paiva et al. (2012) obtiveram aumentos na resistência à compressão de concretos com adição de 10%, 20% e 30% de metacaulim na presença de aditivos superplastificantes. É importante ressaltar que os autores também analisaram traços sem aditivo e, nesses casos, a resistência dos concretos foi reduzida na medida em que se elevou o teor da adição. Essa redução é atribuída ao fato de as partículas de metacaulim serem muito pequenas e com elevada energia superficial o que faz com elas tendam a se aglomerarem. Essas aglomerações de partículas apresentam baixa reatividade, justificando a redução da resistência, além disso, há um aumento da quantidade de água na mistura quando da adição de metacaulim.

Teodoro et al. (2016) estudaram concretos contendo 10% de substituição, em massa, de cimento Portland por metacaulim HP XW e metacaulim HP MAX, com relação a/c de 0,40. O Metacaulim HP XW é uma adição mineral mais grossa, em termos da dimensão dos

grãos e da finura. Já o Metacaulim HP MAX é uma adição extremamente fina, propondo-se ser altamente reativa. Os autores observaram incrementos de resistência mecânica da ordem de 17,8% e 20,6%, respectivamente, em relação ao concreto de referência, com 28 dias de hidratação.

Yazici et al. (2014) avaliaram a resistência de argamassas face ao ataque do sulfato de sódio (Na_2SO_4) e absorção de água por capilaridade numa substituição de cimento por metacaulim em 0, 5, 10, 15 e 20%, tendo concluído que as argamassas com substituição de 10, 15 e 20% tiveram melhores resultados, e o pior desempenho foi alcançado com argamassa de referência, sem nenhuma substituição.

Duana et al. (2013), ao estudarem pastas de cimento com 10% de metacaulim por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio, notaram uma redução do volume total e refinamento dos poros na amostra com metacaulim aos 28 dias de hidratação, como pode ser observado na Figura 2.24. Os autores comentam que o C-S-H formado devido ao efeito pozolânico e as partículas finas tornam a pasta mais densa, influenciando de forma positiva na resistência e porosidade do material.

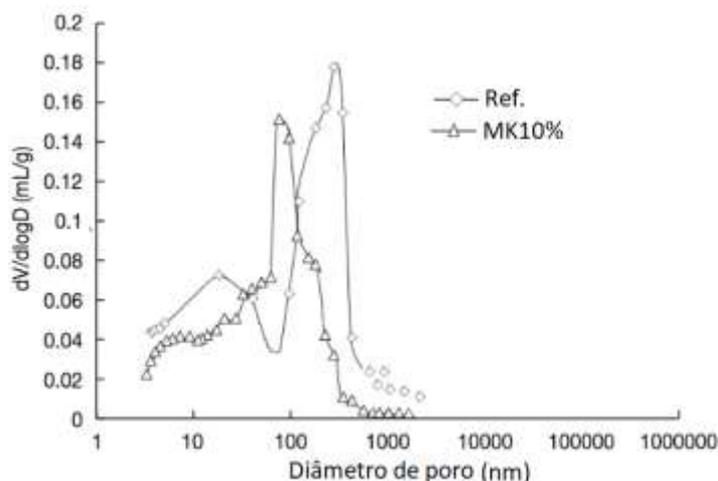


Figura 2. 24 – Porosimetria por intrusão de mercúrio em pasta de cimento com metacaulim (DUANA et al., 2013).

El-Gamal et al. (2017), ao estudarem pastas de cimento com 10% metacaulim por difração de raios X até 90 dias de hidratação, constataram que as amostras com metacaulim apresentam um aumento dos picos referentes ao hidróxido de cálcio entre 1 e 28 dias e uma diminuição até os 90 dias de hidratação. Os autores comentam que este comportamento é

devido ao fato da reação pozolânica em misturas cimentícias com metacaulim ser mais intensa em idades mais avançadas, após os 28 dias, como mostra a Figura 2.25.

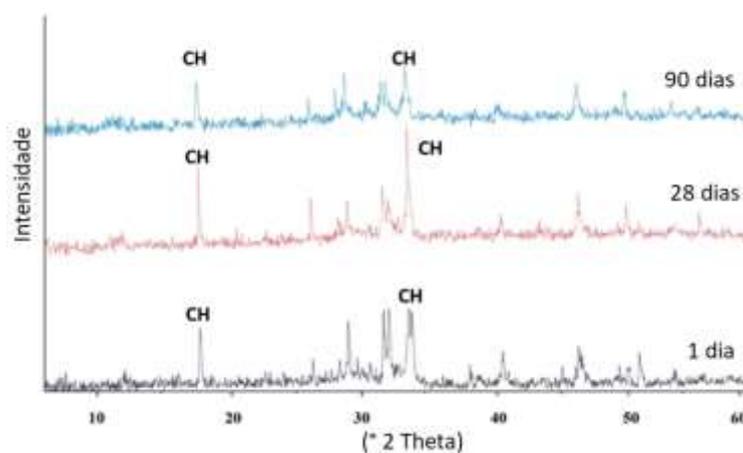


Figura 2. 25 – DRX de pastas de cimento com 10% de metacaulim ao longo da hidratação (EL-GAMAL et al., 2017).

Mlinárik e Kopeckó (2013) estudaram a hidratação de amostras de pastas de cimento onde 17% de cimento foi substituído por metacaulim. Foram utilizados métodos térmicos (TG / DTG / DTA) para avaliar o conteúdo de hidróxido de cálcio em amostras com e sem metacaulim. A comparação entre os valores de hidróxido de cálcio em diferentes amostras pode ser vista na Tabela 2.6. A quantidade de hidróxido de cálcio em amostras de pasta de cimento sem adição de metacaulim aumentou ao longo do tempo, enquanto o conteúdo de hidróxido de cálcio em amostras feitas com metacaulim diminuiu.

Tabela 2. 6 - Quantidades de hidróxido de cálcio em amostras de pasta de cimento realizadas com ou sem metacaulim com a idades de 28 dias e 180 dias (MLINÁRIK e KOPECKÓ, 2013)

Amostras sem metacaulim		Amostras com metacaulim	
Idade	Hidróxido de cálcio (%)	Idade	Hidróxido de cálcio (%)
28 dias	12,81	28 dias	9,02
180 dias	13,03	180 dias	8,43

Abdollahnejada et al. (2014) estudaram pastas de cimento com metacaulim por meio da espectroscopia no infravermelho. Os autores atribuem o pico e cerca de 965 cm^{-1} às ligações Si-O-Si ou Al-O-Si, referentes à polimerização do grupo de silicato com a formação

de C-S-H. Eles comentam que este pico é mais intenso em amostras com metacaulim, em comparação com amostras de referência. As bandas em torno de 1415 cm^{-1} sugerem reações do CO_2 atmosférico com hidróxido de cálcio. Esta intensidade de pico muda com a quantidade de hidróxido de cálcio. A Figura 2.26 mostra um espectro de IR em pasta de cimento com metacaulim estudado por Abdollahnejada et al. (2014).

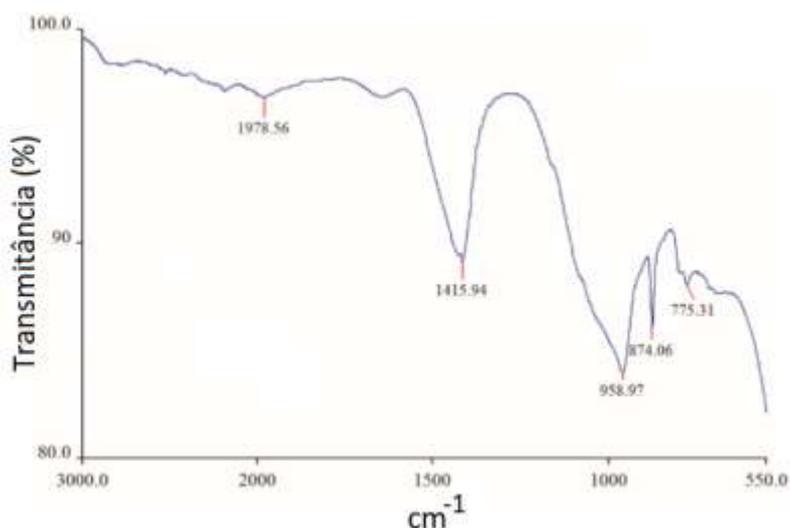


Figura 2. 26 – Espectro de IR de pasta de cimento com metacaulim (ABDOLLAHNEJADA et al., 2014).

A Figura 2.27 mostra os resultados de espectroscopia de RMN (^{29}Si) de pastas de cimento com 100% de cimento puro (a), 10% de metacaulim (b) e com 30% de metacaulim (c), com 1, 7, 28 e 90 dias de hidratação obtidos por Brykov et al. (2015). Os sinais entre 67 e 75 ppm pertencem a tetraedros de SiO_4 isolados (Q0) de fases de silicato do cimento (alita e belita). Os sinais entre 78 e 85 ppm pertencem ao C-S-H, onde o padrão estrutural principal formado de cadeias de silicato com alguns tetraedros AlO_4 . O sinal entre 84 e 85 ppm pertence às unidades Q2, enquanto o sinal entre 78 e 80 ppm pertence às unidades Q1. Durante a reação pozolânica, o metacaulim forma C-S-H com cadeias de aluminossilicatos. A presença de metacaulim afeta o estado polimérico do C-S-H devido à presença de íons de alumínio. Portanto, os produtos da hidratação do cimento na presença de metacaulim é caracterizado por um maior comprimento de cadeia de aluminossilicato, principalmente pelo aumento de espécimes Q2, em comparação com os produtos da hidratação de pastas de cimento sem metacaulim.

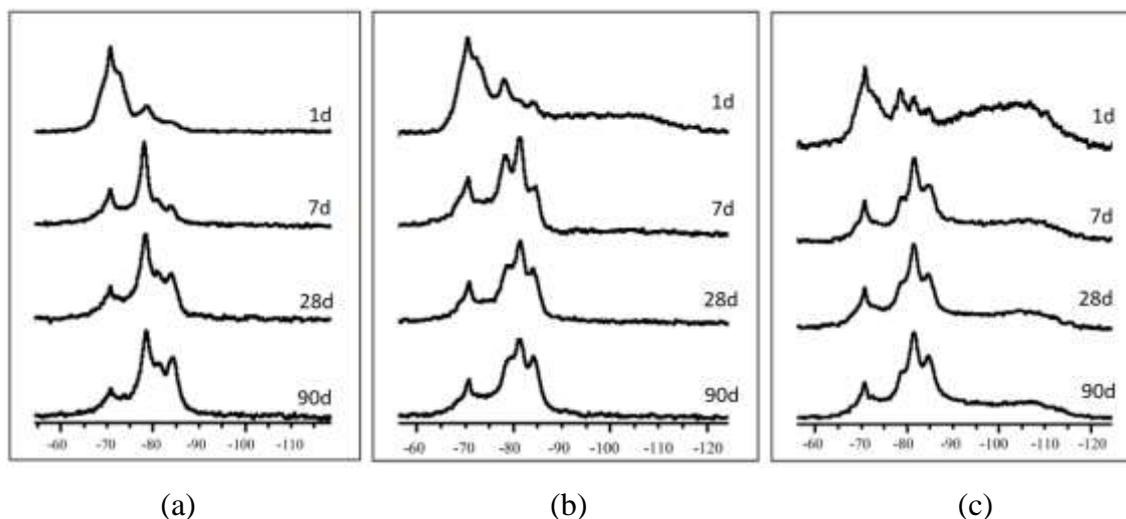


Figura 2. 27 - Espectros de RMN (^{29}Si) de pastas de cimento com 100% de cimento puro (a), 10% de metacaulim (b) e com 30% de metacaulim (c), com 1, 7, 28 e 90 dias de hidratação (BRYKOV et al., 2015).

2.3.1.3 Cinza da casca de arroz

Um dos subprodutos do beneficiamento e processamento do arroz é a casca, um invólucro natural que se forma em volta do grão durante o seu crescimento, considerado um resíduo agrícola sólido de ampla disponibilidade em países produtores de arroz. Essa cobertura externa do grão é equivalente a 20% em massa do arroz produzido, tratando-se de um material fibroso, formado principalmente por celulose, lignina e resíduo orgânico, que possui grande volume e baixa densidade (APRIANTI et al., 2015).

Devido aos impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de resíduos e, tentando reaproveitá-los como fonte alternativa, diversos estudos vêm sendo realizados sobre o uso da CCA como adição mineral na produção de argamassas e concretos (TORKAMAN et al., 2014)

A cinza da casca de arroz (CCA) é o material obtido após a combustão da casca de arroz, nas usinas beneficiadoras de arroz, onde a cinza é queimada para gerar calor e vapor nos processos de beneficiamento dos grãos. A casca de arroz é uma fonte de energia renovável que também se tornou bastante atrativa como substituto dos combustíveis fósseis em usinas geradoras de energia. Estima-se que cada tonelada de arroz produz cerca de 200 kg de casca, o que por combustão gera 40 kg de cinzas (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

A cinza da casca de arroz (CCA) pode ser obtida por processos de queima que se classificam como sistema artesanal, semi-industrializado e industrializado. No processo artesanal, a cinza da casca de arroz é queimada sem controle de temperatura em grelhas dispostas paralelamente; no processo semi-industrializado, o ar é injetado através de dutos metálicos para o interior de um cilindro onde a casca de arroz cai e é incinerada; e o processo industrializado, ou seja, na forma automatizada, a pressão de vapor gerada é controlada em função da queima (MILANI, 2008).

A cinza de casca de arroz (CCA) constitui-se em um dos resíduos agro-industriais de grande produção no mundo. Seu aproveitamento como material pozolânico na construção civil é de extrema importância, tanto econômica quanto ecologicamente, pois impede seu descarte em forma de aterro, que seria um fator gerador de problemas ambientais de poluição do solo, do ar e de rios e córregos.

A cinza da casca do arroz (CCA), como adição mineral, foi classificada por Mehta e Monteiro (2014), em duas categorias de pozolanas:

- a) **pozolana altamente reativa:** proveniente de processo de queima controlado, constituída essencialmente de sílica pura e amorfa;
- b) **pozolana pouco reativa:** proveniente de processos de queima em campo aberto, constituída basicamente por silicatos cristalinos e um pequeno teor de matéria amorfa, indicando que este material, se moído e reduzido a um pó muito fino, tem atividade pozolânica.

Na cinza amorfa com características pozolânicas, fatores como temperatura de queima, taxa de aquecimento, tempo de permanência em ambiente de queima são responsáveis pela reatividade química da cinza, uma vez que influenciam em sua forma estrutural (amorfa ou cristalina), na superfície específica das partículas e no teor de carbono remanescente (SILVA, 2009).

A temperatura de queima da cinza é um fator muito importante para determinar a morfologia da cinza da casca do arroz. Estudos já realizados verificaram que as cinzas apresentam morfologias diferentes de acordo com o tipo de queima a que foi submetida. A atividade pozolânica da CCA está diretamente relacionada a composição morfológica como também ao tempo de moagem desta cinza. A CCA quando produzida a partir de queima controlada, com temperatura inferior a 600° C possui na sua morfologia a presença de sílica

no estado amorfo, obtendo desta forma maior reatividade com o cimento. Quando queimada a temperaturas muito elevadas, observa-se o surgimento de fases cristalinas na estrutura morfológica, diminuindo desta forma a reatividade com outros componentes.

O elevado teor de sílica amorfa presente na cinza da casca do arroz, quando queimada com controle de temperatura, proporciona a este resíduo, devido a sua alta reatividade, diversas aplicações na construção civil, podendo ser utilizada como pozolana adicionada a cimentos, concretos e argamassas, como também, na indústria cerâmica para a fabricação de tijolos prensados, porcelanas e isolantes térmicos (POUEY, 2006).

A Figura 2.28 apresenta um difratograma de raios X, obtido por Rêgo *et al.* (2014), de uma cinza da casca de arroz, produzida por uma usina termoelétrica com controle do processo de queima, no qual pode ser observado o halo amorfo correspondente ao desvio da linha base entre os ângulos de 15 e 30 graus (2θ), mostrando que este material possui estrutura amorfa, para utilização como pozolana altamente reativa.

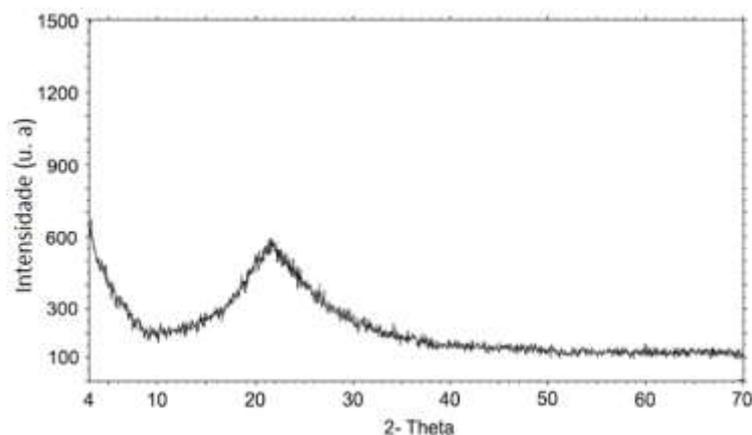


Figura 2. 28 - Difratograma de raios X da cinza da casca de arroz amorfa (REGO et al., 2014).

A CCA tem como um dos principais componentes químicos a sílica (SiO_2) estando em aproximadamente 74% a 97%, independente do processo de queima a qual foi submetida. Após queimada, a cinza da casca de arroz é composta basicamente por dióxido de silício, ou sílica. Os demais compostos que podem ser encontrados em pequenos percentuais na composição química da CCA são óxidos como, K_2O , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 , P_2O_5 , MnO e Cl .

A Tabela 2.7 apresenta a composição química de 10 diferentes cinzas de casca de arroz residuais estudadas por Rêgo (2015). O teor de perda ao fogo das amostras de CCAs residuais apresentaram valores menores que 15%. Através deste parâmetro, pode-se determinar a quantidade de material não queimado nas amostras. O teor de sílica nas

amostras é muito importante, pois será o SiO_2 que reagirá com o Ca(OH)_2 proveniente da hidratação dos silicatos para a formação de compostos com propriedades aglomerantes. As CCAs residuais apresentaram altos teores de sílica entre 80% e 90%. As principais impurezas encontradas nas CCAs residuais foram o óxido de magnésio e potássio com valores geralmente menores, respectivamente, que 1,5 e 2,0%.

Tabela 2. 7 - Composição química da CCA (RÊGO, 2015).

Propriedades Determinadas	CCAs residuais										
	CCA 1	CCA 2	CCA 3	CCA 4	CCA 5	CCA 6	CCA 7	CCA 8	CCA 9	CCA 10	
Perda ao fogo	3,38	6,02	2,39	13,78	11,86	12,03	15,20	4,85	13,27	9,81	
Óxido de magnésio (MgO)	1,31	1,52	0,86	0,56	1,21	1,11	0,61	0,66	1,01	0,40	
Dióxido de silício (SiO_2)	89,08	85,00	90,25	82,62	83,12	81,58	79,13	89,20	81,30	84,95	
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	1,19	1,27	0,92	0,10	0,40	0,44	0,30	0,42	0,44	0,32	
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	0,65	0,15	0,14	0,51	0,08	0,37	0,69	0,50	0,15	0,45	
Óxido de cálcio (CaO)	1,83	1,55	1,48	0,91	1,05	0,98	0,84	0,91	0,91	0,84	
Alcalis totais	Óxido de sódio (Na_2O)	0,17	0,19	0,19	0,21	0,13	0,07	0,15	0,04	0,10	0,21
	Óxido de potássio (K_2O)	1,17	2,06	1,89	0,15	0,14	0,84	0,58	0,89	0,36	0,50
	Equiv. alcalino	0,94	1,55	1,43	0,31	0,22	0,62	0,53	0,63	0,34	0,54

Quando a CCA, constituída por sílica não cristalina, é utilizada no concreto produz efeitos semelhantes ao da sílica ativa, porém, ao contrário desta, as partículas da CCA possuem estrutura celular (reflexo da estrutura da casca), o que é responsável pela elevada superfície específica do resíduo.

Segundo Mohseni et al. (2016) o uso da CCA tem impactos positivos, como a melhoria das propriedades de concretos e argamassas, redução dos efeitos ambientais negativos e diminuição do custo de produção de concreto. O elevado teor de sílica amorfa da CCA, produzida com queima controlada, a tornam apropriada como substituição parcial do cimento em concretos e argamassas.

Fundamentalmente, a melhoria das propriedades mecânicas e de durabilidade de argamassas e concretos produzidos com CCA se deve a reação química entre SiO_2 amorfo e o hidróxido de cálcio (CaOH) liberado durante o processo de hidratação do cimento Portland formando assim, novos produtos cimentantes similares aos formados durante a hidratação do cimento (PAYÁ, 2012).

Rêgo *et. al* (2015) constatou um ganho de resistência à compressão com a incorporação da CCA amorfa em argamassas em relação à uma argamassa de referência, chegando a ganhos de até 27,5% para 20% de substituição aos 28 dias. Com a incorporação da CCA cristalina, apesar da diminuição da resistência à compressão aos 3 dias em relação

a argamassa de referência, ocorreu um aumento da resistência à compressão de cerca de 10% para 28 dias de idade.

Mohseni et al. (2016) constataram uma leve melhora na resistência à compressão do concreto com CCA em diferentes idades. Observa-se que a mistura com 10% de CCA apresentou uma resistência á compressão de quase 57 MPa e a mistura com 15% de CCA apresentou uma leve diminuição da resistência à compressão, como pode ser observado na Figura 2.29.

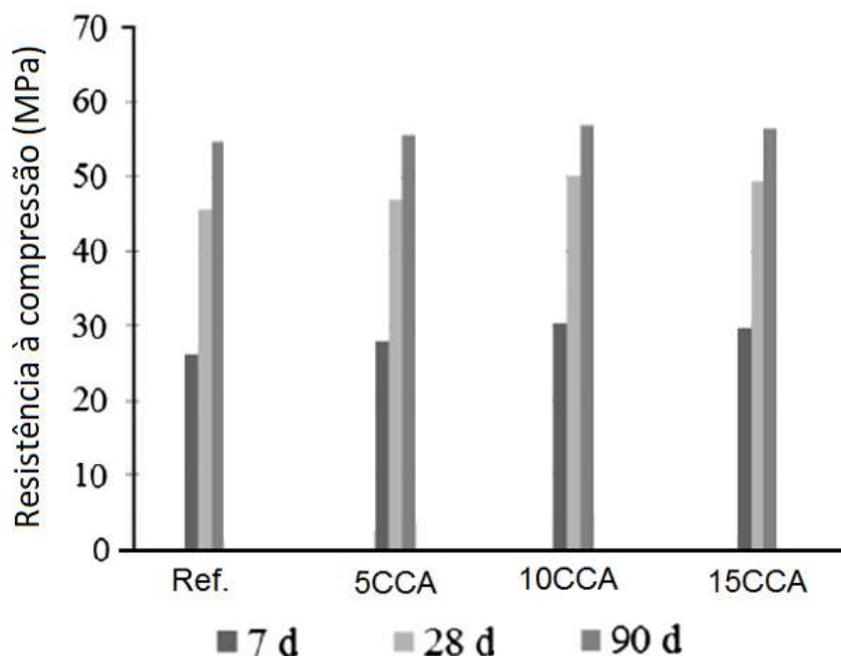


Figura 2. 29 – Resistência à compressão do concreto com cinza de casca de arroz (MOHSENI et al., 2016).

Zahedi et al. (2015) constataram um aumento na resistência à compressão de argamassas com 10% e 15% de CCA cerca de 2,9% e 13,5%, respectivamente, aos 90 dias. No entanto, devido à reatividade lenta das partículas de CCA, a melhora na resistência à compressão, em relação à mistura de referência, só foi observada aos 90 dias. Os teores 5% e 20% de CCA diminuíram a resistência à compressão das argamassas.

A Figura 2.30 apresenta o efeito da cinza de casca de arroz em relação à absorção de água por capilaridade de concretos estudados por Fedumentti (2013). A substituição de cimento por 10% e 20% de cinza de casca de arroz diminuiu a absorção de água dos concretos em 25% e 52%, respectivamente. Os valores médios de absorção observados para os concretos com 0%, 10% e 20% de CCA foram 0,61, 0,46 e 0,29 g/cm², respectivamente.

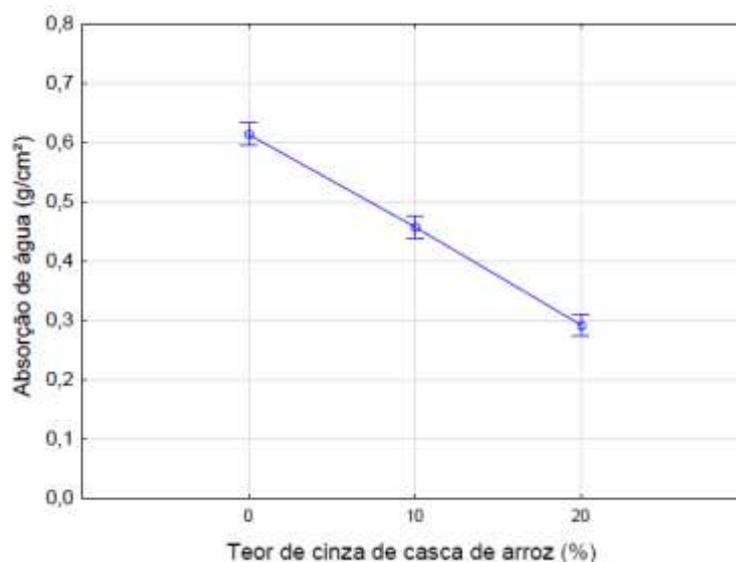


Figura 2. 30 - Efeito da adição de CCA no ensaio de absorção de água por capilaridade (FEDUMENTI, 2013).

De acordo com Della *et al.* (2005), as CCAs obtidas a altas temperaturas possuem superfície específica menor do que as CCAs obtidas com o controle de temperatura.

Quanto a moagem da cinza residual, pode-se dizer que o tempo ideal de moagem, ou seja, a granulometria ideal da cinza também é variável. Um dos fatores que influenciam no tempo de moagem da cinza é a temperatura da casca do arroz, pois o aumento da temperatura promove o agrupamento das partículas. Neste caso, é necessário um tempo de moagem maior ou ainda uma relação maior entre o peso de bolas do moinho e a quantidade de cinza a ser moída (CORDEIRO, 2006)

A Figura 2.31 retrata a morfologia das partículas da cinza da casca de arroz estudada por Souza (2011), que é caracterizada por elementos de formatos variados e diversos tamanhos.

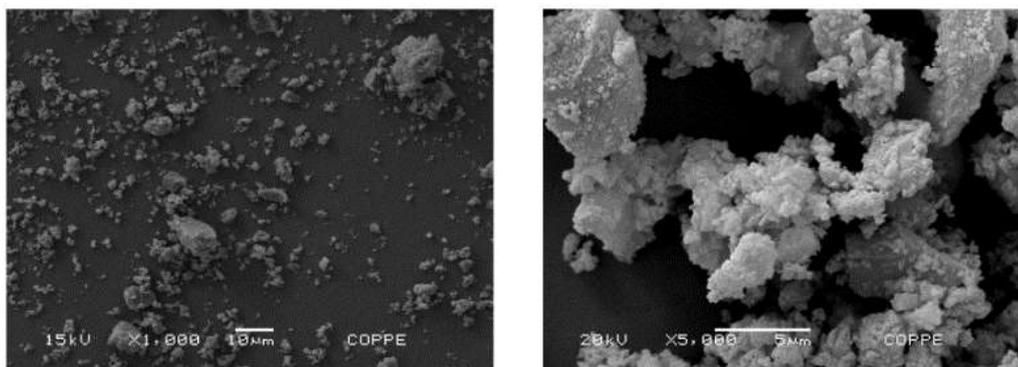


Figura 2. 31 - Microscopia eletrônica de varredura da CCA (SOUZA, 2011).

Rêgo *et al.* (2014) caracterizaram cinzas de casca de arroz submetidas a diferentes tempos de moagem (5h e 20h) por meio da microscopia eletrônica de varredura. As amostras de cinzas de casca de arroz produzida sob temperatura controlada, com elevado teor de sílica amorfa, apresentou poros intersticiais menores do que 500 nm. Estes poros intersticiais dependem do processo de calcinação e tem uma significativa influência sobre a superfície específica e a reatividade da CCA. A Figura 2.32 mostra a estrutura da superfície e morfologia de uma amostra de CCA amorfa após 5 h de moagem.

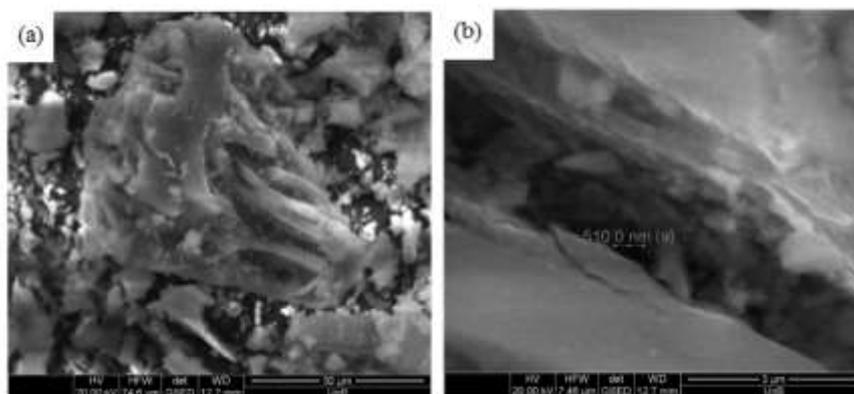


Figura 2. 32 - Estrutura da superfície e morfologia da CCA amorfa após 5 h de moagem: (a) partícula de CCA com ampliação de 2.000 vezes, mostrando macroporos; (b) partícula de CCA com ampliação de 20.000 vezes, mostrando poros intersticiais dentro de macroporos (RÊGO et al.).

Tuan et al. (2011) ao estudarem concretos de alta resistência com cinza de casca de arroz e sílica ativa perceberam uma redução significativa da porosidade nas amostras com 20% de sílica ativa ou 20% de cinza de casca de arroz em substituição parcial ao cimento, em relação à amostra de referência. Os autores comentam que redução da porosidade

proporcionada pela adição de sílica ativa ou cinza de casca de arroz foi semelhante, como pode ser observado na Figura 2.33.

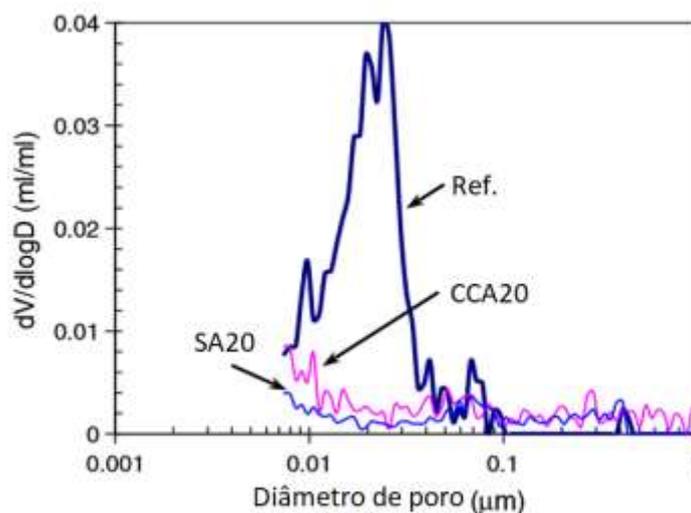


Figura 2. 33 – Porograma obtido com a porosimetria por intrusão de mercúrio de concretos de alta resistência com cinza de casca de arroz e sílica ativa (TUAN et al., 2011).

Chik et al. (2011) estudaram pastas de cimento com cinza de casca de arroz por DRX e notaram que os picos referentes ao hidróxido de cálcio diminuíram de intensidade com a incorporação de CCA. Pode-se notar na Figura 2.34 que os picos do CH são mais altos a 7 e 14 dias e, em idades posteriores, especialmente aos 60 dias, há uma redução significativa na intensidade devido ao consumo de CH nas amostras com CCA.

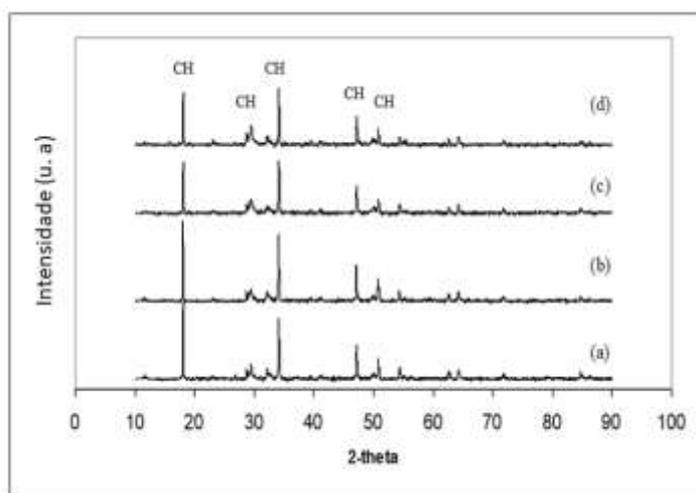


Figura 2. 34 – DRX de pastas de cimento com 15% de CCA aos: (a) 7 dias (b) 14 dias (c) 28 dias (d) 60 dias (CHIK et al., 2011).

Sivakumar (2009) investigou a hidratação de pastas de cimento com substituição de 20% de cimento Portland por cinza de casca de arroz, por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho (Figura 2.35). Os autores comentam que a banda característica a 1095 cm^{-1} tem uma intensidade mais forte no espectro obtido com 1 hora de hidratação. A partir de 1 dia, observa-se uma tendência decrescente de intensidade desse pico. Isso indica o início da reação pozolânica. A partir de 1 dia percebe-se o aumento da intensidade relativa à banda correspondente ao C-S-H (975 cm^{-1}). A 4 semanas a banda a 519 cm^{-1} diminui enquanto a 462 cm^{-1} tem um aumento de intensidade. Esta é uma evidência do maior grau de polimerização do C-S-H formado.

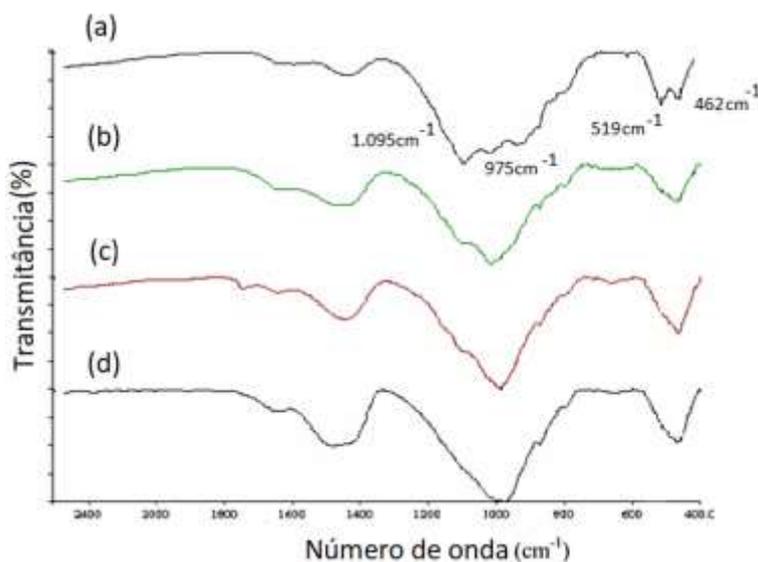


Figura 2. 35 - Espectros de pasta de cimento com 20% de CCA: (a) 1 hora, (b) 1 dia, (c) 1 semana e (d) 4 semanas (SIVAKUMAR, 2009).

2.2.2 Misturas ternárias com cimento Portland e adições minerais

As adições minerais podem ser associadas em diversas combinações e teores variados, criando-se misturas de cimento com dois tipos de adição, as quais são denominadas ternárias, de maneira que estas adições podem ser incorporadas aos concretos por diferentes métodos, incluindo a substituição parcial em massa de cimento e a inclusão como um aumento da quantidade de aglomerante. As adições minerais altamente reativas, como a sílica ativa, o metacaulim e a cinza de casca de arroz, que são materiais pozolânicos de alta reatividade, quando usadas em substituição parcial ao cimento trazem aos concretos

benefícios tecnológicos, melhorando ainda mais as suas propriedades, quando comparadas com misturas binárias.

Concretos com misturas ternárias de aglomerantes bem proporcionadas têm suas reações conjuntas, resultando em uma microestrutura de pasta com menor porosidade e permeabilidade. Esta diminuição na permeabilidade do concreto é decorrente de ações físicas e pozolânicas, que ocorrem no processo de hidratação dos constituintes dos aglomerantes.

Hoppe Filho (2008) afirma que o concreto de alto desempenho composto por misturas ternárias, com cimento Portland e adições pozolânicas, é um material apropriado para produzir estruturas duráveis com menor custo, sendo possível produzir estruturas de concreto de alto desempenho, com boa durabilidade e com baixo consumo de cimento.

Metha e Monteiro (2014) comenta que há um crescimento no emprego das misturas ternárias com cinza volante, sílica ativa, metacaulim e cinza de casca de arroz, pois estas melhoram as propriedades do concreto no estado fresco e endurecido e também fornecem concretos mais econômicos.

Hussain e Sastry (2014) avaliaram a resistência à compressão aos 28 dias de concretos contendo sílica ativa (7,5%) e nanossílica (2%). Foram elaborados dois traços de concreto com resistências características de 40 MPa e 50 MPa. Para cada traço estudado variou-se o teor de sílica ativa (5%, 7,5%, 10% e 15%) e de nanossílica (1%, 1,5%, 2%, 2,5%), a fim de se estudar a influência de cada adição separadamente. Por último a combinação das duas adições foi analisada. A Tabela 2.8 apresenta os resultados obtidos por Hussain e Sastry (2014).

Tabela 2. 8 - Resistência característica à compressão dos concretos estudados por Hussain e Sastry (2014).

Teor de sílica ativa (%)	Teos de nanossílica (%)	Resist. compressão (MPa)	
		Traço 40MPa	Traço 50MPa
0	0	49,56	57,04
5	0	57,19	61,00
7,5	0	61,24	69,89
10	0	48,74	44,58
15	0	46,22	42,07
0	1	54,11	62,27
0	1,5	55,25	65,79
0	2	59,61	69,72
0	2,5	47,00	51,42
7,5	2	62,25	71,50

Nota-se que a combinação das duas adições gerou maiores resistências à compressão nos concretos. Além disso, também pode-se concluir que teores de adição de nanossílica acima de 2% e de sílica ativa acima de 10%, levam à uma redução da resistência à compressão dos concretos.

Garg et. al (2016) ao estudarem a carbonatação e a penetração de cloretos em misturas ternárias contendo nanossílica e sílica ativa em substituição parcial ao cimento perceberam que a combinação adequada de sílica ativa e nanossílica resultou em um melhor desempenho em relação à resistência mecânica e durabilidade em comparação com a mistura de referência e as misturas binárias, contendo cimento nanossílica ou sílica ativa.

Isaia e Gastaldini (2005) ressaltam que misturas cimentícias com teores elevados de adições pozolânicas podem trazer inconvenientes como a maior vulnerabilidade à carbonatação. Estudos realizados pelo autor mostraram que misturas binárias e ternárias de cinza volante com cinza de casca de arroz, sílica ativa ou escória de alto-forno apresentam velocidade de carbonatação crescente com o aumento do teor das adições minerais, devido ao fato de as mesmas possuírem menores teores de cimento e menor teor de hidróxido de cálcio remanescente. Entretanto, as adições minerais influencia na porosidade, isto é, há um refinamento do tamanho e quantidade dos poros do concreto, o que diminui assim a permeabilidade à água e gases no interior da pasta.

Garg et al. (2016), ao investigarem misturas ternárias contendo cimento Portland, sílica ativa e nanossílica verificaram que a relação Ca / Si diminui em amostras contendo sílica ativa e / ou nanossílica. Além disso, os autores comentam que amostras com nanossílica em conjunto com sílica ativa apresentam relação Ca / Si menor em relação às misturas com estes materiais utilizados individualmente. Os autores atribuem esse comportamento ao maior conteúdo de C-S-H destas misturas, levando à densificação da matriz cimentícia. A Figura 2.36 uma micrografia obtida com MEV e microanálise de raio-X em argamassa com substituição parcial de cimento por nanossílica e sílica ativa.

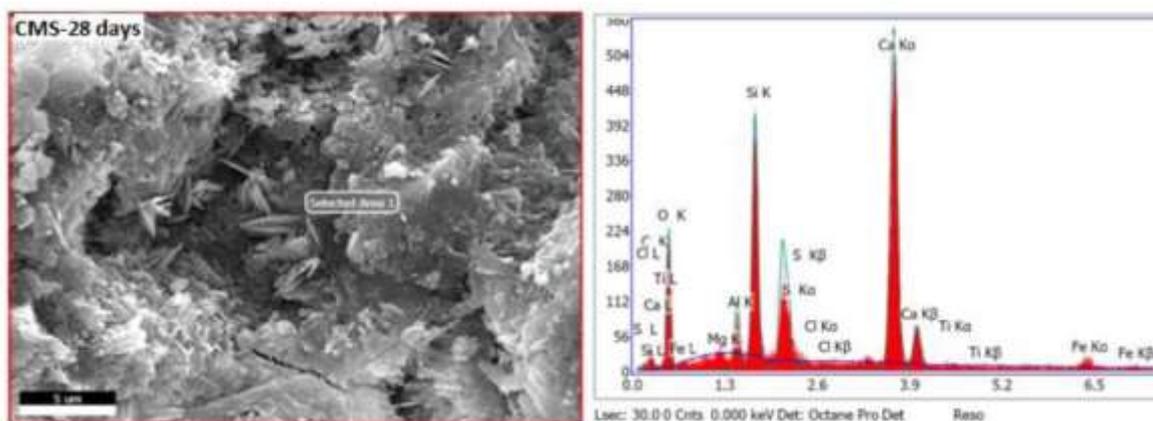


Figura 2. 36 - Microscopia eletrônica de varredura em argamassa com nanossílica e sílica ativa com 28 dias de hidratação (GARG ET AL., 2016).

Gesoglu et al. (2016), ao estudarem a resistência à compressão de concretos com misturas cimentícias binárias e ternárias, com cimento Portland, nanossílica e sílica ativa observaram três comportamentos distintos: em primeiro lugar, a resistência à compressão dos concretos aumentou continuamente nas amostras com até 2% de nanossílica. Com 3% de nanossílica a resistência à compressão diminuiu, com ou sem sílica ativa.. Em segundo lugar, os concretos com a sílica ativa apresentaram menor resistência à compressão até os 7 dias, após esse período foi observado o aumento da resistência em relação às amostras sem sílica ativa, independentemente do conteúdo de nanossílica. A redução da resistência inicial do concreto com nanossílica foi observada especialmente entre 1 e 3 dias, o que pode ser atribuído à falta de hidróxido de cálcio em idades muito precoces. Da mesma forma, o efeito positivo da sílica ativa foi observado após 14 dias. Finalmente, a resistência inicial dos concretos com nanossílica e sílica ativa excedeu a resistência dos concretos com sílica ativa, e sem nanossílica, especialmente até os 7 dias devido ao fato de que o processo de hidratação do cimento em idades avançadas é significativamente aumentado pela nanossílica. No entanto, considerando a hidratação do cimento em idades posteriores, conforme controlado pela capacidade de difusão iônica, uma estrutura de gel compacta, proporcionada pelos produtos da atividade pozolânica da nanossílica pode resultar no bloqueio da difusão e, assim, dificultar a hidratação do cimento e conseqüentemente o ganho de resistência em idades posteriores. A Figura 2.37 mostra a resistência à compressão de concretos com misturas cimentícias binárias e ternárias estudadas por Gesoglu et al. (2016).

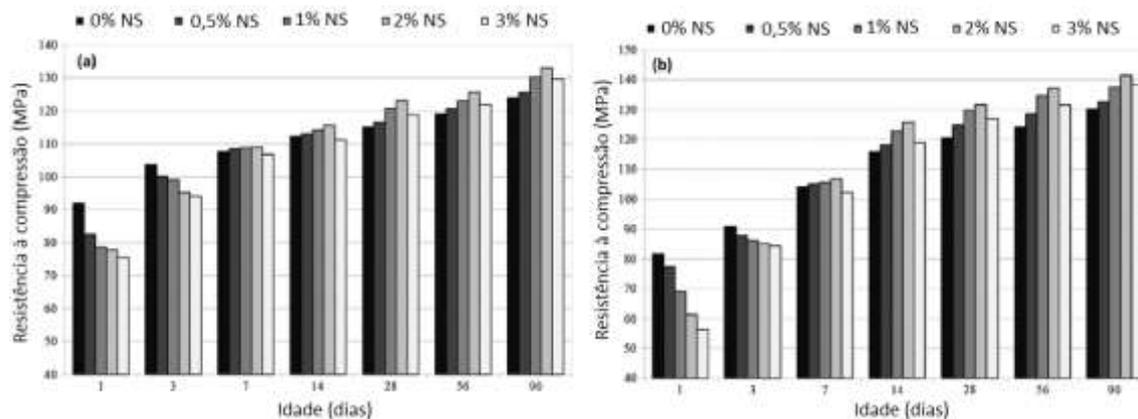


Figura 2. 37 - Resistência à compressão em diferentes idades de concretos com nanossílica (a) 0% de sílica ativa e (b) 10% de sílica ativa (GESOGLU, 2016).

A Figura 2.38 mostra o desenvolvimento da resistência à compressão nas idades de 1 dia, 3 dias e 7 dias de pastas binárias e ternárias com sílica ativa, cinza volante e nanossílica, estudadas por Chen et al. (2016). Como pode ser visto, a resistência à compressão das pastas contendo partículas sílica ativa ou nanossílica é maior que a referência, independentemente do teor utilizado (2,0%, 4,0% ou 6,0%) e, ao aumentar o teor destas adições a resistência à compressão também foi aumentada. Observa-se também que o efeito da nanossílica na resistência à compressão é superior ao efeito da sílica ativa. As misturas com 30% de cinza volante apresentaram resistência à compressão menor que a referência em todas as idades, porém quando utilizada em conjunto com sílica ativa ou nanossílica a redução da resistência é mitigada sendo que, este efeito é mais pronunciado quando utilizam-se cinza volante e nanossílica em conjunto.

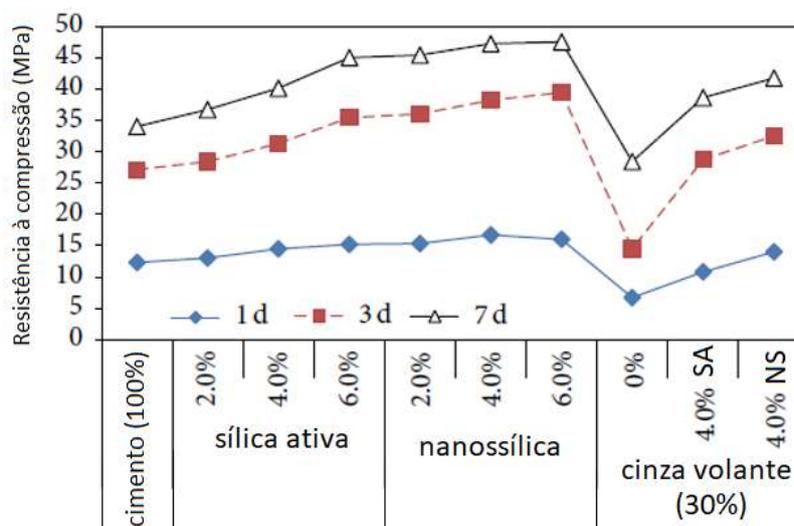


Figura 2. 38 - Resistência à compressão de pastas cimento com sílica ativa, cinza volante e nanossílica com 1, 3 e 7 dias de cura (CHEN, et al., 2016).

POLOJU et al. (2017) perceberam um aumento na resistência à compressão do concreto auto-adensável, com 75% de cinzas volantes, de cerca de 45% em amostras com a adição de 1,5% de nanossílica em relação à amostra de referência aos 28 dias. Os autores ainda comentam que as amostras com nanossílica tiveram uma redução acentuada na permeabilidade, observada por meio do ensaio de absorção capilar.

Abreu et al. (2017) produziram concretos de alta resistência com misturas cimentícias binárias e ternárias, contendo Cimento Portland CPV, nanossílica estabilizada e sílica ativa. Os autores observaram o melhor desempenho em relação à resistência à compressão na mistura com 0,5% de nanossílica estabilizada e 7% de sílica ativa, em comparação com uma mistura de referência e uma mistura contendo 7% de sílica ativa, sem nanossílica, aos 7 e 28 dias, como pode ser observado na Figura 2.39.

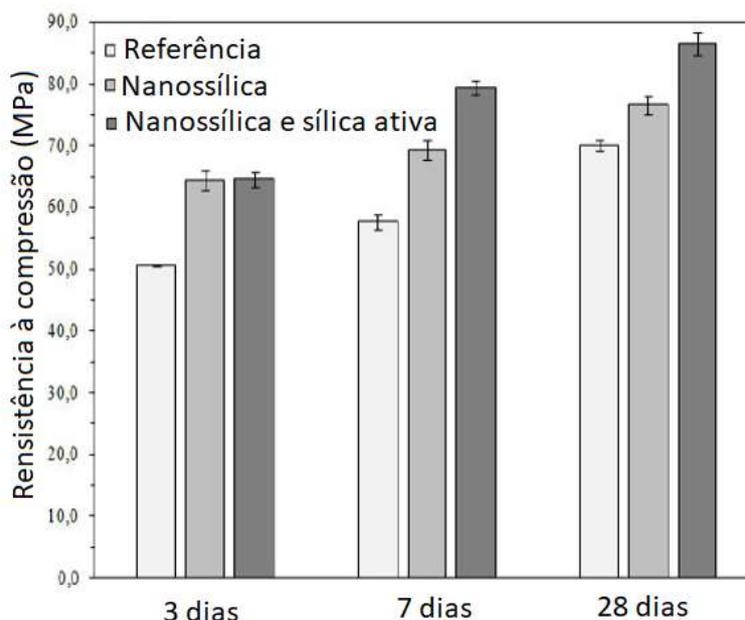


Figura 2. 39 – Resistência à compressão em concretos com nanossílica estabilizada e de sílica ativa (ABREU et al., 2017).

JANKOVIC et al. (2016), ao avaliarem a resistência à compressão de concretos de alta resistência com 2% e 5% de nanossílica e 20% de sílica ativa, constataram um efeito positivo na resistência à compressão nas misturas com a adição de 2% de nanossílica. Os autores comentam que a combinação entre 20% de sílica ativa e 5% de nanossílica configuram uma super dosagem, diminuindo a resistência mecânica do concreto.

Li et al. (2015), também constataram o aumento da resistência à compressão em misturas com 1% e 3% de nanossílica, com a incorporação de 20% de sílica ativa e 10% de cinza volante, aos 28 dias de cura úmida (a) e cura quente (b), como mostra a Figura 2.40. Os autores atribuem esse comportamento à aceleração da hidratação e ao efeito pozolânico. O autores ainda comentam sobre as dificuldades de dispersão da nanossílica quando incorporada em quantidades acima de 3%, em relação a massa do cimento.

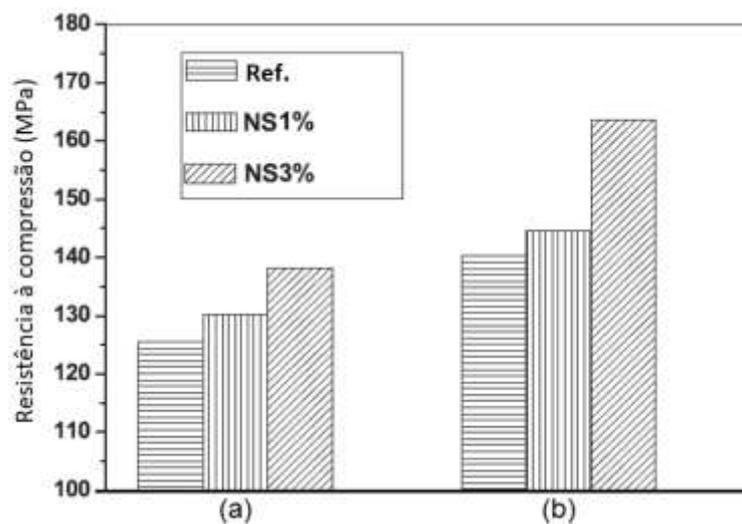


Figura 2. 40 – Resistência de misturas cimentícias com nanossílica, com 28 dias de cura úmida (a) e cura quente (b) (LI et al., 2015).

Li et al. (2015) comparam micrografias de misturas cimentícias sem nanossílica e com 1% de nanossílica, contendo ainda sílica ativa e cinza volante (Figura 2.41). É possível perceber uma microestrutura mais densa na amostra com nanossílica. Os autores atribuem estas características ao efeito pozolânico e ao refinamento da estrutura porosa na amostra com nanossílica.

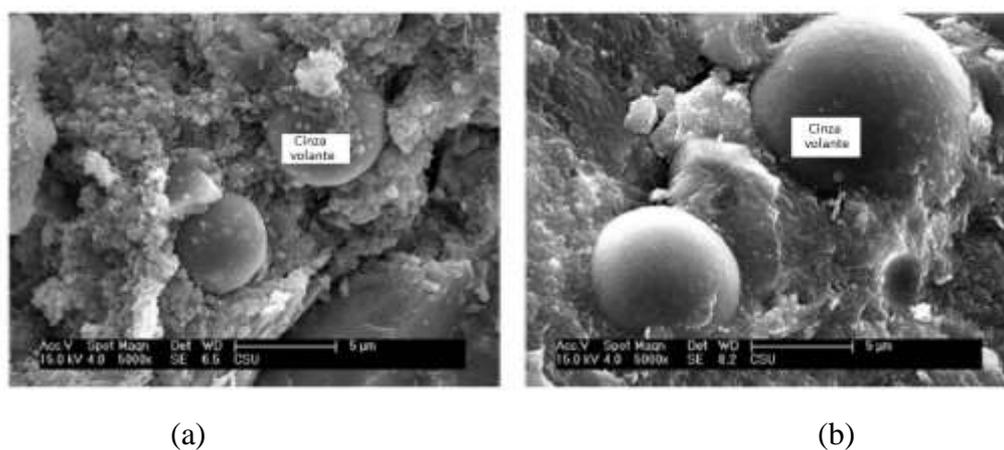


Figura 2. 41 – Micrografias de misturas cimentícias: a) sem nanossílica e b) com 1% de nanossílica (LI et al., 2015).

2.3 CONTRIBUIÇÕES DESTA PESQUISA

Como dito anteriormente, existem poucos estudos sobre os efeitos da nanossílica coloidal nas propriedades dos materiais cimentícios, sobretudo, estudos que avaliem a microestrutura de misturas ternárias, contendo cimento Portland, adições minerais altamente reativas e nanossílica coloidal. Até o presente momento foram observados poucos estudos (HUSSAIN e SASTRY, 2014; Li et al., 2015; GARG ET AL., 2016; GESOGLU, 2016; CHEN, et al., 2016; JANKOVIC et al., 2016; POLOJU et al., 2017; ABREU et al., 2017) sobre a microestrutura de misturas ternárias contendo cimento Portland, nanossílica e sílica ativa e, não foram observados estudos sobre misturas ternárias contendo cimento Portland, nanossílica e metacaulim ou cinza de casca de arroz.

Contudo, este trabalho visa, além de complementar as pesquisas já realizadas, contribuir com a pesquisa científica por meio da investigação do comportamento de misturas ternárias, contendo cimento Portland e adições minerais altamente reativas (sílica ativa, metacaulim e cinza de casca de arroz), com ênfase no estudo da microestrutura, com o intuito de colaborar para o preenchimento de lacunas ainda existentes no meio científico sobre os efeitos causados pela associação desses materiais nas misturas cimentícias e sua relação com as propriedades e as interações das variáveis de composição.

A compreensão da relação entre a microestrutura e as propriedades dos materiais cimentícios com nanossílica e adições minerais altamente reativas são fundamentais para a obtenção de concretos de elevada resistência. Desse modo, é essencial dar continuidade aos estudos existentes, visando um melhor entendimento dos aspectos relacionados com a microestrutura e as propriedades de materiais cimentícios com nanossílica e adições minerais altamente reativas.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

A seguir serão explanados os procedimentos metodológicos a serem executados nesta pesquisa abordando a descrição dos materiais e métodos a serem empregados. O programa experimental desta Tese de Doutorado foi elaborado com o objetivo de investigar o efeito da nanossílica coloidal, utilizada individualmente e em conjunto com adições minerais altamente reativas, na microestrutura de pastas de cimento Portland, contribuindo para o estudo desses materiais como alternativa para produção de concretos e argamassas.

Para atender aos objetivos desta pesquisa o programa experimental está dividido em três etapas: (1) Caracterização dos materiais; (2) Produção de argamassas e determinação do Índice de desempenho da nanossílica e/ou das adições minerais altamente reativas com cimento Portland; (3) caracterização da microestrutura das pastas de cimento Portland com nanossílica e adições minerais. A Figura 3.1 mostra um organograma com as fases desta pesquisa com os materiais e técnicas a serem utilizados.

Para a operacionalização da pesquisa, as variáveis serão classificadas em dependentes e independentes. As variáveis independentes são aquelas que afetam outras variáveis, mas não precisam estar relacionadas entre si. As variáveis dependentes são aquelas afetadas ou explicadas pelas variáveis independentes, variando de acordo com as mudanças nas variáveis independentes. Para este trabalho consideram-se como variáveis independentes:

- Agregado miúdo das argamassas: 1872g de areia normal brasileira, mantendo-se traços com proporção 1:3;
- Cimento: CPII-F32 para as argamassas e CPI-40 para produção das pastas;
- Relação água/material cimentício: 0,48 para as argamassas e 0,35 para as pastas;
- Substituições do cimento: 5%, 10% e 15% de substituição do cimento por adições minerais altamente reativas (sílica Ativa, metacaulim e cinza de casca de arroz), e 1%, 2%, 3%,5% e 10% de substituição do cimento por nanossílica coloidal;
- Tipo de cura das pastas e argamassas: úmida.

Consideram-se variáveis dependentes:

- Consistência das argamassas;
- Consistência das pastas;
- Aditivo superplastificante: Aditivo a base de policarboxilato em teor suficiente para manter o índice de consistência em $195\text{mm} \pm 10\text{ mm}$ para as argamassas e $260\text{mm} \pm 10\text{ mm}$ para as pastas;
- Resistência à compressão das pastas e argamassas;
- Resistência à tração das argamassas;
- Microestrutura das pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e/ou adições minerais altamente reativas.

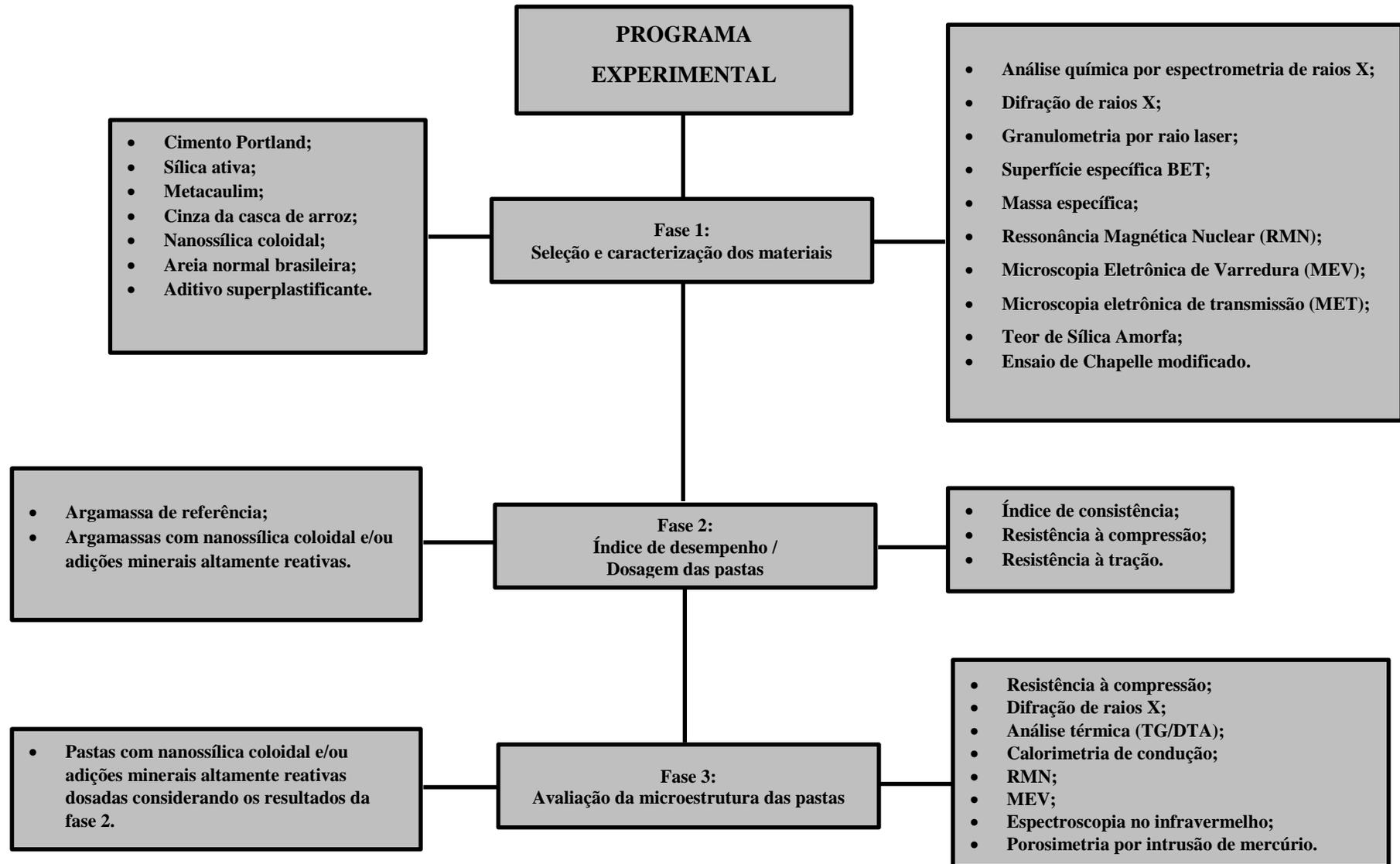


Figura 3. 1 - Organograma com o programa experimental.

3.1 FASE 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Esta etapa tem como objetivo a caracterização dos materiais a serem utilizadas nesta pesquisa. Os resultados da caracterização dos materiais serão fundamentais para o entendimento das influências que a nanossílica coloidal e as adições minerais altamente reativas exercem sobre a microestrutura das pastas de cimento.

Para a realização deste programa experimental foram utilizados os seguintes materiais:

- Dois tipos de cimento Portland: cimento CP II-F 32 para a determinação do Índice de desempenho com cimento Portland da nanossílica coloidal e das adições minerais altamente reativas, conforme especificado pela NBR 5752 (ABNT, 2014), e o cimento CPI-40 para a caracterização da microestrutura das pastas de cimento Portland com nanossílica e adições minerais altamente reativas;
- Nanossílica coloidal: nanossílica em suspensão com 30% de concentração de nanopartículas de SiO₂;
- Três tipos de adições minerais altamente reativas: Sílica Ativa, Metacaulim e cinza da casca de arroz.
- Areia Normal Brasileira para determinação do índice de desempenho com cimento Portland da nanossílica coloidal e das adições minerais altamente reativas;
- Aditivo superplastificante a base de policarboxilato.

De acordo com a NBR 5752, Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (ABNT, 2014), deve-se utilizar o cimento CP II-F 32 para a determinação do índice de desempenho. Para a confecção das pastas foi utilizado o cimento CPI-40, por se tratar de um cimento puro, sem adições minerais que poderiam interferir nos em alguns ensaios para avaliação da microestrutura dificultando a interpretação dos resultados.

A Figura 3.2 mostra um organograma com a fase 1 do programa experimental.

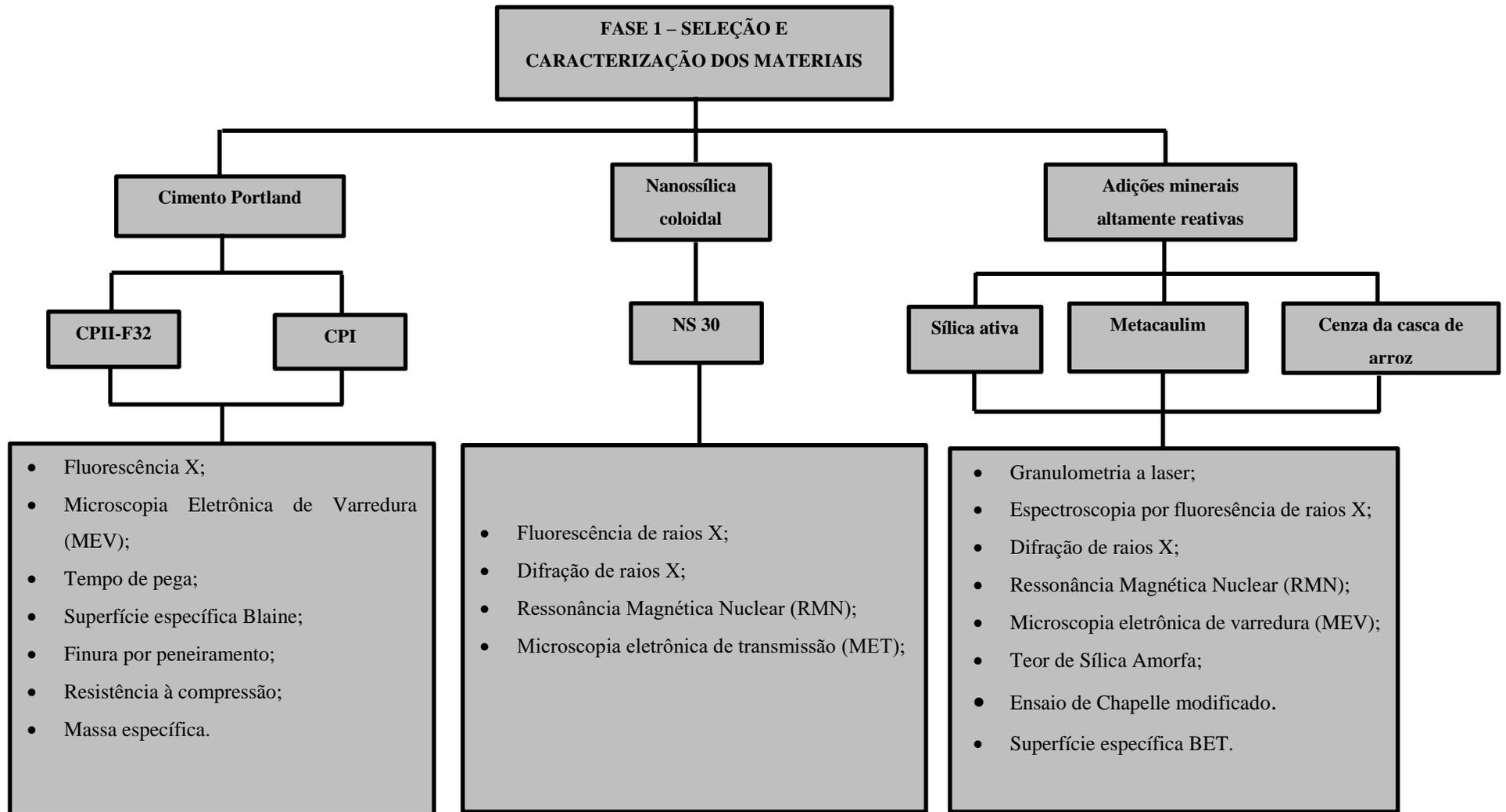


Figura 3. 2 - Organograma com a fase 1 do programa experimental.

A seguir apresentam-se os ensaios de caracterização realizados.

- Ensaios para a caracterização do cimento Portland:
 - _ Análise química por fluorescência de raios X;
 - _ Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
 - _ Tempos de início e fim de pega (NBR NM 65 - ABNT, 2003);
 - _ Superfície específica Blaine (NBR 16372 - ABNT, 2015);
 - _ Finura por peneiramento (NBR 11579 - ABNT, 2013);
 - _ Resistência à compressão (NBR 7215 - ABNT, 1997);
 - _ Massa específica (NBR NM 23 - ABNT, 2001);

- Ensaios para a caracterização das adições minerais altamente reativas:
 - _ Análise química por fluorescência de raios X;
 - _ Difração de raios X;
 - _ Granulometria por raio laser;
 - _ Superfície específica BET;
 - _ Massa específica (NBR NM 23 - ABNT, 2001);
 - _ Ressonância Magnética Nuclear (RMN);
 - _ Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
 - _ Teor de Sílica Amorfa;
 - _ Ensaio de Chapelle modificado.

- Ensaios para a caracterização da nanossílica coloidal:
 - _ Espectroscopia por fluorescência de raios X;
 - _ Difração de raios X;
 - _ Ressonância Magnética Nuclear (RMN);
 - _ Microscopia eletrônica de transmissão (MET);

3.1.1 Ensaios de caracterização dos materiais

Neste item serão comentados alguns dos ensaios de caracterização de materiais realizados neste trabalho.

3.1.1.1 Granulometria a laser

Os ensaios de granulometria a laser da sílica ativa e do metacaulim foram realizados no Laboratório de FURNAS em Aparecida de Goiânia e a granulometria a laser da cinza de casca de arroz foi determinada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Esta avaliação é muito importante pois a distribuição granulométrica é um dos fatores que influenciam na reatividade das adições minerais. O ensaio de granulometria a laser foi realizado conforme descrito na norma EDANA ERT 420.2-02:2002b. Foi utilizado o granulômetro a Laser - CILAS - Mod. Microcurve. Antes e depois de cada ensaio foi executado o procedimento de limpeza do equipamento. Foi utilizado como dispersante o álcool (99,8%). As amostras em pó e secas, após depositadas no equipamento, foram submetidas ao ultrassom por 60 seg. Para determinar o diâmetro das partículas foram analisadas três amostras, para a análise de dados foi utilizado o software “The Particle Expert”. A Figura 3.3 mostra o granulômetro a laser utilizado no laboratório de FURNAS.



Figura 3. 3 - Granulômetro a laser a ser utilizado na pesquisa.

3.1.1.2 Superfície específica BET

O ensaio de superfície específica BET foi realizado no laboratório de materiais de construção civil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo – IPT. Esta técnica foi aplicada para avaliação da superfície específica das adições minerais altamente reativas. Esta é uma técnica que baseia-se em uma teoria matemática com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás hidrogênio sobre uma superfície sólida e serve como base para análise e medição da área superficial específica de um material. Esta avaliação é fundamental, pois a superfície específica é um dos fatores que determinam a reatividade das adições minerais altamente reativas.

3.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – Universidade Federal de Goiás, em Goiânia, tendo como objetivo a avaliação da morfologia e tamanho das partículas das adições minerais altamente reativas. As amostras foram fixadas em fita adesiva de carbono sobre porta amostras de latão, e recobertas com ouro como material condutor. As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-IT300 operado em alto vácuo, com tensão de aceleração de elétrons de 5 a 7 Kv.

3.1.1.4 Microscopia Eletrônica de transmissão

Esta técnica foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como o objetivo de avaliar o tamanho e a morfologia das partículas da nanossílica. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), Jeol, JEM-2100, equipado com EDS, Thermo scientific. Para a preparação da amostra foram realizados os seguintes procedimentos: o material foi diluído em água destilada a 30% (suspensão); nova diluição de 1/10 (alíquota de 0,1ml da suspensão com 1,0ml de água); banho de ultrassom por 10min para homogeneizar a amostra; colocação do material em uma tela suporte (hidrofóbica); secagem do material por cerca de 2hs em ambiente natural.

A Figura 3.4 mostra o microscópio eletrônico utilizado para a microscopia eletrônica de transmissão.



Figura 3. 4 - Microscópio eletrônico utilizada para a microscopia eletrônica de transmissão.

Foi realizada também a análise química qualitativa através da espectroscopia de energia dispersiva, também conhecida por *EDS* (*Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry*), na qual o detector de raios X do equipamento de *EDS* mede o número de raios X, ou seja, a energia dos fótons (que é a partícula elementar mediadora da força eletromagnética) dos raios X, varia de alguns keV (kilo elétron-volt) a algumas centenas de keV. Ao analisar uma matéria é gerada esta energia eletromagnética devido à transição de elétrons nos átomos. A energia eletromagnética é de natureza ondulatória, portanto os raios X sofrem interferências. Desta forma é possível medir essa energia e assim identificando o componente químico (RANGEL, 2011).

3.1.1.5 Análise química por fluorescência de raios X

A análise química por fluorescência de raios X foi realizada no laboratório de FURNAS em Aparecida de Goiânia. Esta técnica foi utilizada para caracterizar quimicamente o cimento e as adições minerais altamente reativas por meio da análise quantitativa da concentração de elementos nas amostras. O equipamento utilizado foi o espectrômetro de fluorescência de Raios-X Shimadzu EDX 720, com alvo de ródio, fonte de raios-X SST-MAX, com saída de 4kW, operado a 160 mA. Para as análises utilizou-se o software SuperQ. Para a preparação das amostras 8 gramas do material foi prensado em prensa manual por 3 minutos a 20 toneladas formando uma pastilha compacta e homogênea. A Figura 3.5 mostra o espectrômetro de raios-X utilizado nesta pesquisa.



Figura 3. 5 - Espectrômetro de raios-X utilizado na pesquisa.

3.1.1.6 Difração de raios X

O ensaio de difração de raios-X foi realizado no Instituto de Geologia da Universidade de Brasília. A Difração de raios-X foi empregada para a caracterização das adições minerais e nanossílica coloidal, permitindo a identificação compostos cristalinos nas amostras.

O nível de vitrificação pode ser determinado por este método, mas apenas qualitativamente, por meio da análise dos picos produzidos pelo DRX. Embora esta seja uma técnica qualitativa, em geral, quanto menor a incidência de picos bem definidos no gráfico resultante do ensaio (apresentando uma curva mais suave, porém, cheia de “ruídos”), maior é o grau de vitrificação do produto, e no caso das adições pozolânicas, demonstra maior reatividade. O equipamento utilizado foi o difratômetro RIGAKU – ULTIMA IV, com tubo de cobre e filtro de níquel, sob 30 kV e 15 mA, sua varredura foi de 2° a 70° com 2° por minuto.

3.1.1.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear foi realizada no Instituto de Química da Universidade de Brasília. Esta técnica foi aplicada para avaliação da estrutura química de amostras das adições minerais altamente reativas e da nanossílica em escala atômica.

A análise das adições minerais altamente reativas e da nanossílica por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si pode auxiliar na identificação de estruturas amorfas. De acordo com Cordeiro *et al.* (2009), a sílica em grupamentos do tipo Q^4 (-110 ppm), identificado nos espectros de ressonância, é um indicativo da sílica em estado amorfo.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de alta resolução da marca Bruker – Ascend 600. Os espectros de ^{29}Si foram obtidos a partir de pulsos de radiofrequência com duração de 4,2 μs . Para melhorar a relação sinal ruído o experimento é repetido (da ordem de 1000 até 3000 vezes) e é obtido um sinal médio. O tempo entre experimentos, necessário para permitir o retorno dos núcleos ao estado de equilíbrio, foi de 3600s para o caso do ^{29}Si . Os espectros do ^{27}Al foram medidos em pulsos com duração de 0,5 μs e tempo de retorno de 0,5s. Todos espectros foram obtidos por transformada de Fourier a partir dos decaimentos medidos.

3.1.1.8 Teor de sílica amorfa

O desempenho das pozolanas altamente reativas, no que se refere à atividade pozolânica, depende de alguns fatores, entre eles a estrutura do SiO_2 que deve ser essencialmente não-cristalina. Com isto, a determinação do teor de sílica amorfa das adições minerais e da nanossílica coloidal foi importante nesta pesquisa para a avaliação da reatividade destes materiais.

Para a determinação do teor de sílica amorfa das adições minerais foi utilizado o método analítico rápido (PAYÁ, 2001). O Método utilizado por Payá (2001) baseia-se na metodologia desenvolvida por Kreshkov (1965). Este método consiste em tratar a amostra que está sendo estudada com uma solução de glicerol de hidróxido de bário, utilizando fenolftaleína de alizarina como indicador. O método consiste em uma avaliação do quantitativo da sílica amorfa livre baseado em uma mudança de cor da solução de glicerol ao ser colocado um indicador.

3.1.1.9 Ensaio de Chapelle modificado

O método Chapelle modificado foi realizado de acordo com a NBR 15895 (ABNT, 2010), no Laboratório de Materiais de Construção Civil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), para a avaliação química quantitativa da atividade pozolânica das

adições minerais altamente reativas, através da determinação do teor de óxido de cálcio fixado.

O método Chapelle, baseado em diretrizes gerais da publicação — *Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires* (RAVERDY et al. 1980), consiste na determinação do consumo de cal em decorrência da atividade pozolânica, fazendo-se reagir uma amostra do material pozolânico seco e moído, com de óxido de cálcio, mantidos em água em ebulição, sob agitação magnética. Calcula-se a quantidade de CaO fixada pelo material pozolânico. O resultado é expresso em mg de Ca(OH)_2 fixado por g de material pozolânico.

3.2 FASE 2: ÍNDICE DE DESEMPENHO COM CIMENTO PORTLAND

O Índice de desempenho com cimento Portland é um método que avalia o comportamento, em relação à resistência mecânica, de uma argamassa preparada com adição pozolânica em relação a uma argamassa referência, preparada apenas com cimento Portland como aglomerante.

A NBR 5752 - Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (ABNT, 2014) é a mais recente norma que prescreve o método para determinação do Índice de desempenho com cimento Portland dos materiais pozolânicos. Esta norma, juntamente com a NBR 15894-2 - Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: determinação do índice de desempenho com cimento aos 7 dias (ABNT, 2010) e a ABNT NBR 13956-3 - Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias (ABNT, 2012) foram elaboradas a partir da revisão e substituição da NBR 5752 - Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland - Índice de atividade pozolânica com cimento (ABNT, 1992), determinando modificações como fixação da relação água/cimento das argamassas com a utilização de aditivo superplastificante para manter o índice de consistência normal das argamassas com adição pozolânica.

Neste contexto, a Fase 2 desta pesquisa tem como objetivo avaliar o índice de desempenho com cimento Portland da nanossílica coloidal e das adições minerais altamente reativas (sílica ativa, metacaulim e cinza da casca de arroz) aos 1, 7 e 28 dias de acordo com

os métodos descritos nas normas NBR 15894-2 (ABNT, 2010), NBR 13956-3 (ABNT, 2012) e NBR 5752 (ABNT, 2014).

A avaliação do índice de desempenho foi um dos parâmetros utilizados para a determinação das dosagens das pastas de cimento Portland produzidas na Fase 3 desta pesquisa.

De acordo com o método para determinação do Índice de Desempenho de adições pozolânicas com o cimento Portland, descrito nas normas citadas anteriormente, devem ser confeccionadas duas argamassas, uma contendo apenas cimento Portland como material aglomerante e outra contendo adição Pozolânica em substituição parcial de cimento Portland. O método determina a quantidade de materiais suficiente para efetuar a moldagem de 6 corpos de prova de argamassa com relação água/cimento de 0,48.

Para cada traço de argamassa produzido nesta pesquisa foram realizadas 2 argamassadas, sendo que, para cada argamassada foram moldados 6 corpos de prova, totalizando 12 corpos de prova para cada traço. Dos 12 corpos de prova produzidos foram rompidos 4 em cada data (1, 7 e 28 dias de hidratação), desta forma, o Índice de Desempenho com cimento Portland foi avaliado aos 1, 7 e 28 dias de hidratação.

Ressalta-se que os métodos contidos nas normas citadas determinam que o Índice de desempenho da sílica Ativa e do metacaulim com cimento Portland deve ser obtido aos 7 dias, sendo que, deve ser utilizado um teor de 10% e 15% de adição em substituição parcial ao cimento, respectivamente. Para as demais adições pozolânicas o Índice de Desempenho deve ser obtido aos 28 dias, considerando-se 25% de adição em substituição parcial ao cimento. Entretanto, com o objetivo de fazer avaliações mais amplas, os teores de adição serão variados e o Índice de Desempenho será obtido em diferentes idades.

Neste trabalho, inicialmente foram produzidas 40 misturas distintas de argamassa sendo uma mistura referência, três misturas com adição da nanossílica NS30 (suspensão aquosa com concentração de 30% de nanopartículas de SiO_2), variando teores em 1, 2 e 3%. Mais doze misturas com adição de sílica ativa (5%, 10% e 15%) e nanossílica NS30 (1%, 2% e 3%), doze misturas com adição de metacaulim (5%, 10% e 15%) e nanossílica NS30 (1%, 2% e 3%) e doze misturas com adição de cinza de casca de arroz (5%, 10% e 15%) e nanossílica NS30 (1%, 2% e 3%). As nanossílicas e as adições minerais altamente reativas foram adicionadas às misturas em substituição de cimento Portland, em massa.

A nanossílica coloidal utilizada nesta pesquisa é comercializada em forma de suspensão aquosa, desta forma, com o intuito de manter fixa a relação a/c em 0,48, a

quantidade de água contida na dispersão foi subtraída da quantidade de água de cada mistura em relação à mistura referência.

Para que as misturas com adições minerais e nanossílica tivessem consistência semelhante à da mistura referência foi utilizado um aditivo superplastificante a base de policarboxilato, em teor suficiente para manter o índice de consistência em + ou – 10mm da consistência da argamassa referência, medida na mesa de consistência de acordo o método descrito pela NBR 13276 (ABNT, 2005).

A Tabela 3.1 apresenta a quantidade de materiais para a confecção das argamassas utilizadas para a determinação do Índice de Desempenho com cimento Portland.

Tabela 3. 1 - Composições dos traços das argamassas para determinação do Índice de Desempenho com cimento Portland.

N	ARGAMASSA	CIMENTO CII F (g)	AREIA (g)	ÁGUA (g)	SÍLICA ATIVA (g)	METACAULIM (g)	CCA (g)	NS 15 (g)	NS 30 (g)	(%) ADITIVO SP
1	REFERÊNCIA	624,0	1872,00	300	-----	-----	-----		-----	-----
2	NS-1%	617,76	1872,00	285,55	-----	-----	-----	-----	20,8	0,30
3	NS-2%	611,52	1872,00	271,1	-----	-----	-----	-----	41,6	0,40
4	NS-3%	605,28	1872,00	256,66	-----	-----	-----	-----	62,4	0,60
5	SA5%	592,80	1872,00	300	31,2	-----	-----	-----	-----	0,15
6	SA5%/NS-1%	586,56	1872,00	285,55	31,2	-----	-----	-----	20,8	0,35
7	SA5%/NS-2%	580,32	1872,00	271,1	31,2	-----	-----	-----	41,6	0,45
8	SA5%/NS-3%	574,08	1872,00	256,66	31,2	-----	-----	-----	62,4	0,65
9	SA 10%	561,00	1872,00	300	62,4	-----	-----	-----	-----	0,30
10	SA10%/NS-1%	555,36	1872,00	285,55	62,4	-----	-----	-----	20,8	0,40
11	SA10%/NS-2%	549,12	1872,00	271,1	62,4	-----	-----	-----	41,6	0,50
12	SA10%/NS-3%	542,88	1872,00	256,66	62,4	-----	-----	-----	62,4	0,80
13	SA 15%	530,40	1872,00	300	93,6	-----	-----	-----	-----	0,35
14	SA15%/NS-1%	524,16	1872,00	285,55	93,6	-----	-----	-----	20,8	0,45
15	SA15%/NS-2%	517,92	1872,00	271,1	93,6	-----	-----	-----	41,6	0,60
16	SA15%/NS-3%	511,68	1872,00	256,66	93,6	-----	-----	-----	62,4	0,90
17	MC 5%	592,80	1872,00	300	-----	31,2	-----	-----	-----	0,15
18	MC 5%/NS-1%	586,56	1872,00	285,55	-----	31,2	-----	-----	20,8	0,40
19	MC 5%/NS-2%	580,32	1872,00	271,1	-----	31,2	-----	-----	41,6	0,70
20	MC 5%/NS-3%	574,08	1872,00	256,66	-----	31,2	-----	-----	62,4	1,10
21	MC 10%	561,00	1872,00	300	-----	62,4	-----	-----	-----	0,20
22	MC 10%/NS-1%	555,36	1872,00	285,55	-----	62,4	-----	-----	20,8	0,50
23	MC 10%/NS-2%	549,12	1872,00	271,1	-----	62,4	-----	-----	41,6	0,75
24	MC 10%/NS-3%	542,88	1872,00	256,66	-----	62,4	-----	-----	62,4	1,20
25	MC 15%	530,40	1872,00	300	-----	93,6	-----	-----	-----	0,30
26	MC 15%/NS-1%	524,16	1872,00	285,55	-----	93,6	-----	-----	20,8	0,60
27	MC 15%/NS-2%	517,92	1872,00	271,1	-----	93,6	-----	-----	41,6	0,80
28	MC 15%/NS-3%	511,68	1872,00	256,66	-----	93,6	-----	-----	62,4	1,30
29	CCA 5%	592,80	1872,00	300	-----	-----	31,2	-----	-----	0,10
30	CCA5%/NS-1%	586,56	1872,00	285,55	-----	-----	31,2	-----	20,8	0,40
31	CCA5%/NS-2%	580,32	1872,00	271,1	-----	-----	31,2	-----	41,6	0,60
32	CCA 5%/NS-3%	574,08	1872,00	256,66	-----	-----	31,2	-----	62,4	0,80
33	CCA 10%	561,00	1872,00	300	-----	-----	62,4	-----	-----	0,15
34	CCA10%/NS-1%	555,36	1872,00	285,55	-----	-----	62,4	-----	20,8	0,45
35	CCA10%/NS-2%	549,12	1872,00	271,1	-----	-----	62,4	-----	41,6	0,70
36	CCA 10%/NS-3%	542,88	1872,00	256,66	-----	-----	62,4	-----	62,4	1,00
37	CCA 15%	530,40	1872,00	300	-----	-----	93,6	-----	-----	0,20
38	CCA15%/NS-1%	524,16	1872,00	285,55	-----	-----	93,6	-----	20,8	0,50
39	CCA15%/NS-2%	517,92	1872,00	271,1	-----	-----	93,6	-----	41,6	0,80
40	CCA 15%/NS-3%	511,68	1872,00	256,66	-----	-----	93,6	-----	62,4	1,20

As misturas com 10% de substituição de adições minerais altamente reativas apresentaram uma tendência de crescimento do índice de desempenho com cimento Portland à medida que se aumentou os teores de nanossílica coloidal. Em razão deste comportamento decidiu-se produzir misturas com 5% e 10% de nanossílica coloidal, em substituição parcial ao cimento, com o intuito de avaliar as influências que elevados teores de nanossílica coloidal, utilizada individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas, podem exercer sobre o índice de desempenho das misturas. Os resultados de índice de desempenho das misturas ternárias serão discutidos com mais detalhes no item 4.2.3.

Assim, foram produzidas misturas com 5% e 10% de nanossílica coloidal e 10% de sílica ativa e cinza de casca de arroz e 15% de metacaulim, em substituição parcial ao cimento, com o intuito de avaliar as influências que elevados teores de nanossílica coloidal, utilizada individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas. A Tabela 3.2 mostra a dosagem dos materiais das misturas com 5% e 10% de nanossílica utilizada individualmente ou com 10% de cada adição mineral altamente reativa, bem como a quantidade de aditivo superplastificante para manter o índice de consistência em + ou – 10mm da consistência da argamassa referência.

Tabela 3. 2 -Composições dos traços das argamassas para determinação do Índice de desempenho com cimento Portland de misturas com elevados teores de nanossílica.

N	ARGAMASSAS	CIMENTO CPII F (g)	AREIA (g)	ÁGUA (g)	SÍLICA ATIVA (g)	METACAU LIM (g)	CCA (g)	NS 30 (g)	(%) ADITIVO SP
1	NS5%	592,80	1872,00	227,20	-----	-----	-----	104,00	2,00
2	NS10%	561,60	1872,00	154,60	-----	-----	-----	208,00	4,00
3	SA10%/NS-5%	530,40	1872,00	227,20	62,40	-----	-----	104,00	2,30
4	SA10%/NS-10%	499,20	1872,00	154,60	62,40	-----	-----	208,00	4,50
5	MC10%/NS-5%	499,20	1872,00	227,20	-----	93,60	-----	104,00	2,50
6	MC10%/NS-10%	468,00	1872,00	154,60	-----	93,60	-----	208,00	5,20
7	CCA10%/NS-5%	530,40	1872,00	227,20	-----	-----	62,40	104,00	2,70
8	CCA10%/NS-10%	499,20	1872,00	154,60	-----	-----	62,40	208,00	5,40

Após a mistura das argamassas foram moldados corpos de prova em fôrmas cilíndricas com dimensões 5 x 10cm e mantidos em câmara úmida durante 24 horas. Após este período os corpos de prova foram desmoldados e submetidos à cura submersos em água saturada de cal até a data do rompimento. A Figura 3.6 mostra alguns corpos de prova após

a moldagem (a) e um grupo de corpos de prova após serem desmoldados, pesados e identificados (b).



Figura 3. 6 - a) Corpos de prova após a moldagem; b) e após serem desmoldados, pesados.

Após serem desmoldados e identificados, os corpos de prova foram retificados para regularização de suas extremidades e submetidos ao ensaio de resistência à compressão conforme a NBR 5739 (ABNT, 2007). A Figura 3.7 ilustra a retificação de um corpo de prova (a) e a realização do ensaio de resistência a compressão (b).



Figura 3. 7 - a) retificação de corpo de prova; b) e ensaio de resistência à compressão.

Após a obtenção dos resultados de resistência à compressão foi determinado o índice de desempenho com cimento Portland aos 1, 7 e 28 dias pela Equação 3.1:

$$I_{\text{cimento}} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde:

I_{cimento} = Índice de desempenho com cimento Portland;

f_{cB} = resistência média dos corpos de prova moldados com a argamassa B (cimento e adição mineral / nanossílica coloidal);

f_{cA} = resistência média dos corpos de prova moldados com a argamassa A (cimento).

Com objetivo de avaliar a resistência à tração das misturas com nanossílica coloidal, utilizada individualmente e em conjunto com as adições minerais altamente reativas, foi realizado o ensaio de tração por compressão diametral conforme a NBR 7222 (ABNT, 2011) nas 8 misturas:

- a) REFERÊNCIA
- b) NS3%
- c) SA10%
- d) SA10%-NS3%
- e) MC10%
- f) MC10%-NS3%
- g) CCA10%
- h) CCA10%-NS3%

Para o ensaio de tração por compressão diametral foram moldados 12 corpos de prova cilíndricos, com dimensões 5 x 10cm, para cada uma das misturas citadas. A resistência à tração por compressão diametral foi determinada aos 1, 7 e 28 dias, rompendo-se 4 corpos de prova em cada idade. A resistência à tração por compressão diametral foi calculada pela Equação 3.2:

$$f_{ct,sp} = \frac{2 F}{\pi d l} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde:

$f_{ct,sp}$ é a resistência à tração por compressão diametral, expressa com três algarismos significativos, em megapascals (MPa);

F = força máxima obtida no ensaio (N);

d = diâmetro do corpo de prova (mm);

l = comprimento do corpo de prova (mm).

3.2.1 Análise estatística dos resultados de resistência à compressão

Neste trabalho foi realizada a análise de variância para verificar se existem diferenças significativas entre as médias dos resultados de resistência à compressão das argamassas e pastas produzidas.

De acordo com Lewis (1995), a análise de variância é uma ferramenta estatística que permite concluir, com um grau de confiança pré-determinado, se existem ou não diferenças entre as médias de mais de duas populações. Essa comparação é feita por meio de um teste de hipóteses, onde as hipóteses testadas são:

- Hipótese Nula (H₀): não existe diferença entre as médias;
- Hipótese Alternativa (H₁): pelo menos uma média é diferente das demais.

Uma das formas de concluir esse teste é por meio da probabilidade de significância (*p*-valor). Esta mede a força da evidência contra H₀ em uma escala numérica. Um *p*-valor pequeno indica uma forte evidência para se rejeitar H₀. O valor de referência utilizado neste trabalho foi de 5% ($\alpha = 0,05$). Isto representa a probabilidade de se rejeitar H₀. Logo, o nível de confiança associado ao teste é de 95%. Sendo assim, utiliza-se a seguinte regra de decisão:

- Rejeitar H₀ se *p*-valor < 0,05;
- Não rejeitar H₀ se *p*-valor ≥ 0,05.

Se a análise estatística conduz à hipótese de que as diferenças observadas entre as médias amostrais são devidas às variações aleatórias na amostra, conclui-se que as médias dos resultados de resistência à compressão são iguais. Por outro lado, se pelo menos uma das médias amostrais for diferente das demais, conclui-se que as médias não são iguais e as variáveis em questão exercem mudanças significativas no comportamento das propriedades estudadas.

Foi realizada também a comparação múltipla entre as médias de resistência à compressão, importante nos casos de rejeição da hipótese de igualdade. Assim, é importante que se verifiquem quais médias são consideradas diferentes. Para esta comparação, utilizou-se o teste de Duncan, para que se separem as variáveis aplicadas ao estudo em grupos homogêneos, agrupando médias estatisticamente semelhantes e separando as médias diferentes.

A Figura 3.8 mostra um organograma com a identificação das misturas produzidas na Fase 2 do programa experimental.

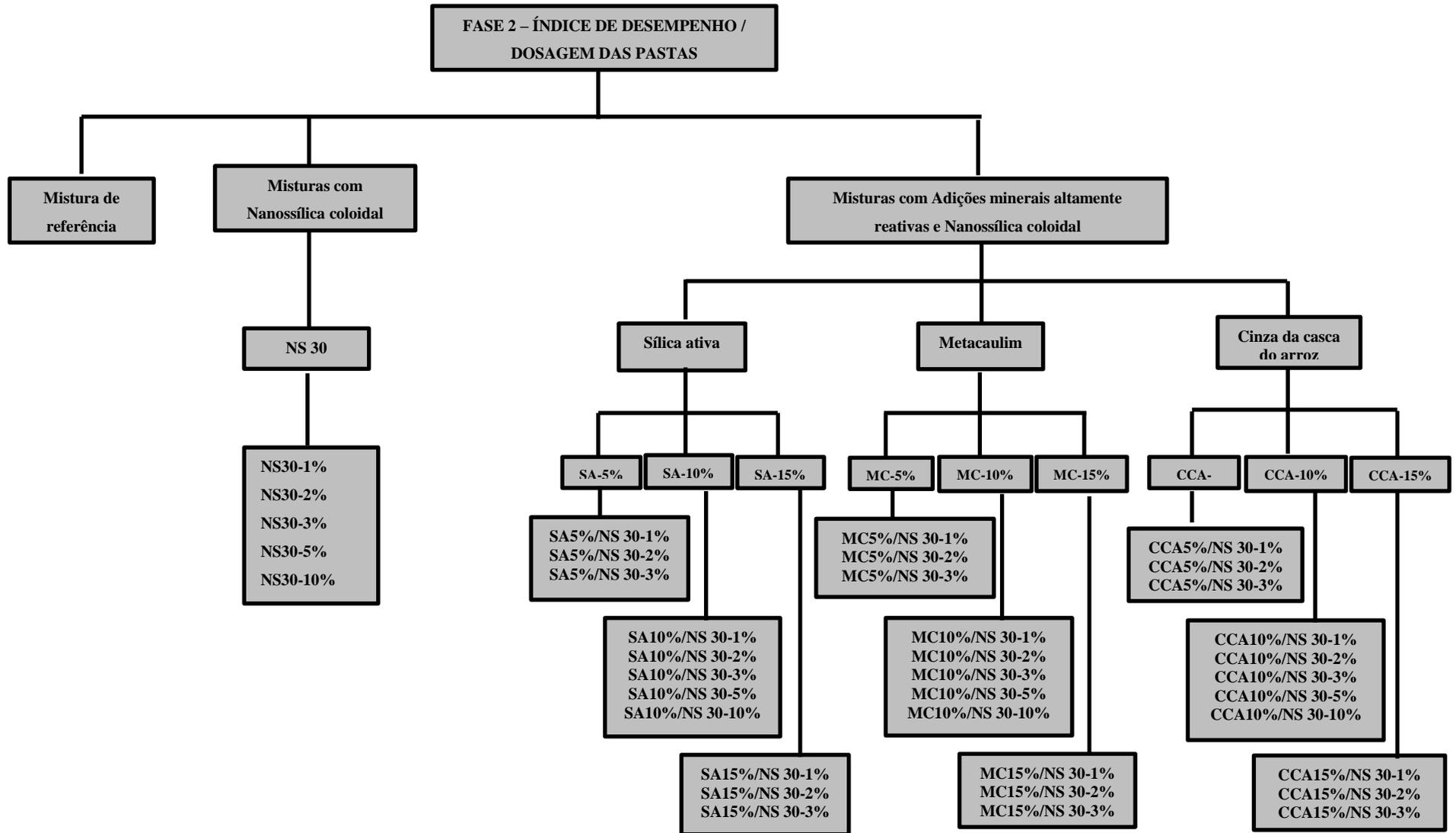


Figura 3. 8 - Organograma com a Fase 2 do programa experimental.

3.3 FASE 3: AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA DAS PASTAS DE CIMENTO HIDRATADAS

Esta fase do programa experimental foi realizada para atender ao objetivo de investigar o efeito da nanossílica coloidal, utilizada individualmente e em conjunto com adições minerais altamente reativas, na microestrutura das pastas de cimento Portland. Para isto, foram confeccionadas 10 pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas, tendo como principal parâmetro de dosagem os resultados de índice de desempenho obtidos na fase 2 deste programa experimental.

3.3.1 Confeção das pastas

Primeiramente foram definidos os teores de adições minerais altamente reativas a serem utilizados na dosagem das pastas. Os maiores resultados de índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias foram observados nas misturas com 10% de sílica ativa, 15% de metacaulim e 10% de cinza de casca de arroz, com isto, estes teores serão utilizados para a dosagem das pastas. Embora o teor de 15% tenha apresentado os maiores resultados de índice de desempenho aos 28 dias para as misturas com metacaulim, nesta pesquisa também será utilizado o teor de 10% para esta adição, pois acredita-se que importantes comparações podem ser estabelecidas entre as misturas com 10% de metacaulim e 10% das demais adições minerais altamente reativas.

Após a definição dos teores para as adições minerais definiu-se um teor para a nanossílica coloidal. As misturas com nanossílica apresentaram uma tendência de crescimento do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias à medida que se aumentou os teores de nanossílica coloidal. As misturas com 5% e 10% de nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho aos 28 dias maior que o das misturas com 1%, 2% e 3% de nanossílica coloidal, para as misturas com adições minerais e sem adições minerais altamente reativas. Porém, foi necessária a utilização de teores muito elevados de aditivo superplastificante para manter o índice de consistência dessas misturas em + ou - 10mm do obtido com a mistura de referência. Teores muito elevados de aditivo superplastificante podem interferir na hidratação do cimento Portland, contudo optou-se pela utilização do teor de 3% de nanossílica coloidal nas pastas, sendo o teor que apresentou o maior índice de desempenho entre as misturas que apresentaram uma demanda de aditivo

superplastificante inferior a 1,50% (teor máximo indicado pelo fabricante) em relação à massa de materiais cimentícios para manter o índice de consistência em ± 10 mm do obtido com a mistura de referência. Foi utilizada nas pastas uma relação água / materiais cimentícios de 0,35, por ser uma baixa relação relação água / materiais cimentícios, comumente utilizada em concretos de alta resistência.

O aditivo superplastificante utilizado nas pastas possui teor de sólidos de 40%, assim, com o intuito de manter a relação a/c em 0,35 o teor de água do aditivo foi considerado e subtraído da quantidade de água adicionada nas misturas, bem como a água contida na nanossílica coloidal. A Tabela 3.3 mostra a composição das pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas.

Tabela 3. 3 - Composição das pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas.

N	PASTAS	CIMENTO CPI (g)	ÁGUA (g)	SÍLICA ATIVA (g)	METACAULIM (g)	CCA (g)	NS (g)	SP (%)
1	REFERÊNCIA	1500	524,85	-----	-----	-----	-----	0,15
2	NS3%	1455	418,95	-----	-----	-----	150	1,05
3	SA10%	1350	524,58	150	-----	-----	-----	0,42
4	SA10%-NS3%	1305	418,45	150	-----	-----	150	1,55
5	MC10%	1350	524,55	-----	150	-----	-----	0,45
6	MC10%-NS3%	1305	418,08	-----	150	-----	150	1,92
7	MC15%	1275	524,43	-----	225	-----	-----	0,57
8	MC 15%-NS3%	1235	417,75	-----	225	-----	150	2,25
9	CCA10%	1350	524,86	-----	-----	150	-----	0,14
10	CCA10%-NS3%	1305	418,40	-----	-----	150	150	1,60

Para a mistura das pastas foi utilizado um misturador planetário de massas Hobart modelo N50 (Figura 3.9 a) com capacidade de 5 litros. As adições minerais altamente reativas foram pré-misturadas com o cimento CPI-40 antes da adição da água. O aditivo superplastificante foi pré-misturado junto com a água de amassamento. Foi adicionado às misturas uma quantidade de aditivo superplastificante suficiente para manter um diâmetro de espalhamento na mesa de consistência de 260mm \pm 10mm (Figura 3.9 b). Foram moldados 8 corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm para cada pasta (Figura 3.9 c) e posteriormente foram levados para cura em câmara úmida.

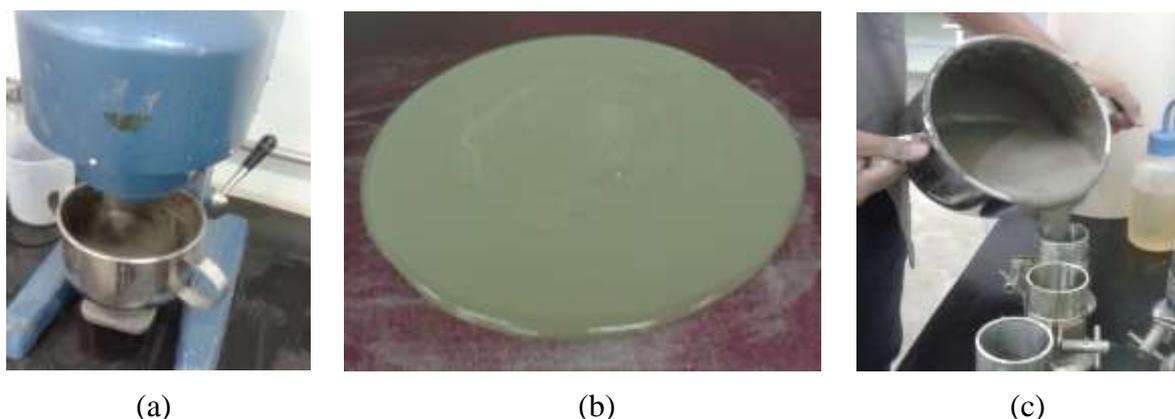


Figura 3. 9 - Procedimentos de mistura e moldagem das pastas: a) detalhe do misturados planetário; b) espalhamento da mesa de consistência; c) moldagem dos corpos de prova.

Para a avaliação da microestrutura das pastas foram realizados os ensaios de difração de raios-X, análise térmica (TG/DTA), porosimetria por intrusão de mercúrio, calorimetria de condução, ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios de difração de raio X e a análise térmica (TG/DTA) foram realizados aos 3, 7,28 e 91 dias de hidratação, enquanto que os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados aos 91 dias de hidratação. A calorimetria de condução foi realizada até os três dias de hidratação.

Para a avaliação da microestrutura das pastas de cimento é necessário interromper a hidratação das amostras em diferentes idades. De acordo com Hoppe Filho (2008), para interromper a hidratação do cimento nas primeiras idades e caracterizar o material em função do tempo de reação, tem-se aplicado algumas técnicas específicas: imersão em solventes orgânicos e secagem a vácuo; secagem da amostra a 105°C por 1h; secagem a 60°C por 24h; imersão em meio cetônico e congelamento em nitrogênio líquido, seguido de liofilização.

Neste trabalho, a paralisação da hidratação das amostras foi realizada por imersão em meio cetônico por 2 horas, com posterior secagem em estufa a 60°C durante 24 horas conforme descrito Quarcioni (2008); Kirchheim, Souza, Dal Molin e Monteiro (2010); Galvão (2011).

Para a realização dos ensaios de avaliação da microestrutura das pastas com cimento Portland, nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas amostras de pastas foram preparadas conforme a sequência de atividades:

- a) Mistura e moldagem dos corpos de prova de pastas em fôrmas 5x10cm. A Tabela 3.3 apresenta os traços das pastas estudadas;
- b) Armazenamento dos corpos de prova em fôrmas na câmara úmida durante 24 horas;
- c) Desforma dos corpos de prova e armazenamento em recipiente com água saturada de cal (Figura 3.10 a) até a data do ensaio de resistência à compressão;
- d) Regularização das extremidades dos corpos de prova e realização de ensaio de resistência à compressão nas pastas (Figura 3.10 b), com excessão dos corpos de prova moldados para o ensaio de porosimetria, que não foram rompidos à compressão;
- e) Fratura dos corpos de prova rompidos com talhadeira e marreta para retirar fragmentos da parte central dos corpos de prova (Figura 3.10 c);
- f) Paralisação da hidratação das pastas de cimento imergindo-as em acetona durante 2 horas (Figura 3.10 d) e secagem em estufa a 60°C durante 24 horas (Figura 3.10 e);
- g) Cadastramento e acondicionamento das amostras em sacos plásticos com sílica gel e cal sodada, para evitar ingresso de umidade e a carbonatação, até a realização dos ensaios (Figura 3.10 f);
- h) Realização dos ensaios para a avaliação da microestrutura das pastas com cimento Portland, nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas.

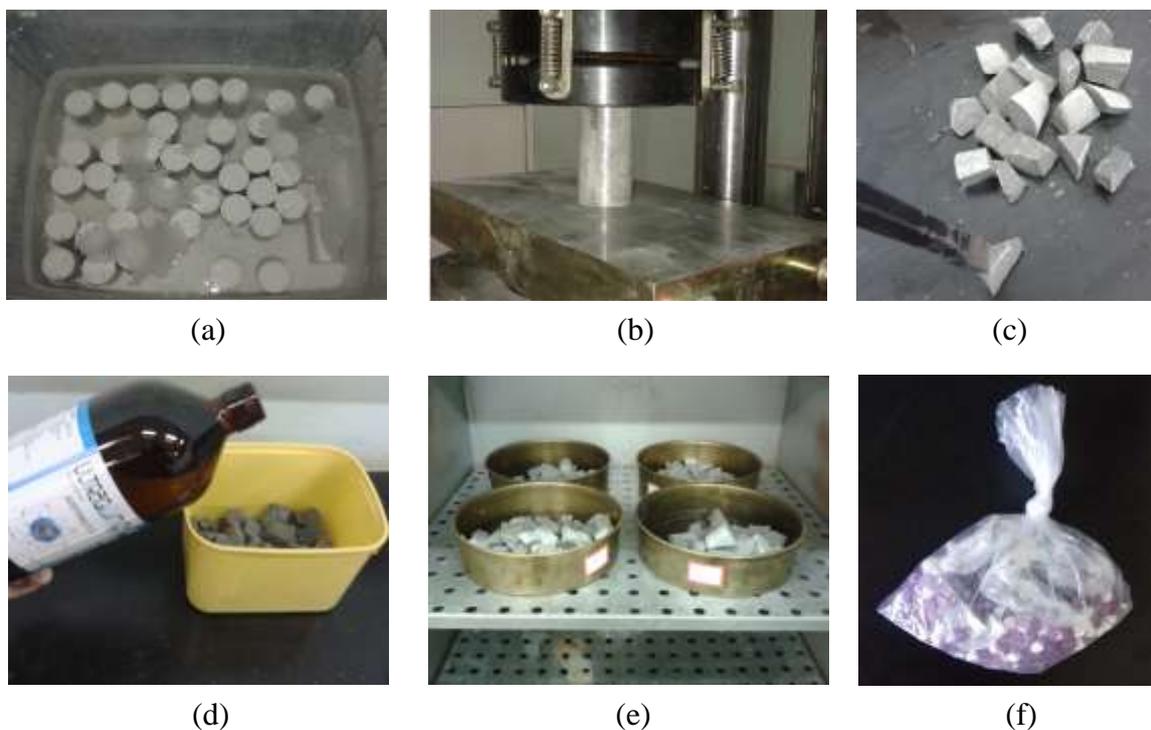


Figura 3. 10 - Preparação das amostras para os ensaios microestruturais: a) cura por mersão; b) rompimento de corpo de prova à compressão; (c) fratura e seleção de prisma central; d) imersão em acetona; e) secagem em estufa; f) embalagem com sílica gel e cal sodada.

Na preparação das amostras para a Análise Térmica, Difração de raios-X, Espectroscopia no infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear foi realizada uma pré-moagem do fragmento retirado da parte central do corpo de prova com a utilização de uma marreta e em seguida procedeu-se a moagem do material com o auxílio de um almofariz de ágata. Depois da moagem foi feito o peneiramento do pó pela peneira número 200 (abertura de 0,075 mm), e posteriormente foi coletada a amostra para a realização destes ensaios.

A preparação das amostras para a calorimetria isotérmica, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria por intrusão de mercúrio será comentada com detalhes nos itens 3.3.2.2, 3.3.2.7 e 3.3.2.8, respectivamente.

3.3.2 Ensaios para avaliação da microestrutura das pastas

3.3.2.1 Resistência à compressão das pastas

A resistência à compressão das pastas foi obtida por meio do rompimento de dois corpos de prova de cada mistura, de acordo com a NBR 5739 (2007). Para a avaliação do índice de desempenho das pastas foram consideradas as médias entre os resultados de resistência à compressão de cada mistura.

Foi realizada também a análise estatística por meio da análise de variância para verificar se existem diferenças significativas entre as médias dos resultados de resistência à compressão das pastas, bem como a comparação múltipla entre as médias utilizando o teste de Duncan.

3.3.2.2 Calorimetria isotérmica

Os ensaios de calorimetria isotérmica foram realizados nos laboratórios de Furnas Centrais Elétricas S.A. em Aparecida de Goiânia, utilizando o calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR de oito canais com controle de temperatura, fabricado pela *TA Instruments*, a aquisição de dados foi feita pelo software *PicoLog*. Uma vista geral do calorímetro é apresentada na Figura 3.11.

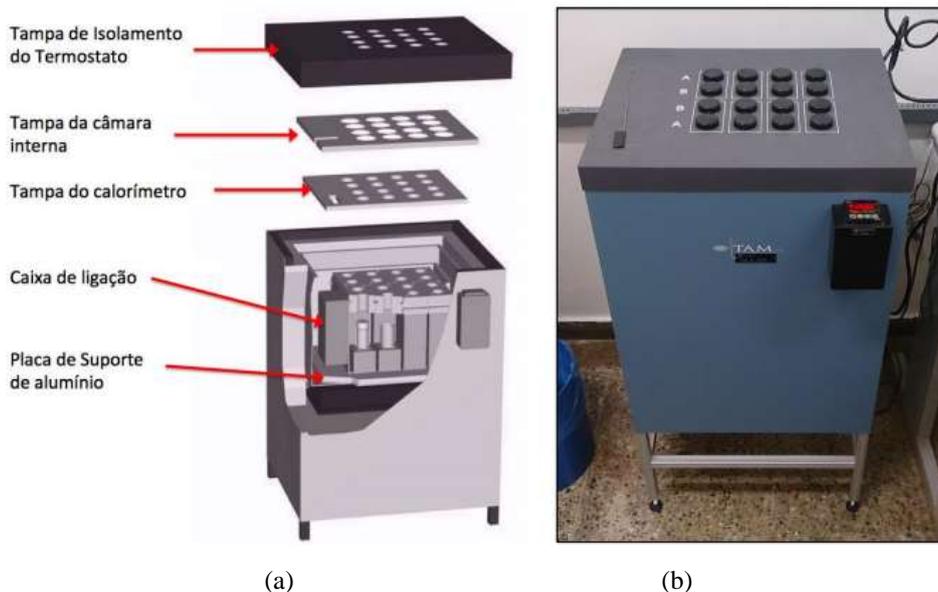


Figura 3. 11 - Calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR: a) principais componentes (TA INSTRUMENTS, 2011) e b) vista geral.

A evolução da hidratação do cimento pode ser analisada por meio das curvas de geração de calor obtidas no ensaio de calorimetria isotérmica. As reações de hidratação dos compostos do cimento Portland são exotérmicas e podem liberar energia de até 500 kJ por quilograma de cimento. O calor liberado na hidratação pode aumentar consideravelmente a temperatura do concreto, principalmente quando este é aplicado em grandes volumes, em função da baixa condutividade térmica do concreto. Isto pode ocasionar um gradiente térmico, pois a dissipação do calor para o ambiente é mais rápida na parte mais externa do que na interna do concreto (NEVILLE, 2016). Desta forma, tensões térmicas são produzidas durante o resfriamento diferencial do concreto, o que pode resultar em fissuração e comprometer a estabilidade da estrutura.

Quarcioni (2008) ressalta que a reatividade do cimento e a influência da nanossílica, bem como das adições minerais, podem ser observadas pela evolução da hidratação. Na calorimetria de condução isotérmica o calor liberado na hidratação do cimento é quantificado diretamente pela monitoração do fluxo de calor da pasta, quando este e o seu meio ambiente circundante são, simultaneamente, mantidos em condições isotérmicas, sem a aceleração provocada pelo calor liberado.

As curvas de taxa de calor liberado *versus* tempo de hidratação permitem obter as seguintes variáveis: período de indução; taxa de liberação de calor durante o período de aceleração, interpretada pela inclinação da curva de calorimetria, e o pico máximo de calor.

A inclinação da curva de aceleração é calculada a partir de uma regressão linear do segmento específico da curva de fluxo de calor em função do tempo em horas.

Distinguem-se quatro períodos de liberação de calor. A partir das intersecções do trecho horizontal com a reta traçada no período de pré-indução (calor de molhagem) e a reta obtida por extrapolação da linha de regressão do período de aceleração é calculado o período de indução. Quanto mais reativa é a espécie química maior será o valor do coeficiente de inclinação da curva de aceleração.

Nesta pesquisa o estudo da evolução da temperatura durante a hidratação do cimento teve grande importância para avaliar a interação da nanossílica coloidal e das adições minerais altamente reativas com o cimento Portland durante a hidratação.

A mistura das pastas foram realizadas dentro do calorímetro, onde as preparações das amostras foram feitas em uma ampola, inserindo-se inicialmente os materiais secos, e posteriormente colocada dentro do aparelho. A inserção da água e do aditivo superplastificante, assim como o acionamento do misturados tiveram início após, aproximadamente 90 minutos, quando atingido o equilíbrio térmico, com o intuito de estudar as reações de hidratação iniciais (pré-indução).

Os procedimentos de execução do ensaio são descritos a seguir:

- a. utilizando uma lâmina de papel alumínio e uma balança de precisão, foram pesadas as massas correspondentes ao cimento e as adições minerais altamente reativas;
- b. foram utilizados recipientes de vidro para coletar a água. Em um dos recipientes foi misturada água destilada com o teor de aditivo superplastificante necessário para cada mistura e em outro recipiente foram colocados água destilada, aditivo superplastificante e nanossílica coloidal;
- c. cada ampola é dotada de duas seringas acopladas, em uma delas foi armazenada uma das diluições previamente elaboradas (Figura 3.12 a);
- d. colocou-se os materiais secos (cimento e adições) na ampola de vidro conectou-se o conjunto ampola-seringas (Figura 3.12 d);
- e. cada um dos conjuntos foi introduzido no canal correspondente do calorímetro (Figura 3.12 e);
- f. para garantir a estabilização da temperatura (25°C), todas as amostras foram deixadas no equipamento por 2 horas;

- g. foram cadastradas as amostras no software e iniciou-se a procura da linha base (estabilidade da leitura de calor gerado) de cada um dos canais do calorímetro; Após atingir a linha base os motores de cada conjunto foram ligados individualmente e o ensaio foi iniciado (Figura 3.12 f);
- b) as leituras tiveram início com a injeção das diluições contidas nas seringas. A injeção de cada diluição se deu ao longo de 1,5 minutos. Para garantir a homogeneidade o tempo total de mistura foi de 6 minutos. Todas as avaliações foram feitas com controle de temperatura a 25°C, durante 3 dias (72 horas), sendo que a frequência média para cada coleta de dados foi de 10 segundos. Na Figura 3.12 são apresentadas várias das etapas que compõem a preparação e execução do ensaio com o calorímetro.

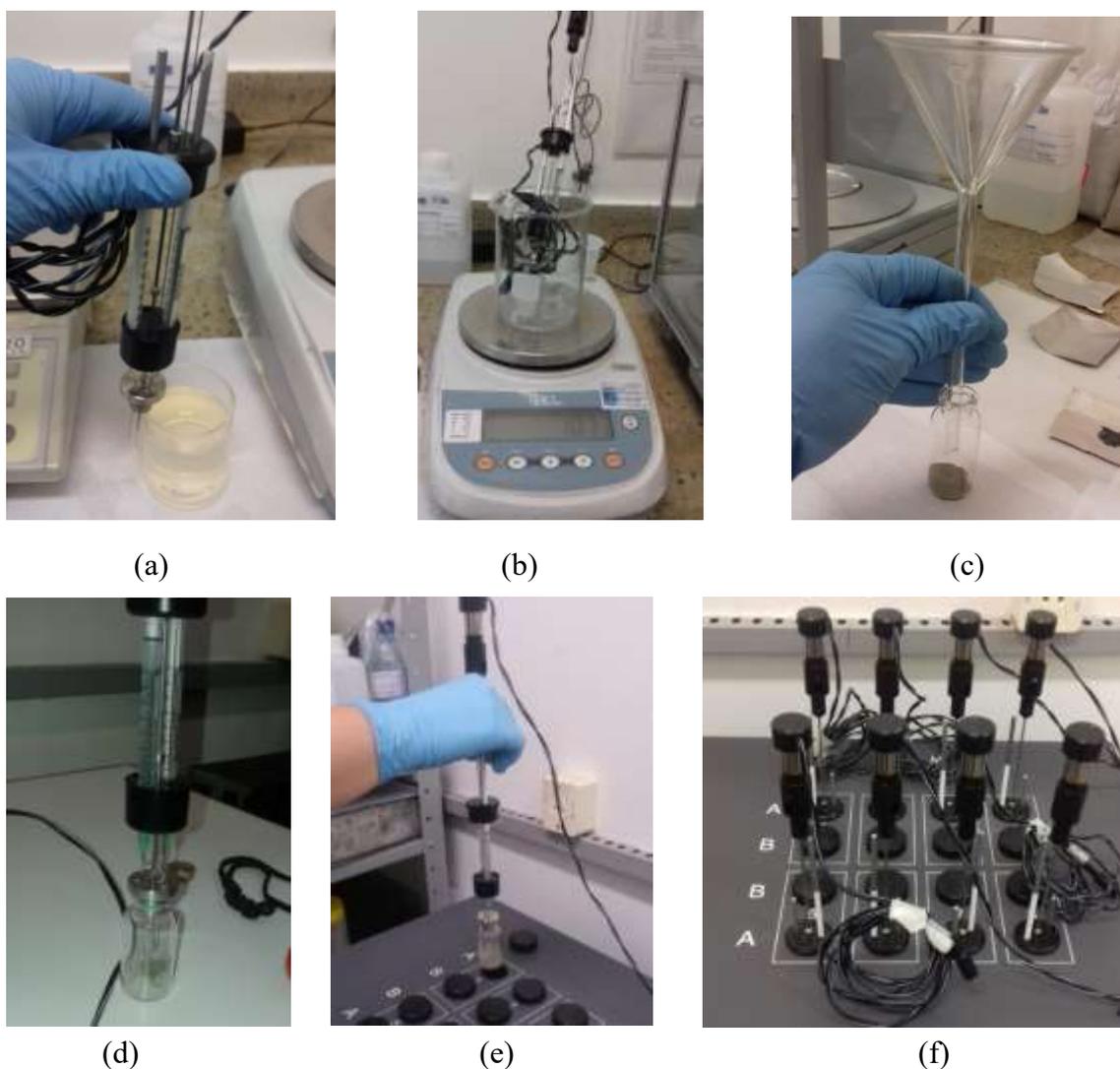


Figura 3. 12 - Preparação das amostras para o ensaio de calorimetria isotérmica: a) coleta de água e aditivo com seringa; b) pesagem do conjunto: ampola, seringas e misturador; c) colocação do cimento CPI na ampola; d) ampola, seringas e misturador antes da colocação no calorímetro; e) colocação do conjunto no canal do calorímetro e f) início do ensaio.

Para garantir a homogeneização das pastas, foram feitos diversos testes de mistura, variando a massa de cimento, a altura da paleta, a velocidade de rotação do misturador, a forma de adição do aditivo superplastificante e o tempo de mistura. Após várias tentativas, determinou-se que uma massa de 2 g de materiais cimentícios e a uma relação água / materiais cimentícios de 0,48 foram parâmetros ótimos para assegurar uma mistura uniforme dos componentes para o desenvolvimento deste ensaio. Na Tabela 3.4 são apresentadas as quantidades de material utilizadas na confecção das pastas ensaiadas no calorímetro de condução isotérmica.

Tabela 3. 4 - Quantidade de material das pastas para o ensaio de calorimetria.

PASTAS	CIMENTO CPI (g)	ÁGUA (g)	SÍLICA ATIVA (g)	METACAU LIM (g)	CCA (g)	NS (g)	SP (%)
REFERÊNCIA	2,00	0,96	-----	-----	-----	-----	0,5
NS3%	1,94	0,82	-----	-----	-----	0,20	1,5
SA10%	1,80	0,96	0,20	-----	-----	-----	1,0
SA10%-NS3%	1,74	0,82	0,20	-----	-----	0,20	1,5
MC10%	1,80	0,96	-----	0,20	-----	-----	1,0
MC10%-NS3%	1,74	0,82	-----	0,20	-----	0,20	1,5
MC15%	1,70	0,96	-----	0,30	-----	-----	1,0
MC15%-NS3%	1,64	0,82	-----	0,30	-----	0,20	1,5
CCA10%	1,80	0,96	-----	-----	0,20	-----	0,5
CCA10%-NS3%	1,74	0,82	-----	-----	0,20	0,20	1,5

Obs.: A tabela 3.4 mostra a quantidade bruta de nanossílica coloidal adicionada nas misturas. Levando em consideração que a nanossílica coloidal utilizada tem 30% de material sólido, a água contida na nanossílica foi descontada da água de amassamento com o intuito de manter a relação água / materiais cimentícios em 0,48.

3.3.2.3 Difração de raios X

A Difração de Raios X foi realizada no Instituto de Geologia da Universidade de Brasília em um difratômetro RIGAKU – ULTMA IV. As análises foram realizadas pelo método do pó não-orientado. Os parâmetros do equipamento foram: voltagem de 30 kV e amperagem de 15 mA, em sistema $\theta/2\theta$, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{minuto}$, de 2° a 70° em 2θ .

A identificação das fases cristalinas por difração de raios X (DRX) é uma ferramenta aplicada com frequência em estudos de hidratação de cimento, após a interrupção da hidratação da amostra em diversas idades.

A técnica de difração de raios X permite a determinação da composição mineralógica dos sólidos cristalinos presentes em um material. A base teórica da análise por difração está associada ao fato de que, na grande parte dos sólidos cristalinos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Desta forma, quando um feixe de raios X incide sobre um material cristalino, um feixe de raios difratados é produzido. O ângulo de difração (Θ) depende do comprimento de onda dos raios X (γ) e da distância interplanar (d), conforme a Equação 3.3 que descreve a Lei de Bragg, conforme a Figura 3.13. A distância interplanar é a distância entre dois planos cristalinos adjacentes (GOBBO, 2009).

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \gamma \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde:

n : ordem de reflexão;

Θ : ângulo de difração;

d : distância interplanar;

γ : comprimento de onda dos raios X.

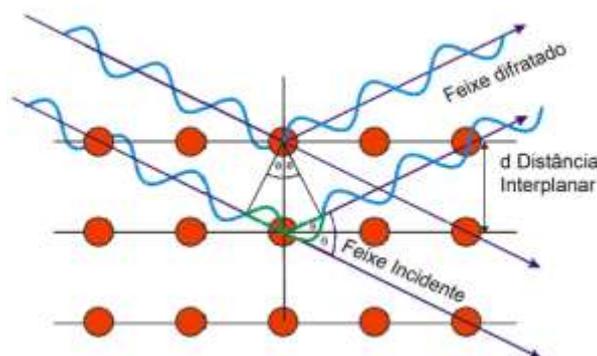


Figura 3. 13 - Difração de raios X por retículo cristalino segundo a Lei de Bragg (SOUZA SANTOS, 1989).

Nos ensaios de difração mais comumente empregados, o comprimento de onda do feixe incidente de raios X é mantido constante. Pelas medições dos ângulos de difração, as distâncias interplanares e intensidades de difração das fases cristalográficas podem ser determinadas. Os dados gerados pelo ensaio são compilados em difratogramas, onde a

intensidade dos picos de difração está relacionada com os respectivos ângulos de difração, que variam no decorrer da análise.

Esta técnica foi aplicada nesta pesquisa para a identificação das fases cristalinas das pastas de cimento. Embora esta seja uma técnica qualitativa, é possível fazer uma análise da evolução das fases cristalinas durante a hidratação. Neste caso, como é importante avaliar a hidratação das pastas com materiais pozolânicos, a hidratação das pastas de cimento foi investigada por meio da avaliação da intensidade dos picos de identificação do hidróxido de cálcio. Os resultados da difração de Raios-X, juntamente com outras técnicas aplicadas nesta pesquisa, forneceram importantes informações sobre a hidratação das pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas. A Figura 3.14 mostra a preparação da lâmina com a material com uma das pastas em pó e a realização do ensaio de difração de raio X.



Figura 3. 14 - a) Preparação da lâmina com a amostra em pó; b) realização do ensaio de difração de raio X.

3.3.2.4 Análise térmica (TG/DTA)

Esta técnica foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, no equipamento SDT Q600 Simultâneo da TA Instruments. Os parâmetros de ensaio foram: tipo de amostra em pó, taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, temperatura inicial do ambiente até a temperatura máxima de 1000°C , sendo utilizados cadinhos de alumina. O aquecimento foi feito sob atmosfera de nitrogênio (N_2) com fluxo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e com massa de aproximadamente 10 mg para cada amostra de pasta.

Os métodos térmicos se baseiam no estudo de transformações que ocorrem durante o aquecimento e que são específicas de cada fase. Os ensaios termodiferenciais e termogravimétricos têm sido amplamente aplicados no estudo de materiais cimentícios em consequência das mudanças físico-químicas que ocorrem em tais materiais quando são submetidos ao aquecimento. A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que permite o monitoramento, durante aquecimento, da diferença de temperatura existente entre a amostra e o material de referência. Quando eventos endotérmicos ou exotérmicos ocorrem na amostra, são registrados como deflexões, em sentidos opostos, em curva que apresenta a temperatura no eixo das abscissas (curva termodiferencial). Assim, é possível a identificação de compostos presentes na amostra pela posição, forma e intensidade dos picos endotérmicos e exotérmicos (RAMACHANDRAN, 2001).

A termogravimetria (TG), por sua vez, baseia-se na medição, em função da temperatura, da variação de massa de amostras submetidas ao aquecimento pré-definido. Portanto, a termogravimetria permite analisar o desenvolvimento da hidratação do cimento por quantificação dos compostos hidratados formados. O equipamento de termogravimetria consiste em uma microbalança acoplada a um forno resistivo. O material, neste caso, é caracterizado através da curva termogravimétrica, que relaciona temperatura com perda de massa no tempo.

Este método consiste em comparar os fenômenos que acontecem com a amostra, em relação a uma substância de referência, a qual deve ser inalterável física e quimicamente no intervalo de temperatura estudada. Na hidratação do cimento Portland alguns produtos podem ser detectados pela aplicação das técnicas de TG e DTA. O gesso não reagido pode ser identificado por picos endotérmicos na faixa de temperatura entre 140-170°C, o gel de C-S-H a temperaturas abaixo de 150°C, a etringita a temperaturas de 120-130°C, hidróxido de cálcio na faixa de 450-550°C, e carbonato de cálcio a 750-850°C (RAMANCHANDRAN, 2001).

De acordo com Taylor (1997), a Termogravimetria (TG) é uma das técnicas mais adequadas para a determinação da quantidade de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) em pastas de cimento Portland. A diferença de massa entre as temperaturas, aproximadamente, de 425 e 550°C é própria da decomposição do Ca(OH)_2 e é, provavelmente, o método mais adequado para a sua determinação.

Um dos objetivos da utilização desta técnica é acompanhar o processo de hidratação ao longo do tempo nas pastas, por meio do cálculo do teor de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2),

que pode ser derivado diretamente da estequiometria da desidroxilação desse produto (geralmente entre a faixa de temperatura compreendida entre 425°C a 550°C). Entre essas temperaturas o Ca(OH)_2 se decompõe em H_2O e CaO .

A Figura 3.15 mostra o equipamento utilizado na análise térmica.



Figura 3. 15 - Equipamento utilizado na análise térmica.

Neste trabalho a técnica TG/DTA também foi aplicada para estimar as quantidades relativas de C-S-H primário (formado pela hidratação do C_3S e do C_2S) e secundário (formado pela reação Pozzolânica) das pastas de acordo com o método simplificado desenvolvido por Guerrero e Goñi (2009). De acordo com Alonso-Domínguez et al. (2017) o primeiro pico endotérmico é normalmente atribuído à desidratação dos géis C-S-H, correspondendo à perda de massa em temperatura entre 105°C e 400°C. Guerrero e Goñi (2009) estabeleceram um teor de água quimicamente vinculado aos géis de C-S-H primários e secundários. Para avaliar a eficiência das reações pozolânicas entre as amostras que tiveram o mesmo tipo de cimento e adição, os autores estimaram o conteúdo teórico do gel secundário através de duas simplificações. A primeira considera que os teores de água quimicamente vinculados ao gel de C-S-H primário e secundário são iguais. A segunda considera que a estequiometria do C-S-H primário permanece inalterada com a aceleração da taxa de hidratação do cimento quando uma pozolana é adicionada. Desse modo, as quantidades relativas de cada tipo de gel de C-S-H são calculadas a partir das equações 3.4 e 3.5.

$$C-S-H_{\text{primário}}(\%) = \frac{T.CH * C-S-H_{\text{ref}}}{T.CH_{\text{ref}}} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde

T. CH: Teor de hidróxido de cálcio de cada amostra em porcentagem;

C-S-H_{Ref}: Porcentagem C-S-H da amostra referência;

T. CH_{Ref}: Teor de hidróxido de cálcio da amostra referência em porcentagem.

$$C-S-H_{\text{secundário}}(\%) = C-S-H_{\text{total}} - C-S-H_{\text{primário}} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde

C-S-H_{total}: Porcentagem de perda de massa em temperatura entre 105°C e 400°C;

C-S-H_{primário}: Porcentagem de gel de C-S-H primário.

3.3.2.5 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi realizada na Universidade Estadual de Goiás, em um equipamento de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do modelo PerkinElmer FT – IR Spectrometer, Frontier, ligado a um computador cujos dados são gerados pelo software WinFIRST-FTIR. A região do infravermelho compreende 4000 – 400cm⁻¹.

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

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos (BUSTOS, 2014).

Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida, desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que ocorra a vibração da ligação química, e esta apareça no espectro, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar devido a essa vibração, sendo que, as frequências de ressonância podem ser relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada ponta dela.

A fim de se fazer medidas em uma amostra, um feixe de radiação infravermelha passa pela amostra, e a quantidade de energia transmitida é registrada. Pode-se registrar a quantidade de energia absorvida ou até mesmo espalhada, mas na espectroscopia no infravermelho é mais comum utilizar a energia transmitida, ou seja, a energia que sobra após a amostra absorver a radiação incidida (SINGH et al, 2015).

Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$) um gráfico pode ser construído, sendo a abscissa o valor da energia, em que comumente utiliza-se "número de onda" (cm^{-1}) e transmitância em % no eixo vertical.

Nesta pesquisa a técnica de espectroscopia no infravermelho foi realizada para estudar os principais produtos de hidratação das pastas com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas.

Para as análises as amostras foram misturadas com KBr puro na proporção de 1:100. Depois de realizadas as misturas foram confeccionadas pastilhas com 13mm de diâmetro com o auxílio de prensa manual para a realização do ensaio. Para cada amostra de pasta foram realizadas três determinações, sendo que, os espectros apresentados neste artigo foram produzidos a partir das médias destas determinações. A Figura 3.16 mostra a preparação das amostras para o ensaio de espectroscopia no infravermelho.

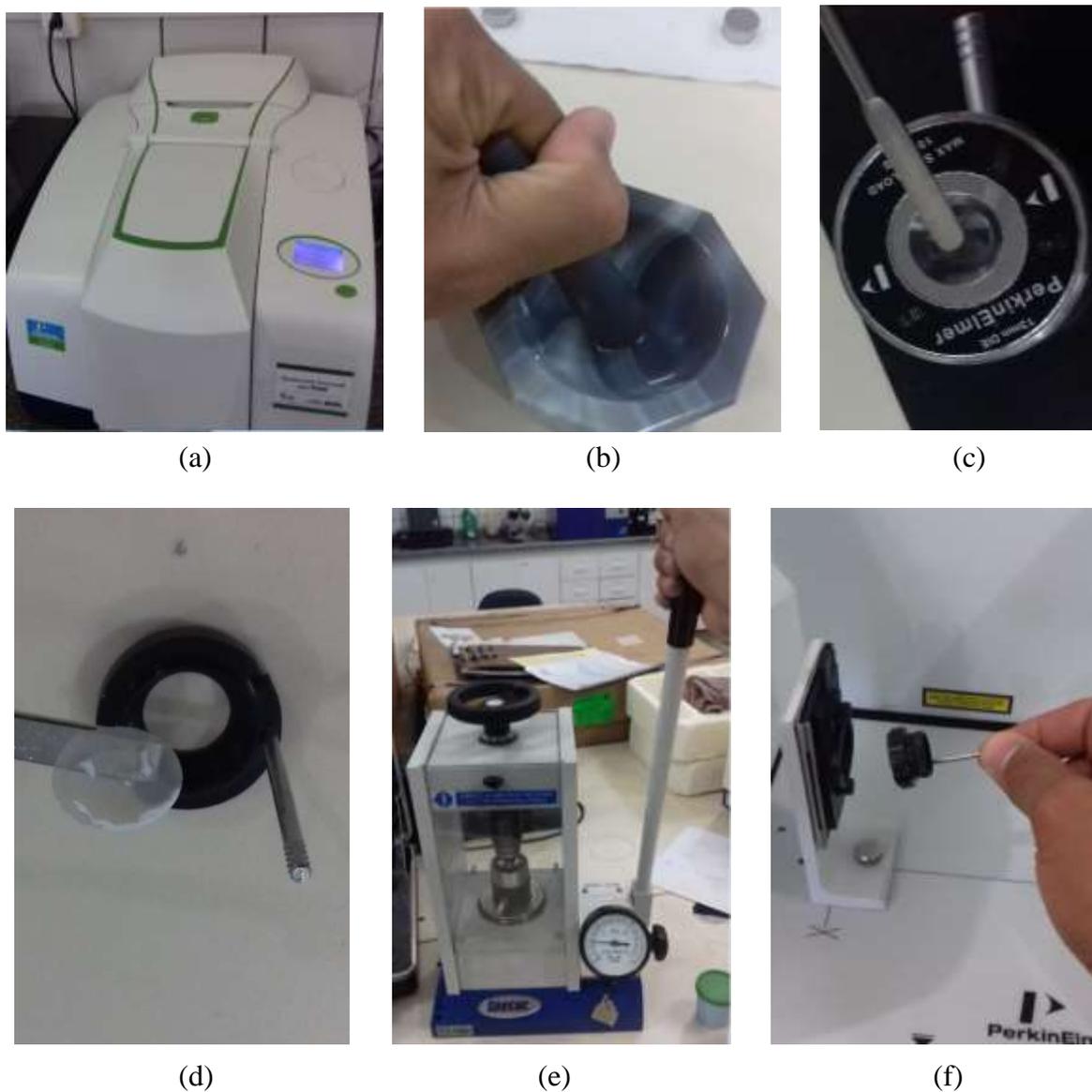


Figura 3. 16 - Preparação das amostras para o ensaio de espectroscopia no infravermelho: a) vista geral do espectrômetro de IR; b) mistura da amostra de pasta com KBr; c) colocação da amostra no aparato para confecção da pastilha; d) pastilha de KBr com pasta de cimento; e) prensa manual; f) colocação da pastilha no espectrômetro.

3.3.2.6 Ressonância magnética (RMN)

A análise por espectroscopia de RMN foi realizada no Instituto de Química da Universidade de Brasília.

De acordo com Cordeiro (2006), a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é reconhecidamente uma técnica muito importante para investigação de materiais

em nível molecular. Em particular, é um método decisivo na determinação de estruturas tridimensionais de moléculas no estado sólido e permite a caracterização do grau de polimerização dos silicatos em pastas de cimento Portland hidratadas. Destacam-se algumas pesquisas (MASSE *et al.*, 1993; HANNA *et al.*, 1995; ZANNI *et al.*, 1996; JOHANSSON *et al.*, 1999; ANDERSEN *et al.*, 2004, PÉREZ *et al.*, 2014; BUSTOS *et al.*, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015) que utilizaram a ressonância magnética nuclear no intuito de investigar as reações de hidratação do cimento Portland.

ANDERSEN *et al.* (2004) explicam que a realização de um experimento de ressonância magnética nuclear (RMN) pressupõe a existência de interação entre um núcleo atômico e os campos eletromagnéticos presentes na sua vizinhança. De forma simplificada, quando uma amostra é submetida a intenso campo magnético, é possível transferir energia, na forma de pulsos de radio-freqüência, necessária para inverter a orientação do *spin* nuclear.

Após o pulso, o sistema sofre relaxação e retorna ao seu estado de equilíbrio, o que promove liberação de sinal de ressonância que pode ser detectado por um receptor. A freqüência de absorção com a qual ocorre a ressonância magnética é medida em relação à freqüência de um núcleo-referência (material padrão). Esta mudança relativa de freqüência, denominada deslocamento químico, é um parâmetro não dimensional geralmente apresentado em partes por milhão (ppm).

De acordo com Pérez *et al* (2014), a ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais cimentícios. Nos espectros de RMN é sabido que o desvio químico é controlado principalmente pelo vizinho mais próximo nas coordenações atômicas, assim os espectros são sensíveis à polimerização dos tetraedros nas cadeias de gel de C-S-H, sendo influenciados por fatores geométricos, tais como o comprimento das ligações de Si-O ou o ângulo de ligação de Si-O-Si, ou também pela presença de átomos de alumínio em sítios de silício.

A deconvolução de curvas espectrais tem sido aplicada com sucesso para os resultados da espectroscopia de RMN, possibilitando a obtenção de dados quantitativos sobre a concentração relativa de silício em diferentes ambientes tetraédricos e os valores de comprimento médio de cadeia em géis de C-S-H, com valores diferentes para cada relação CaO/SiO₂.

Cordeiro (2006) comenta que o emprego desta ferramenta para investigação de materiais silicosos permite a distinção acerca do estado estrutural de tetraedros, que é função

das ligações entre os átomos de silício e oxigênio. Desta forma, os tipos de conectividade, representados na Figura 3.17, correspondem a:

- Q0: monômero ortossilicato (SiO_4^{4-}), onde o átomo de silício não compartilha seus quatro átomos de oxigênio com outros átomos de silício;
- Q1: tetraedro que compartilha um átomo de oxigênio [$\text{Si}(\text{OSi})\text{O}_3^{-3}$];
- Q2: tetraedro que compartilha dois átomos de oxigênio com dois outros tetraedros [$\text{Si}(\text{OSi})_2\text{O}_2^{-2}$];
- Q3: tetraedro que compartilha três de seus átomos de oxigênio [$\text{Si}(\text{OSi})_3\text{O}_1^{-1}$];
- Q4: tetraedro que compartilha todos os seus átomos de oxigênio [$\text{Si}(\text{OSi})_4$].

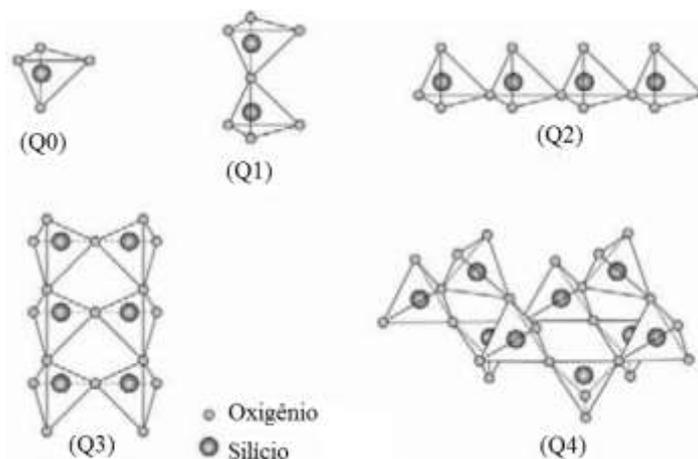


Figura 3. 17 - Representação esquemática dos tipos de conectividades entre tetraedros SiO_4 (CORDEIRO, 2006).

De acordo com Taylor (1997), as fases de silicatos do cimento Portland anidro (C_2S e C_3S) correspondem ao estado Q0, no qual não há polimerização causada pela hidratação. Em pastas de cimento em hidratação, além do estado Q0 referente à parcela de silicatos ainda não hidratados, ocorrem arranjos estruturais sob a forma de Q1 e Q2, indicativos da formação de silicato de cálcio hidratado. O estado Q3 pode ser identificado com um pequeno pico também referente ao C-S-H e a presença de sílica em estado não cristalino pode ser verificada pelo estado Q4 (CORDEIRO 2006). A Figura 3.18 mostra a representação esquemática de uma cadeia de silicatos no gel de C-S-H.

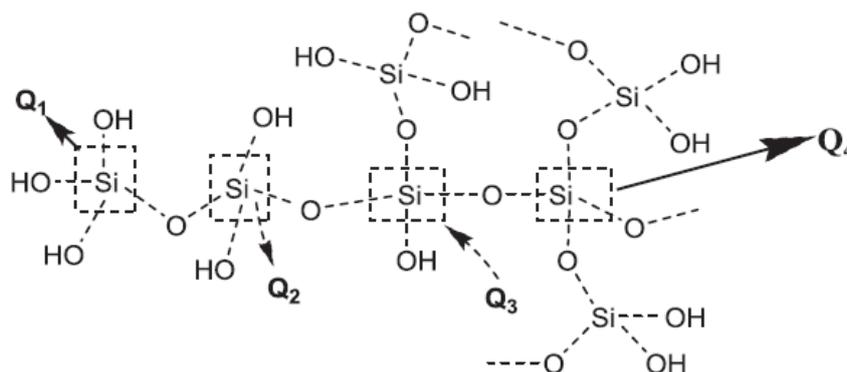


Figura 3. 18 - Representação esquemática de uma cadeia de silicatos no gel de C-S-H
(MONASTERO et al, 2015).

Com base nos valores de deslocamentos químicos, as concentrações relativas aos sinais Q_n são determinadas pela integração da faixa correspondente a cada sinal no espectro de ressonância.

De acordo com Roncero (2000), um método semi-quantitativo pode ser empregado na comparação entre os resultados obtidos com diferentes tempos de hidratação em pastas de cimento. Neste caso, o grau de polimerização dos silicatos durante a hidratação pode ser estimado pela Equação 3.6, onde os valores de área para cada unidade Q_n são obtidos por integração, conforme ilustra a Figura 3.19.

$$G_p = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{A_0} \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde:

G_p : grau de polimerização;

A_n : área referente ao estado Q_n no espectro de ressonância ($n = 0, 1, 2$ e 3).

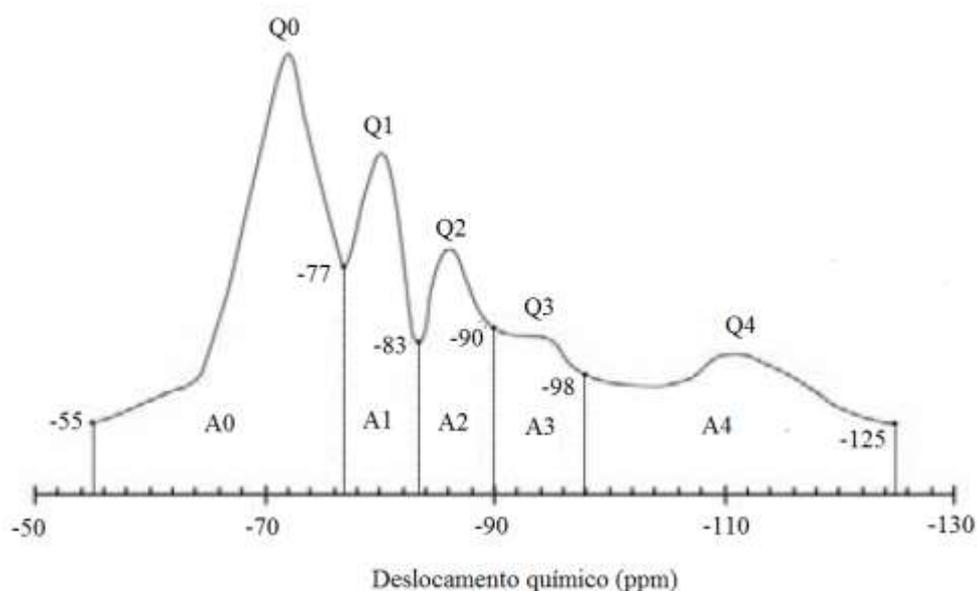


Figura 3. 19 - Áreas referentes aos distintos sinais Q_n no espectro de ressonância magnética do núcleo de ^{29}Si (CORDEIRO 2006).

A Tabela 2.5 apresenta as faixas de deslocamentos químicos correspondentes aos cinco ambientes eletrônicos descritos anteriormente para ^{29}Si .

Tabela 3. 5 - Faixas de deslocamentos químicos (ppm) das unidades de silicatos (Q_n) (CORDEIRO, 2006).

Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4
-55 a -77	-77 a -83	-83 a -90	-90 a -98	-98 a -125

Moon et al. (2016) comentam que a variação química observada nos espectros de RMN ^{29}Si requer a realização de deconvolução estatística para identificar os diferentes picos que representam a polimerização (número de ligações geradas pelo tetraedro de silicato) entre Q^0 e Q^4 . A partir da intensidade calculada de Q_n , o comprimento (l) da cadeia de silicatos pode ser calculado pela Equação 3.7:

$$l = 2 \left(1 + \frac{Q^2}{Q^1} \right) \quad (\text{Equação 3.7})$$

Nesta pesquisa a técnica de RMN foi realizada com o objetivo de investigar as fases de silicato (^{29}Si) e Aluminato (^{27}Al) das pastas de cimento hidratadas.

As amostras com massa de 1g foram obtidas a partir das pastas pulverizadas manualmente em almofariz. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de alta resolução da marca Bruker – Ascend 600 (Figura 3.20). Os espectros de ^{29}Si foram obtidos a partir de pulsos de radiofrequência com duração de $4,2\mu\text{s}$. Para melhorar a relação sinal ruído o experimento é repetido (da ordem de 1000 até 3000 vezes) e é obtido um sinal médio. O tempo entre experimentos, necessário para permitir o retorno dos núcleos ao estado de equilíbrio, foi de 3600s para o caso do ^{29}Si . Os espectros do ^{27}Al foram medidos em pulsos com duração de $0,5\mu\text{s}$ e tempo de retorno de 0,5s. Todos os espectros foram transformados por Fourier a partir dos decaimentos medidos.



Figura 3. 20 - Equipamento utilizado para o ensaio de RMN.

3.3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A. em Aparecida de Goiânia. O equipamento utilizado foi Tescan – Vega3 (Figura 3.21 a).

A aplicação do método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste na obtenção de imagens de amostras com microscópio eletrônico de varredura, digitalização e posterior tratamento destas imagens.

O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não-transparente a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, na ordem de 3,0 nm, e à grande profundidade do foco, na ordem de 300 vezes maior que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparências tridimensional.

Na microscopia eletrônica de varredura, quando uma pequena região da amostra é atingida por um feixe de elétrons são originados diferentes sinais, como elétrons secundários e elétrons retroespalhados, dentre outros. Essas respostas podem ser detectadas independentemente e, depois de transformadas em sinais elétricos, permitem a aquisição de imagens de superfície, composição de fases e análise composicional. Elétrons secundários são partículas de baixa energia resultantes de uma colisão inelástica de elétrons primários do feixe emitido com elétrons da amostra. Seu registro possibilita a caracterização da topografia da amostra, com identificação do tamanho, forma e textura superficial (SARKAR *et al.*, 2001). Os elétrons retroespalhados, por sua vez, são partículas de alta energia espalhados pela amostra. Neste caso, a imagem é formada pelo contraste devido aos números atômicos das diferentes fases que compõem a amostra.

Nesta pesquisa a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada como técnica complementar na investigação da microestrutura das pastas. Após o processo de paralisação da hidratação, as pastas foram levadas ao processo de preparação e seleção das amostras para microscopia eletrônica de varredura, descrito a seguir:

- a. as amostras foram fraturadas novamente com marreta e talhadeira, depois foram retiradas as superfícies externas e selecionado um prisma do centro;
- b. os prismas foram fixados no porta-amostra com cola branca (Figura 3.21 c);
- c. as amostras foram levadas para a câmara de metalização, onde primeiro é criada uma pressão de vácuo de 4×10^{-2} mbar/Pa. Depois é feita uma limpeza com atmosfera de argônio e cria-se de novo o vácuo (4×10^{-2} mbar/Pa). Ajustou-se a corrente num valor de 18 mA e iniciou-se a metalização. O procedimento de recobrimento por uma deposição de íons metálicos de ouro tornou as amostras condutoras, o que gera imagens com boa resolução no MEV.

- d. depois os porta-amostras foram acondicionados em um dessecador a vácuo com sílica gel e cal sodada, a fim de impedir a umidade e a carbonatação das amostras, até a idade de análise.
- e. o porta-amostra foi levado para o microscópio e iniciou-se o ensaio (Figura 3.21 d)

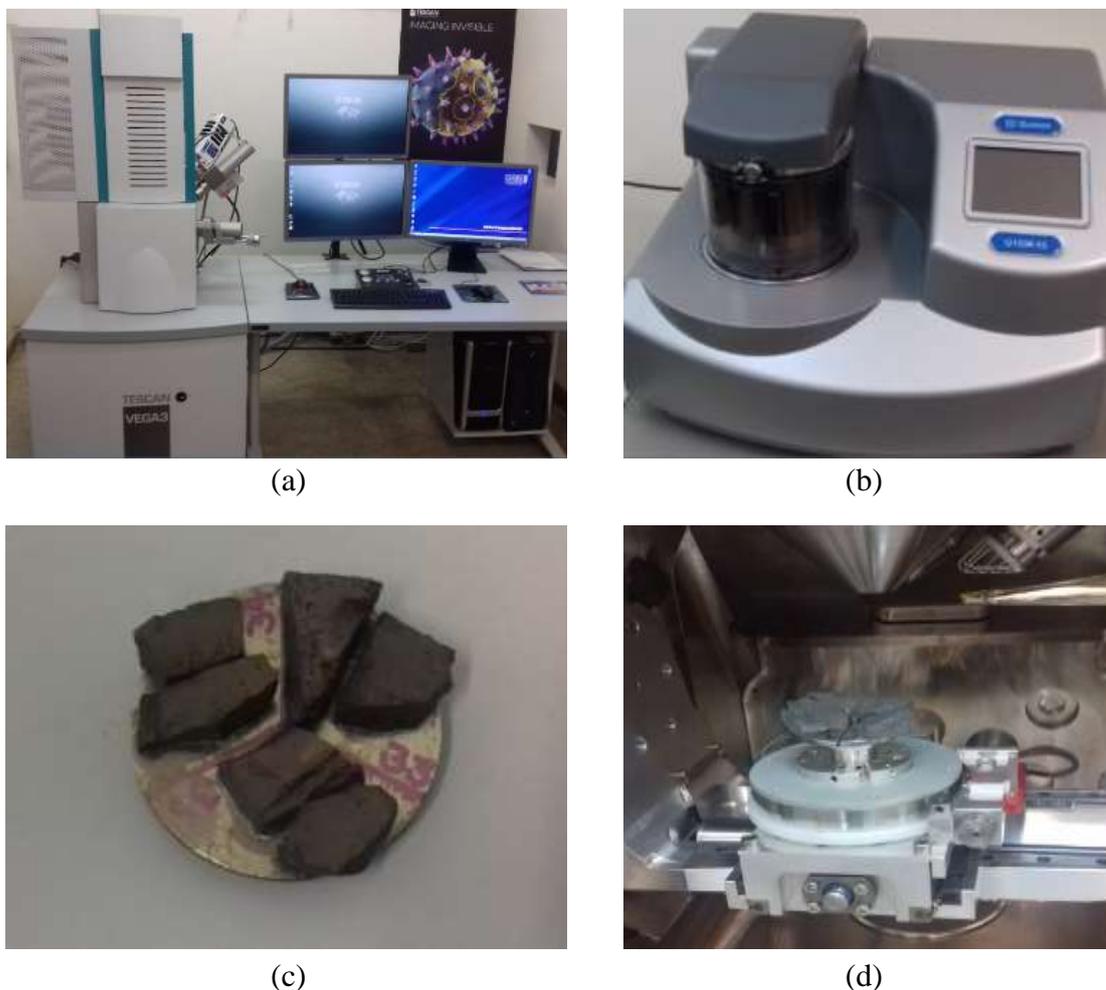


Figura 3. 21 - Procedimento de preparação da amostra para ensaio de MEV: a) vista geral do MEV; b) metalização das amostras c) amostras metalizadas; d) início do ensaio.

Como o método de preparação das amostras foi por fratura, a técnica da MEV por meio do detector de elétrons secundários (SE) permitiu avaliar com detalhe as características da superfície das pastas por meio de imagens tridimensionais.

Foi realizada a microanálise semiquantitativa das relações Ca/Si, Al/Si e Al/Ca do C-S-H por meio da espectrometria por energia dispersiva de raios-X (EDX) em 6 pastas: na pasta com 100% de cimento CPI, na pasta com 3% de nanossílica coloidal, e nas pastas com 10% de sílica ativa ou metacaulim, utilizados individualmente ou com 3% de nanossílica coloidal, todas com 91 dias de hidratação. As microanálises foram realizadas em ampliação

de 8000x, sendo determinadas 30 microanálises em pontos com provável presença de C-S-H para cada amostra analisada. O tempo de aquisição de cada microanálise foi de 120 segundos.

3.3.2.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado no Instituto de Ciência da Construção Eduardo Torroja, Madrid - Espanha. O equipamento utilizado foi o porosímetro de intrusão de mercúrio Micromeritics Autopore IV 9500 (MIP), com uma pressão de até 227,5 MPa, suficiente para determinar tamanhos de poro de até 0,0067 μm . O ângulo de contato do mercúrio utilizado neste estudo foi 141,3°, com uma tensão superficial de 0,485N/m.

A estrutura porosa desenvolvida durante a hidratação do cimento Portland e de eventuais reações pozolânicas exerce grande influência sobre a permeabilidade e a resistência mecânica de concretos, argamassas e pastas. Segundo Neville (2016), a investigação da distribuição de tamanho dos poros é o critério mais adequado para avaliação da estrutura porosa. Powers (1958) propôs a divisão dos poros presentes na pasta hidratada em dois tipos: poros capilares e poros gel, conforme ilustra a Figura 3.22.

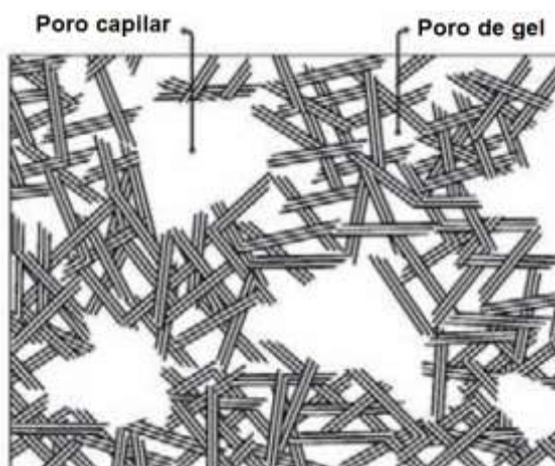


Figura 3. 22 - Descrição esquemática da estrutura porosa da pasta de cimento Portland hidratada de acordo com o modelo proposto por POWERS (1958).

De acordo com Taylor (1997) a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio baseia-se na consideração de que um líquido com elevada tensão superficial (ângulo de

contato maior que 90°), em relação a um sólido poroso, somente penetra no material sob pressão. Ao admitir que o poro capilar apresenta forma cilíndrica, a pressão necessária à entrada do líquido é dada pela Equação de Washburn (Equação 3.8). Neste caso, a distribuição de tamanho de poros é obtida por intrusão de mercúrio por meio do volume de mercúrio penetrado na amostra a uma dada pressão.

$$P = \frac{-4.\gamma.\cos\Phi}{Dp} \quad (\text{Equação 3.8})$$

Onde:

P: pressão externa aplicada;

γ : tensão superficial do líquido;

Φ : ângulo de contato entre líquido e sólido capilar;

Dp: diâmetro do poro capilar.

O líquido utilizado é o mercúrio, que apresenta tensão superficial igual a 0,483 N/m e ângulos de contato com o concreto entre 117° e 140°. A pressão máxima empregada nos ensaios de intrusão é tipicamente em torno de 400 MPa (BEAUDOIN e MARCHAND, 2001).

A pressão necessária para provocar a intrusão de um líquido em um capilar de seção circular é inversamente proporcional ao diâmetro do capilar e diretamente proporcional à tensão superficial do líquido (referente ao interface líquido-gás) e ao ângulo de contato do líquido (sendo que a superfície sólida é a que delimita o capilar). O mercúrio é o líquido mais frequentemente utilizado porque constitui um líquido com elevada tensão superficial em relação à maior parte dos materiais sólidos .

Nesta pesquisa o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio teve o objetivo de caracterizar a porosidade e avaliar a distribuição do tamanho dos poros nas pastas. Para a realização deste ensaio foram preparados prismas da parte central dos corpos de prova em forma de cubos com aproximadamente 1 cm de lado, utilizando cerra circular diamantada. As amostras foram estocadas em sacolas plásticas contendo sílica gel e cal sodada até a realização do ensaio. Os procedimentos de ensaio para cada fase (baixa e alta pressão) são descritos a seguir:

- a. as amostras com volume aproximado de 1 cm^3 foram pesados e colocados no interior do bulbo;
- b. na borda do bulbo foi aplicada uma fina camada de óleo de selagem, para depois colocar a tampa metálica do penetrômetro;
- c. determinou-se a massa do conjunto penetrômetro e amostras;
- d. o conjunto foi introduzido no equipamento e aplicou-se a baixa pressão;
- e. iniciou-se a intrusão do mercúrio dentro do penetrômetro por meio de patamares de pressão, alcançando um valor máximo de 0,2068 MPa (30 psi);
- f. por fim a pressão interna do sistema foi reduzida até a pressão atmosférica, para poder retirar o conjunto do equipamento (penetrômetro, amostras e mercúrio) e determinar a sua massa;
- g. foi realizada a etapa de alta pressão, o conjunto inicialmente foi colocado no equipamento;
- h. inicia-se o processo de alta pressão em etapas, até um valor máximo de 227,53 MPa (33.000 psi);
- i. quando terminado o ensaio, a conjunto foi retirado para remover o mercúrio do penetrômetro e descartar as amostras.

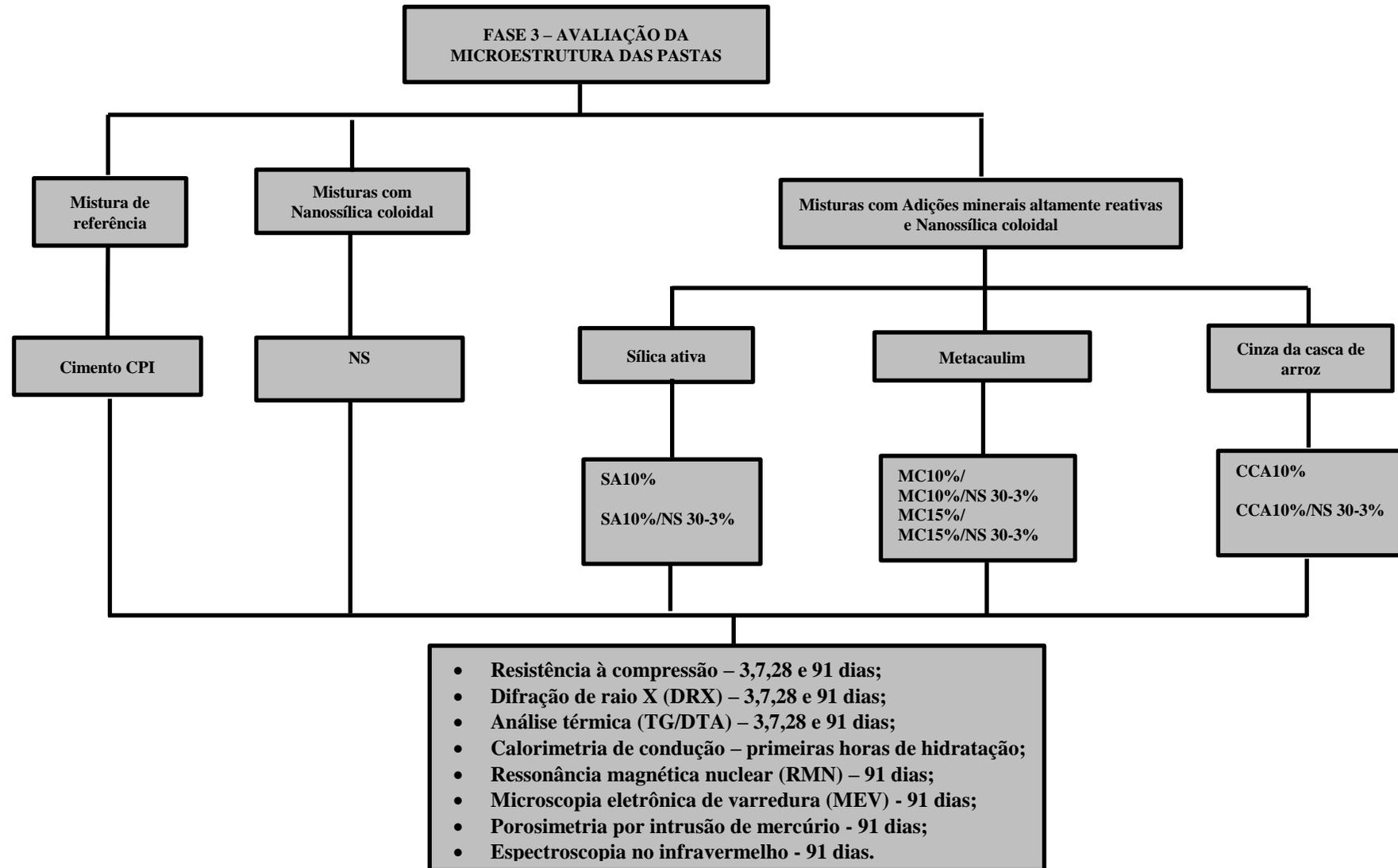


Figura 3. 23 - Organograma com a Fase 3 do programa experimental.

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

No presente capítulo, são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios e estudos realizados, dividindo-se em resultados de caracterização dos materiais, Índice de Desempenho com cimento Portland e avaliação das pastas de cimento com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas.

4.1 FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os resultados dos ensaios de caracterização das adições minerais altamente reativas, da nanossílica coloidal e do cimento Portland são apresentados e discutidos a seguir.

4.1.1 Caracterização dos cimentos CII F-32 e CPI-40 por ensaios físicos e mecânicos

A Tabela 4.1 apresentam os resultados de caracterização do cimento CII F-32 utilizado para a avaliação do índice de desempenho e do cimento CPI-40 utilizado para a avaliação da microestrutura das pastas.

Tabela 4. 1 - Resultados dos ensaios de caracterização do cimento CII F-32 e CPI-40 utilizados nesta pesquisa.

Cimento Portland	Tempo de pega		Blaine	#200	Resistência à compressão		
	Início	Fim			1 dia	7 dias	28 dias
	h:min	h:min	cm ² /g	%	MPa	MPa	MPa
CII F-32	03:12	03:58	3.172	2,69	15,73	28,48	36,05
CPI - 40	02:32	3:27	3.453	1,93	16,34	32,85	41,56

Observa-se na Tabela 4.1 que a resistência à compressão do cimento CII F-32 atende aos requisitos estabelecidos na NBR 11578 (ABNT, 1997), ou seja, deve apresentar resistência à compressão média maior ou igual a 10MPa aos 3 dias, neste caso apresentou resistência de 15,73MPa com 1 dia, maior ou igual a 20MPa aos 7 dias e, maior ou igual a 32 MPa aos 28 dias. O índice de finura por peneiramento apresentou um valor de 2,69%, estando em conformidade com a NBR 11578 (ABNT, 1997) que estabelece o valor máximo de 12%. O tempo de início de pega também está em conformidade com a norma citada que estabelece o tempo mínimo de 1 hora. A área superficial Blaine apresentou um valor de 3.172 cm²/g.

A resistência à compressão do cimento CPI-40 atende aos requisitos estabelecidos na NBR 5732 (ABNT, 1991), pois apresentou resistência à compressão maior que 15MPa aos 3 dias, maior que 25MPa aos 7 dias e que 40 MPa aos 28 dias. O índice de finura por peneiramento apresentou um valor de 1,93%, estando também em conformidade com a NBR 5732 (ABNT, 1991) que estabelece o valor máximo de 10%. O tempo de início de pega também está em conformidade com a norma citada que estabelece o tempo mínimo de 1 hora. A área superficial Blaine apresentou um valor de 3.453 cm²/g.

4.1.2 Granulometria a Laser

A distribuição granulométrica das adições minerais altamente reativas obtida pelo ensaio de granulometria a laser é apresentada na Figura 4.1.

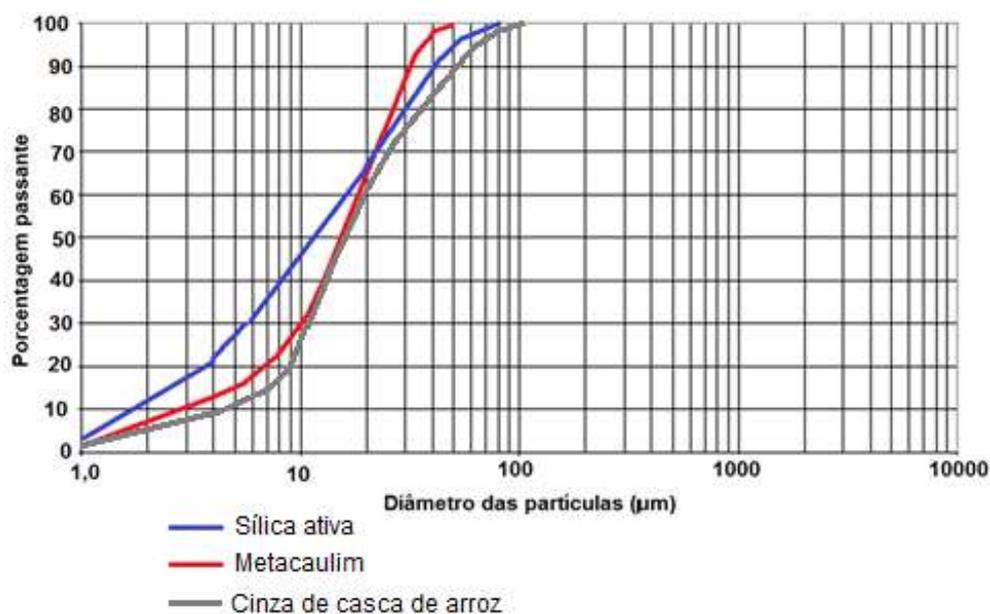


Figura 4. 1 -- Distribuição granulométrica das adições minerais altamente reativas.

Como pode ser observado na Figura 4.1 as adições minerais altamente reativas utilizadas nesta pesquisa possuem uma granulometria contínua. A Tabela 4.2 mostra os resultados de diâmetro médio, D10 (10% das partículas estão abaixo deste diâmetro), D50 (diâmetro mediano, 50% abaixo e 50% acima deste diâmetro) e D90 (90% das partículas estão abaixo deste diâmetro).

Tabela 4. 2 - Resultados da granulometria a laser.

	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
Sílica ativa	2,45	18,44	31,8	15,45
Metacaulim	2,27	29,05	59,01	29,07
Cinza de casca de arroz	3,01	32,26	63,35	35,70

Observa-se na Tabela 4.2 que a sílica ativa apresenta o menor diâmetro médio (15,45 μm) entre as adições minerais altamente utilizadas. O metacaulim apresentou um diâmetro médio de 29,07 μm , entre a sílica ativa e a cinza de casca de arroz que apresentou o maior diâmetro médio (35,7 μm). Cabe lembrar, que o tamanho da partícula é um dos parâmetros que influencia na reatividade das adições Pozolânicas. RÊGO (2004) avaliou a pozolanicidade de duas cinzas residuais com diferentes mineralogias (amorfa e cristalina) através de quatro métodos de determinação de pozolanicidade: IAP com o cimento/NBR 5752/92; IAP com a cal/ NBR5751/92; Fratini e Chapelle Modificado. O autor concluiu que há aumento da atividade pozolânica com a redução do diâmetro médio e que, quanto mais finamente moídas, menores são as diferenças de reatividade entre as cinzas amorfa e cristalina.

4.1.3 Superfície específica BET

A Tabela 4.3 mostra os resultados de superfície específica BET das adições minerais altamente reativas.

Tabela 4. 3 - Resultados de superfície específica BET.

Área superficial específica (m^2/g)	Sílica ativa	Metacaulim	Cinza de casca de arroz	Nanossílica
	23,54	18,54	46,70	80,00

Observa-se na Tabela 4.3 que a sílica ativa apresentou um valor de área específica levemente maior que a do metacaulim, este resultado está coerente com os valores de diâmetro médio obtidos com a granulometria a laser, pois a sílica ativa apresenta um diâmetro médio de partícula menor que a do metacaulim. Abdollahnejad (2014) obteve o

valor de 21 m²/g de área superficial específica para o metacaulim por meio da técnica BET, estando muito próximo dos resultados obtidos para o metacaulim e da sílica ativa utilizados nesta pesquisa.

A cinza de casca de arroz apresentou um valor de área específica maior do que o metacaulim e a sílica ativa. Embora tenha apresentado um diâmetro médio de partícula maior que a sílica ativa e o metacaulim, este resultado explica-se pelo fato da morfologia das partículas da CCA ser dotada de poros intersticiais. Rêgo et al. (2014) comenta que os poros intersticiais da CCA têm uma significativa influência sobre a superfície específica e a reatividade da CCA. Já Tuan et al. (2011) obteve um valor de 20,6 m²/g de área superficial específica para a cinza de casca de arroz por meio da técnica BET.

Não foi possível realizar o ensaio BET na nanossílica utilizada nesta pesquisa pois esta é comercializada em forma de suspensão coloidal. Porém, conforme dados fornecidos pelo fabricante, a área superficial específica da nanossílica utilizada é de 80 m²/g.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise dos materiais por meio da microscopia eletrônica de varredura possibilitou verificar aglomerações de partículas de sílica ativa tendendo ao formato esférico como mostra a Figura 4.2. Estes resultados também foram observados por Kanning (2013) ao estudar a adição de cinza de folha de bananeira e sílica ativa como adição em argamassas de cimento Portland. Chen et al. (2016) também observaram uma tendência de aglomeração das partículas de sílica ativa, com formato esférico, com diâmetro médio de 0,1 µm, por meio da microscopia eletrônica de varredura.

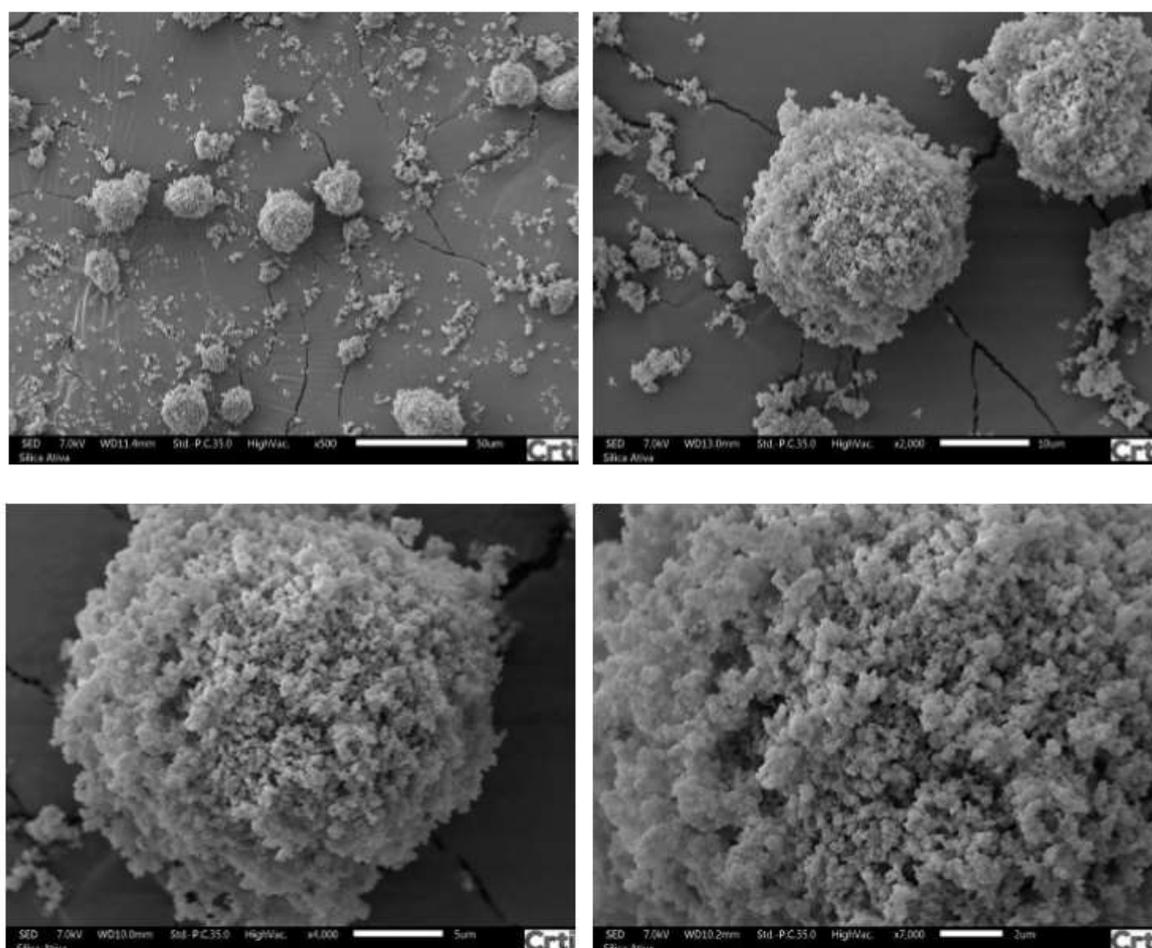


Figura 4. 2 - Micrografias mostrando aglomerações de partículas sílica ativa obtidas com a microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 4.3 mostra as micrografias do metacaulim obtidas com a microscopia eletrônica de varredura mostrando aglomerado de partículas com tamanhos e morfologia variada.

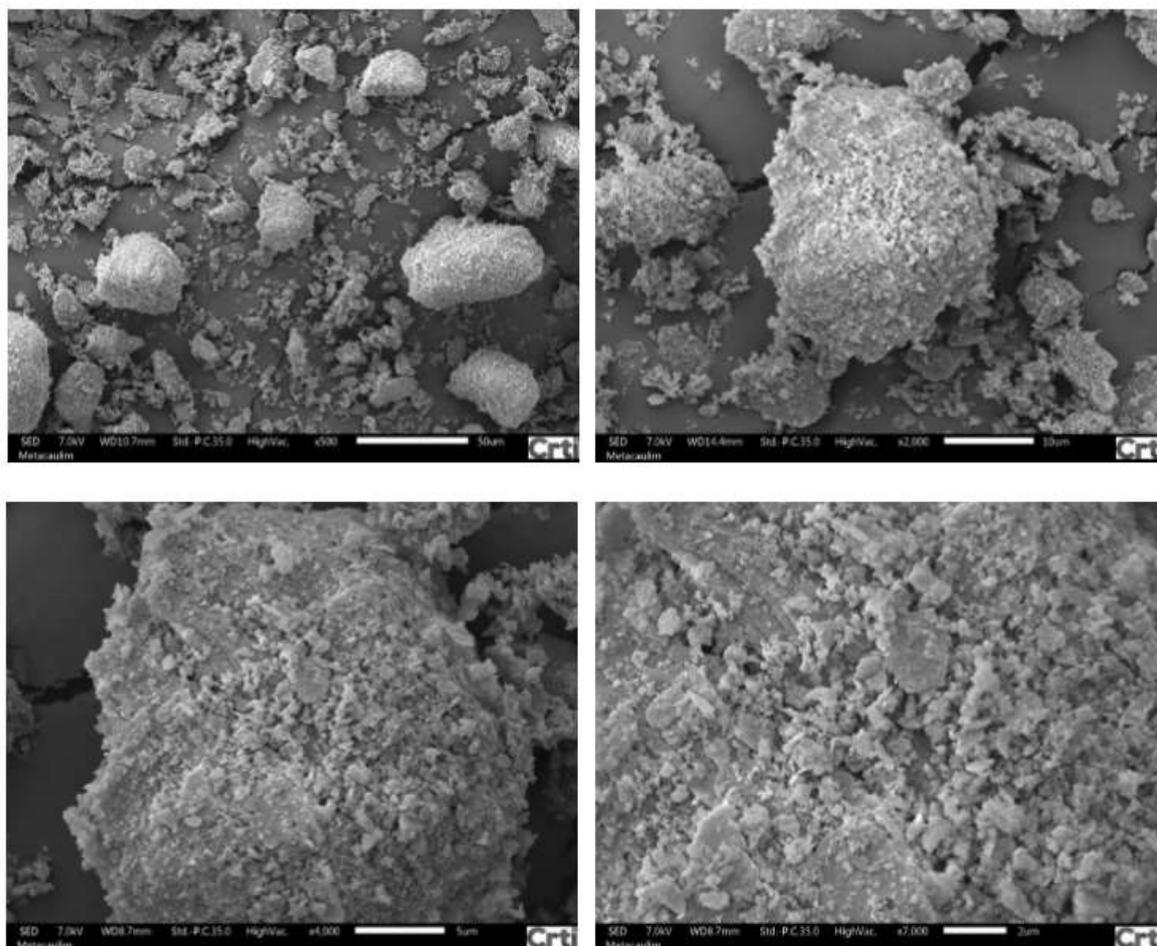


Figura 4. 3 - Micrografias mostrando aglomerações de partículas de metacaulim obtidas com a microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 4.4 retrata a morfologia das partículas da cinza de casca de arroz utilizada nesta pesquisa, que é caracterizada por elementos de formatos variados e diversos tamanhos. Pouey (2006) constata que a microestrutura da CCA varia conforme o tipo de queima. A CCA produzida com queima controlada possui uma estrutura porosa e a produzida em forno comum possui uma estrutura mais compacta e granulada, podendo influenciar na reatividade. Mohseni et al. (2015) caracterizaram a cinza de casca de arroz por meio da microscopia eletrônica de varredura e também observaram partículas de formatos e tamanhos variados.

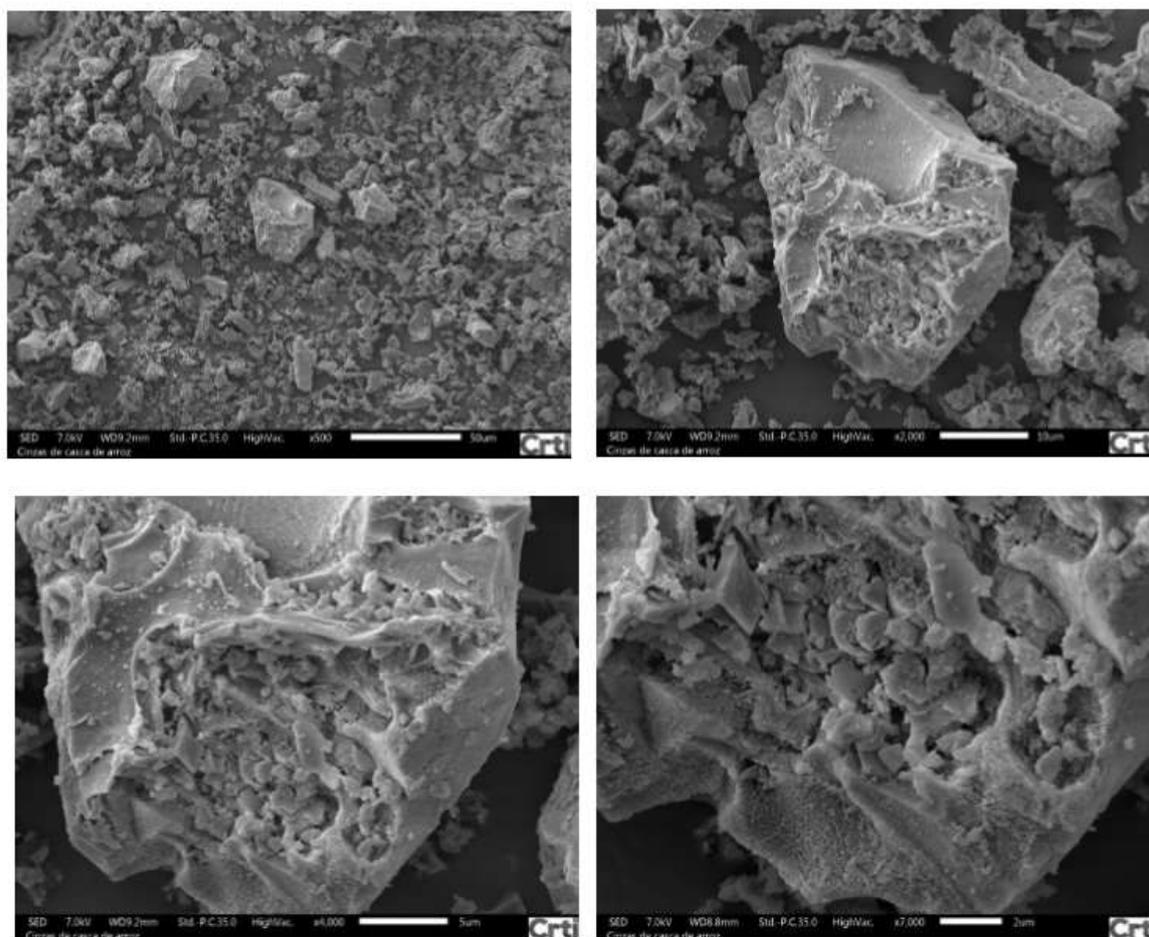


Figura 4. 4 - Micrografias da cinza da casca de arroz obtidas com a microscopia eletrônica de varredura.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 4.5 apresenta micrografias da nanossílica coloidal obtidas com a microscopia eletrônica de transmissão, sendo possível observar aglomerados de SiO_2 , com partículas tendendo ao formato esférico e com pouca variação de tamanho. De acordo com Seekkuarachchia *et al.* (2008) as nanopartículas apresentam uma grande tendência de aglomeração entre si. Isto está relacionado a energia de superfície das nanopartículas, a distância entre as partículas e sua configuração molecular. Observa-se também na Figura 4.5 partículas com tamanhos de aproximadamente 27nm, confirmando que o material utilizado nesta pesquisa é composto por partículas em escala nanométrica. De acordo com dados fornecidos pelo fabricante, a nanossílica utilizada nesta pesquisa possui partículas com tamanhos de 3nm a 40nm.

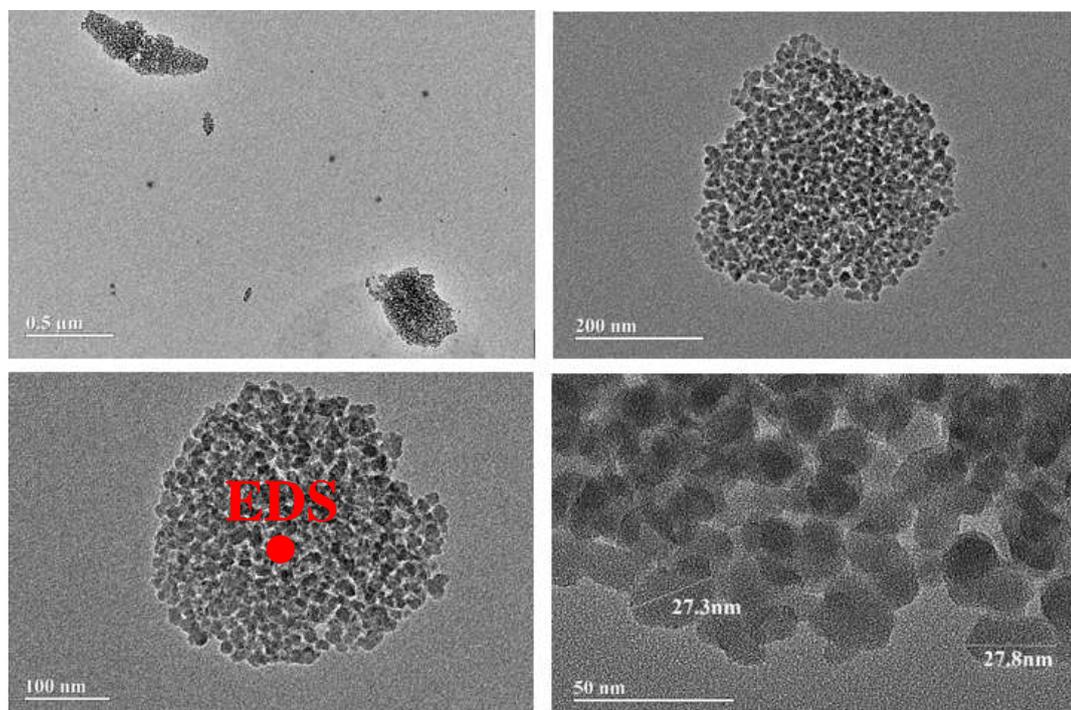


Figura 4. 5 - Micrografias da nanossílica obtidas com a microscopia eletrônica de transmissão.

Navarro-Blasco et al. (2014) também caracterizaram uma suspensão de nanopartículas de SiO_2 e observaram, por meio da microscopia eletrônica de transmissão, partículas com cerca de 50nm. Li et al. (2015), puderam observar nanopartículas de SiO_2 , por meio da microscopia eletrônica de transmissão com cerca de 20nm.

A Figura 4.6 mostra o resultado da análise química qualitativa através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry), onde é possível observar a presença de oxigênio (O) e silício (Si), provenientes do composto SiO_2 , e cobre (Cu), utilizado na preparação da amostra.

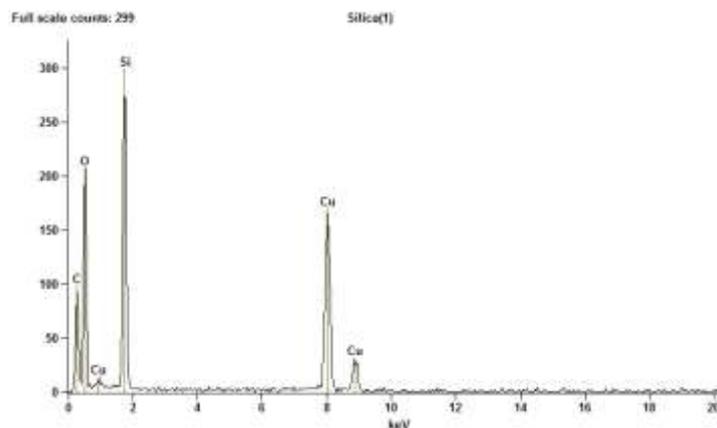


Figura 4. 6 - Resultado do ensaio de microscopia eletrônica de transmissão com micro análise de raios X na nanossílica coloidal utilizada nesta pesquisa.

4.1.6 Caracterização química por fluorescência de raios X

A Tabela 4.4 apresenta os teores, em massa, dos elementos químicos constituintes dos materiais utilizados nesta pesquisa.

Tabela 4. 4 - Composição química das adições minerais altamente reativas, nanossílica coloidal e cimento Portland utilizados nesta.

Componentes químicos		Sílica ativa	Metacaulim	CCA	Nanossílica	Cimento CPH-F32	Cimento CPI
Perda ao fogo		3,90	2,89	3,13	7,55	5,03	1,86
Resíduo insolúvel		-----	-----	-----	-----	1,55	0,43
Trióxido de enxofre (SO ₃)		-----	-----	-----	-----	2,70	2,82
Óxido de magnésio (MgO)		1,19	1,51	1,07	0,79	1,52	5,26
Dióxido de silício (SiO ₂)		92,54	57,43	93,11	89,08	19,66	19,72
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)		0,14	2,08	0,05	-----	2,91	3,04
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		0,12	32,58	-----	-----	4,44	4,54
Óxido de cálcio (CaO)		0,98	0,07	0,46	0,02	64,35	62,5
Óxido de cálcio livre (CaO)		-----	-----	-----	-----	0,79	0,63
Álcalis totais	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,41	0,04	1,81	1,81	0,08	0,08
	Óxido de potássio (K ₂ O)	0,46	0,33	-----	-----	0,59	0,59
	Equiv. Alcalino	0,71	0,26	1,81	1,81	0,47	0,47
Álcalis solúveis em água	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,04	0,00	0,19	0,19	0,03	0,03
	Óxido de potássio (K ₂ O)	0,06	0,14	-----	-----	0,30	0,30
	Equiv. Alcalino	0,08	0,14	0,19	0,19	0,23	0,23
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)		-----	-----	-----	-----	4,59	4,79
Umidade		-----	-----	-----	-----	-----	-----
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃		92,80	92,80	93,16	89,08	27,01	27,30

A sílica ativa utilizada nesta pesquisa apresentou um teor de SiO_2 de 92,54%. Amin e El-Hassan (2015) caracterizaram amostras de sílica ativa por fluorescência de raio X e obtiveram um valor de 96% de SiO_2 . Segundo Nita & John (2007), o teor de SiO_2 presente na sílica ativa deve ser superior a 78%. O resultado obtido indica uma boa qualidade e pureza da adição mineral utilizada. O metacaulim, segundo a ABNT NBR 15894-1:2010, como requisito para ser considerado composto pozolânico de alta reatividade, deve conter em sua composição um teor de SiO_2 entre 44%-65%, e Al_2O_3 entre 32%-46%. Conforme os resultados obtidos, a metacaulim obteve em sua composição 57,43% de dióxido de silício e 32,58 de óxido de alumínio, evidenciando que o metacaulim utilizado nesta pesquisa está em conformidade com a norma brasileira. Ramli e Richard (2015) também caracterizaram amostras de metacaulim por fluorescência de raios -X, obtendo os valores de 53,03% de SiO_2 e 35,63% de Al_2O_3 . A cinza de casca de arroz apresentou o maior teor de SiO_2 (93,11%) entre as pozolanas, enquanto a nanossílica apresentou um teor de SiO_2 de 89,08%, destacando-se a sua elevada perda ao fogo (7,55). Ressalta-se que a nanossílica coloidal foi submetida à secagem em temperatura ambiente antes da determinação da composição química por espectroscopia de raios X.

4.1.7 Difração de raios X

O ensaio de difração de raios X foi realizado nas adições minerais altamente reativas e na nanossílica coloidal utilizadas nesta pesquisa com o intuito de identificar estruturas cristalinas presentes nas amostras. Este ensaio é importante para avaliar, de forma indireta, a reatividade das adições minerais e da nanossílica, onde quanto mais amorfa é a configuração da estrutura da sílica, mais reativa ela é. Entretanto, este ensaio tem caráter qualitativo, não indicando a quantidade de material cristalino ou amorfo presentes nos materiais estudados.

Para a formação de C-S-H advindo da reação pozolânica é essencial que a adição mineral apresente SiO_2 no estado amorfo. A adição mineral com SiO_2 na forma cristalina apresenta pouca reatividade pozolânica, enquanto que no estado vítreo (amorfo) a sílica é capaz de reagir-se com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formando C-S-H que contribui para a densificação da pasta de cimento hidratada.

A Figura 4.7 mostra o difratograma de raios X da sílica ativa. Embora se tenha evidenciado a presença de picos no difratograma de raios X, observa-se que apresenta um halo de amorfo correspondente ao desvio da linha base entre os ângulos de 15 e 30 graus (2θ), indicando, segundo Tashima (2006), a amorficidade do material. De acordo com os picos apresentados, a sílica cristalina está presente na amostra na forma de quartzo.

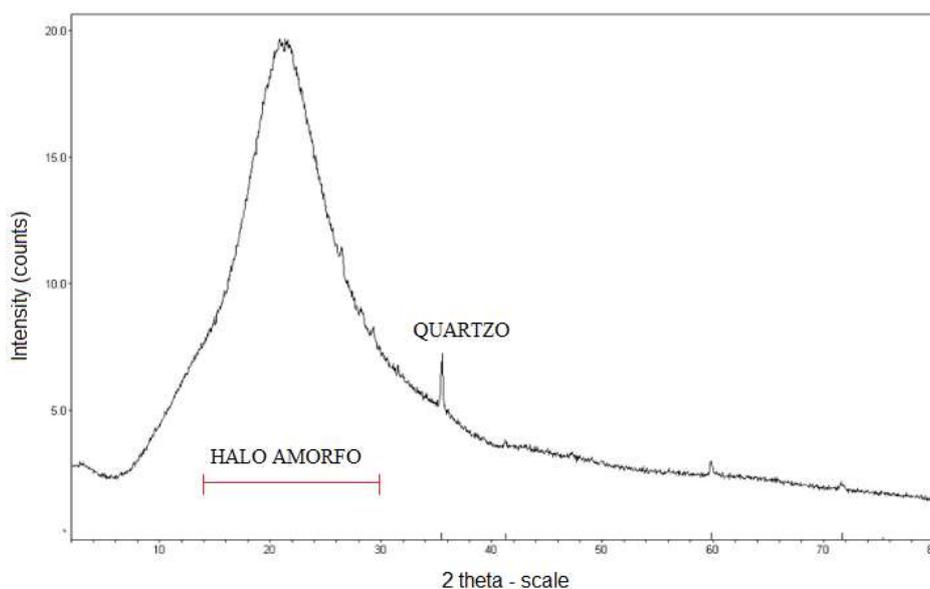


Figura 4. 7 - Difratograma de raios X da Sílica Ativa.

O difratograma do metacaulim (Figura 4.8), apresentou poucos picos indicando estruturas cristalinas, correspondentes, possivelmente, ao quartzo, caulinita, goetita e ilita. Entretanto, esta adição também apresentou o halo de amorfismo, que evidencia a presença de sílica no estado amorfo. Ramli e Richard (2016) caracterizaram amostras de metacaulim por DRX e identificaram alguns picos referentes a materiais cristalinos como caulinita, muscovita e quartzo mas também observaram uma halo amorfo correspondente ao desvio da linha base entre os ângulos de 15 e 30 graus (2θ).

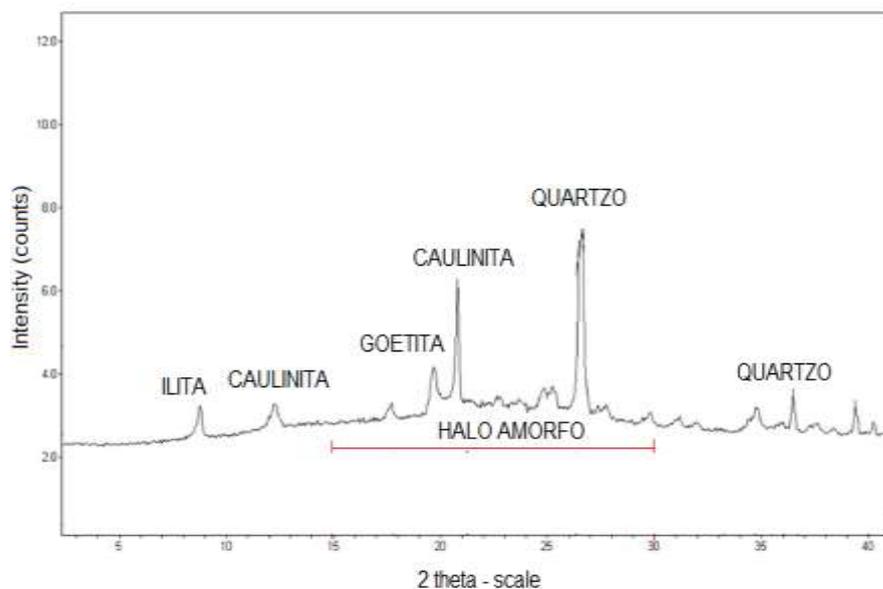


Figura 4. 8 - Difratoograma de raios X do Metacaulim.

O difratograma da sílica da casca de arroz (Figura 4.9), mostra a presença de picos bem definidos referentes à cristobalita (SiO_2), confirmando a presença de silício cristalino na amostra. Entretanto, a amostra apresenta também um halo amorfo indicando a presença de sílica no estado amorfo. Mohseni et al. (2015) caracterizaram a cinza de casca de arroz por meio da difração de raio X e perceberam picos referentes à cristobalita, quartzo e a tridimita, porém também observaram um halo amorfo correspondente ao desvio da linha base entre os ângulos de 15 e 30 graus (2θ) indicando a amorficidade do material. Rêgo (2004) afirma que a temperatura e o tempo de queima são fatores importantes para se definir o teor de sílica amorfa e/ou cristalina na cinza de casca de arroz, fato que é confirmado por Cordeiro (2009) ao estudar a cinza de casca de arroz em diferentes temperaturas de calcinação, onde as temperaturas de calcinação entre 500°C e 650°C resultaram em cinzas de casca de arroz que não apresentaram picos cristalinos no ensaio de difração de raios X, classificando as cinzas como predominantemente amorfas. Já em temperaturas maiores que 800°C o autor notou picos cristalinos de sílica, que podem aumentar à medida que se aumenta a temperatura de queima. Contudo ressalta-se a importância da queima controlada para a obtenção da cinza da casca de arroz com elevado teor de sílica em estado amorfo.

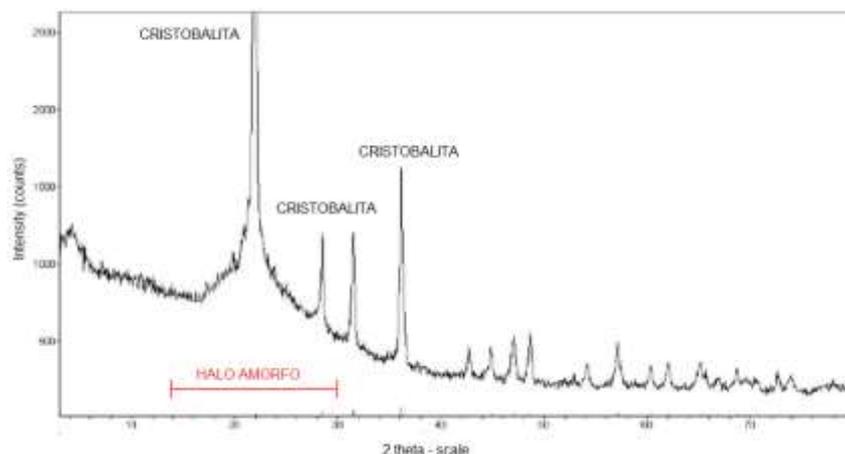


Figura 4. 9 - Difratoograma de raio X da cinza de casca de arroz.

A Figura 4.10 ilustra o difratograma, obtido com a difração de raios X, da nanossílica coloidal utilizada nesta pesquisa mostrando que não foram identificados picos de materiais cristalinos, ou seja, a amostra apresentou-se completamente amorfa. Hou et al. (2013) também caracterizaram amostras de nanossílica e sílica ativa por difração de raios X e, neste caso, não observaram picos indicando a presença de materiais cristalinos nestes materiais.

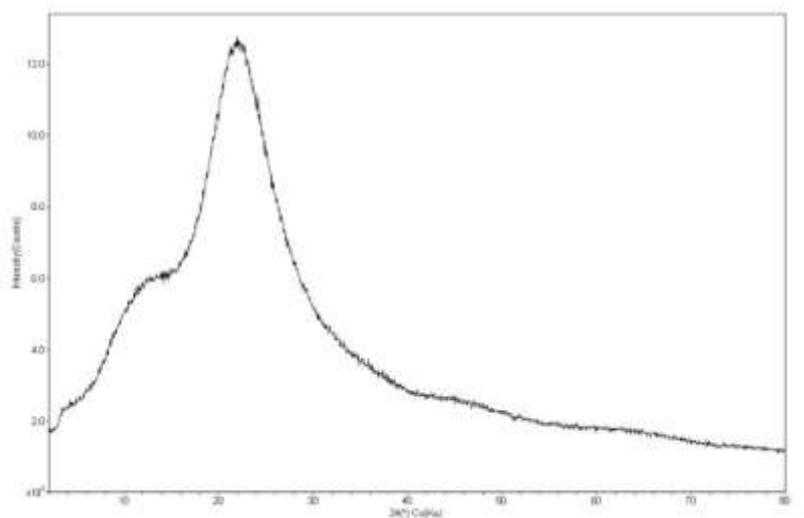


Figura 4. 10 - Difratoograma de raio-X da nanossílica coloidal.

4.1.8 RMN ^{29}Si das adições minerais altamente reativas e nanossílica coloidal

Os dados de espectroscopia de RMN ^{29}Si forneceram informações importantes para se avaliar a reatividade das adições pozolânicas, podendo ser utilizada para auxiliar na

caracterização dos átomos de silício presentes nos materiais. A Figura 4.11 mostra os espectros obtidos a partir da deconvolução dos dados de RMN (^{29}Si) das adições minerais altamente reativas (sílica ativa, metacaulim e cinza de casca de arroz) e nanossílica coloidal.

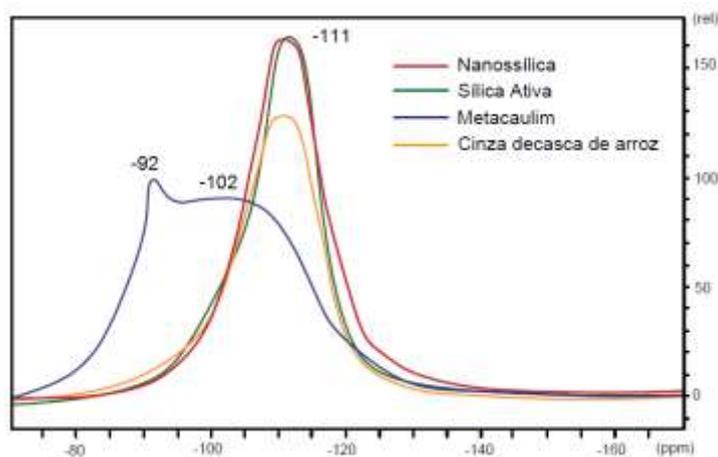


Figura 4. 11 - Espectros de RMN (^{29}Si) das adições minerais altamente reativas (sílica ativa metacaulim e cinza de casca de arroz) e nanossílica coloidal.

Os espectros de RMN (^{29}Si) da Figura 4.11 mostram que a sílica ativa, a cinza de casca de arroz e a nanossílica apresentaram um pico largo em torno de -111 ppm. Isto caracteriza que estas têm uma rede densa de silicato, com grupos siloxanos formada principalmente por ramificações de Q4 (faixas de deslocamentos químicos entre -98 e -125 ppm). Muller et al. (2015) e Brykov et al. (2015) também relatam a presença de um pico largo em torno de -111 ppm em amostra de sílica ativa e metacaulim, respectivamente, atribuindo estes aos grupos siloxanos formada principalmente por ramificações de Q4. Ugheoke e Mamat (2012) também observaram um pico em torno de -111 ppm em amostras de cinza de casca de arroz. Os autores ainda afirmam que o tratamento térmico podem converter espécimes Q2 em Q4 em amostras de CCA.

O metacaulim apresenta um pico largo em torno de -102 ppm, o que também indica a presença de grupos siloxanos, formada principalmente por ramificações de Q4, e um pico em torno de 92 ppm, correspondente a grupos silanois, compostos por espécies Q3 (faixas de deslocamentos químicos entre -90 e -98 ppm). Estes dados confirmam a elevada reatividade da sílica contida no metacaulim pois, de acordo com Nair et al. (2008) os grupos silanois presentes em materiais pozolânicos estão diretamente relacionados à sua reatividade.

4.1.9 Teor de sílica amorfa

Para a determinação do teor de sílica amorfa das amostras de nanossílica e adições minerais altamente reativas foram executadas três repetições do método analítico rápido PAYÁ (2001), sendo que, os resultados de percentagem de sílica amorfa livre foram obtidos a partir das médias aritméticas dos três valores obtidos para cada uma das amostras. A percentagem de sílica amorfa livre (%SAL) foi calculada de acordo com a Equação 4.1:

$$\%SAL = \frac{m2(V3-V2)}{m1(V1-V2)} \times 100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde:

m1 = massa da amostra da adição mineral altamente reativa (mg);

m2 = massa da sílica gel (mg);

V1 = volume de titulante necessário para titular a sílica gel (ml);

V2 = volume de titulante necessário para titular 5ml de glicerol (ml);

V3 = volume de titulante necessário para titular a adição mineral altamente reativa (ml).

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de sílica amorfa livre das amostras de nanossílica e adições minerais altamente reativas e o teor de SiO₂ das amostras obtido com a fluorescência de raios X.

Tabela 4. 5 - Resultados de sílica amorfa livre das amostras de nanossílica e adições inerais altamente reativas.

Amostras	m1 (mg)	m2 (mg)	V1 (ml)	V2 (ml)	V3 (ml)	Teor de sílica amorfa livre (%)	Teor de SiO ₂ (%)
Nanossílica	121,20	55,41	3,23	0,40	5,81	87,40	89,08
Sílica ativa	120,30	55,41	3,23	0,40	5,43	81,87	92,54
Metacaulim	123,40	55,41	3,23	0,40	3,23	44,90	57,43
Cinza de casca de arroz	122,20	55,41	3,23	0,40	4,67	68,42	93,11

O gráfico da figura 4.12 compara os resultados de sílica amorfa livre das amostras de nanossílica e adições minerais altamente reativas, bem como o teor de SiO₂ das amostras obtido com a fluorescência de raios X.

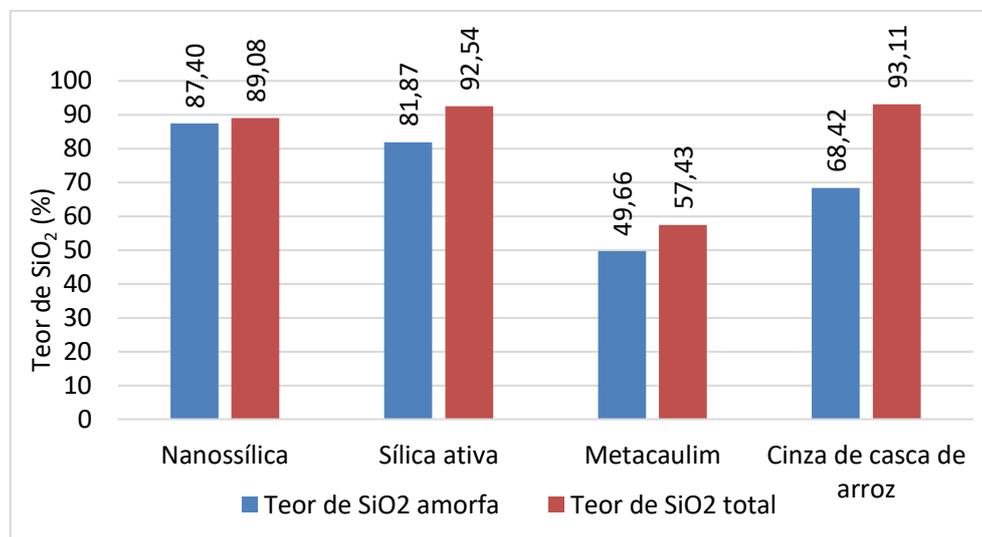


Figura 4. 12 - Resultados de sílica amorfa livre e Teor de SiO₂ das amostras de nanossílica e adições inerais altamente reativas.

O gráfico da Figura 4.12 compara o teor de sílica amorfa livre da nanossílica e adições minerais altamente reativas em relação à amostra total destes materiais. Nota-se que a nanossílica coloidal apresenta o maior teor de sílica amorfa (87,40%) entre as pozolanas. A adição que apresentou o segundo maior teor de sílica amorfa livre foi a sílica ativa (81,87%) seguida da cinza de casca de arroz (68,42%) e do metacaulim (44,90%) que apresentou o menor teor de sílica amorfa livre. Já Tashima (2006) obteve 98,2% e 99,3% de sílica amorfa para amostras de sílica ativa e cinza de casca de arroz, respectivamente, por meio do método analítico rápido PAYÁ (2001). Como discutido anteriormente o teor de sílica amorfa das pozolanas influencia diretamente na sua reatividade. Contudo é importante ressaltar outros fatores como a granulometria e a morfologia das partículas das pozolanas.

4.1.10 Avaliação da atividade pozolânica pelo ensaio de Chapelle modificado

Os resultados do ensaio para a avaliação da atividade pozolânica das adições minerais altamente reativas por meio do ensaio de Chapelle modificado são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4. 6 - Resultados do ensaio de Chapelle modificado nas adições minerais altamente reativas.

Material	Chapelle
	mg Ca(OH) ₂ / g amostra
Sílica Ativa	1.490
Metacaulim	904
Cinza de casca de arroz	1.321

Os resultados do ensaio de Chapelle modificado, como pode ser observado na Tabela 4.6, reforçam os resultados de teor de sílica amorfa livre demonstrando que a sílica ativa, dentre as adições minerais altamente reativas utilizadas nesta pesquisa, obteve o maior consumo de Ca(OH)₂, seguida da cinza da casca de arroz e do metacaulim, que apresentou o menor valor de consumo de Ca(OH)₂ por grama de amostra. Gobbi (2014) obteve resultados semelhantes, com os valores 1.542, 1.193 e 1.336 de consumo de Ca(OH)₂, para amostras de sílica ativa, metacaulim e cinza de casca de arroz, respectivamente, por meio do ensaio de Chapelle modificado. Já Brykov et al. (2015) obtiveram o valor de 1.400 mg de Ca(OH)₂ / g de amostra para a sílica ativa com o ensaio de Chapelle modificado. Os autores comentam que o consumo de Ca(OH)₂ está relacionado com o tamanho das partículas, bem como com o grau de amorficidade dos materiais analisados. Agopyan (1991) empregando o método de Chapelle modificado encontrou para a cinza de casca de arroz produzida em forno comum um consumo da cal de 606mg CaO/g de cinza, e para cinza produzida em leito fluidizado, de 623 a 699mg CaO/g de cinza. Quando as cinzas foram moídas ($\phi < 0,045\text{mm}$), estes resultados passaram, respectivamente, para 700 e 730mg CaO/g. É importante destacar também que, de acordo com Brykov et al. (2015), a atividade pozolânica do metacaulim depende, entre outras coisas, do teor de íons de alumínio no estado instável. Metacaulins em que o Al é instável possuem alta atividade pozolânica.

4.1.11 Considerações gerais sobre a caracterização dos materiais

Com a realização da Fase 1 do programa experimental foi possível alcançar um dos objetivos específicos deste trabalho, que é a caracterização de amostras de nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas, visando avaliar o seu potencial e entender as influências que estes podem exercer na microestrutura dos materiais cimentícios.

De acordo com os resultados de granulometria a laser das adições minerais altamente reativas a sílica ativa apresentou maior finura, seguida do metacaulim e da cinza de casca de

arroz. Embora tenha apresentado um diâmetro médio de partícula maior que a sílica ativa e o metacaulim, a cinza de casca de arroz apresentou a maior área superficial específica entre as adições minerais altamente reativas estudadas. Este resultado explica-se pelo fato da morfologia das partículas de CCA ser dotada de poros intersticiais, que contribuem para o aumento da área superficial específica. A área superficial específica da sílica ativa e do metacaulim apresentaram-se de forma coerente com os resultados de granulometria a laser.

A microscopia eletrônica de varredura, pôde ser utilizada como técnica complementar, possibilitando a observação de uma tendência de aglomeração das partículas das adições minerais altamente reativas, sendo que, esta tendência de aglomeração demonstrou ser mais intensa no caso da sílica ativa.

A sílica ativa apresentou formato esférico enquanto o metacaulim e a cinza de casca de arroz apresentaram partículas de morfologia variada e de diversos tamanhos. Em relação à nanossílica, a microscopia eletrônica de transmissão possibilitou observar nanopartículas de SiO_2 com tamanho de aproximadamente 27nm, confirmando que a nanossílica utilizada nesta pesquisa é composta por partículas em escala nanométrica.

De acordo com a fluorescência de raios X a sílica ativa e a cinza de casca de arroz apresentaram teores de SiO_2 muito próximos, sendo estes os maiores teores entre os materiais estudados, seguidas da nanossílica e do metacaulim que, como esperado, apresentou um elevado teor de óxido de alumínio.

Os difratogramas de DRX da nanossílica coloidal não apresentaram picos indicando a presença de materiais cristalinos. As adições minerais altamente reativas apresentaram alguns picos nos difratogramas, indicando a presença de materiais cristalinos, porém apresentaram um halo amorfo correspondente ao desvio da linha base entre os ângulos de 15 e 30 graus (2θ) indicando a amorficidade destes materiais.

A técnica de RMN (^{29}Si) mostrou que a nanossílica e as adições minerais altamente reativas estudadas têm uma rede densa de silicatos, com grupos siloxanos formada principalmente por ramificações de Q4. Porém, o metacaulim também apresentou um pico correspondente a grupos silanois, compostos por espécies Q3. Os grupos silanois presentes em materiais pozzolânicos estão diretamente relacionados à sua reatividade, com isto pode-se dizer que a sílica presente no metacaulim utilizado nesta pesquisa tem maior reatividade em relação às demais adições minerais altamente reativas.

Em relação ao teor de sílica amorfa livre obtido pelo método Payá (2001) a nanossílica coloidal apresentou o maior teor de sílica amorfa, seguida da sílica ativa, cinza

de casca de arroz, e o metacaulim que apresentou o menor teor de sílica amorfa livre. Os resultados do ensaio de Chappelle modificado confirmam os resultados de teor de sílica amorfa livre demonstrando que a sílica ativa, dentre as adições minerais altamente reativas utilizadas nesta pesquisa, obteve o maior consumo de Ca(OH)_2 , seguida da cinza da casca de arroz e do metacaulim.

4.2 ÍNDICE DE DESEMPENHO

Neste item são apresentados e discutidos os resultados de índice de desempenho das misturas binárias e ternárias, com cimento Portland, nanossílica coloidal e / ou adições minerais altamente reativas.

4.2.1 Argamassas no estado fresco

A mistura referência apresentou um índice de consistência de 195 mm de acordo com o ensaio da mesa de consistência. A adição de nanossílica coloidal alterou as propriedades das argamassas no estado fresco, sendo que, ao aumentar o teor de nanossílica as misturas apresentaram-se com maior consistência. Isto explica-se pela tendência de retenção da água de amassamento pelas finas partículas de nanossílica. A Figura 4.13 ilustra o ensaio para determinação do índice de consistência realizado com a argamassa referência.



Figura 4. 13 - Ensaio na mesa de consistência.

O aditivo superplastificante foi adicionado às misturas com nanossílica coloidal para manter o índice de consistência em $\pm 10\text{mm}$ do obtido com a argamassa referência (195mm). A Tabela 4.7 mostra a quantidade de aditivo superplastificante adicionada às misturas, em porcentagem em relação a massa de materiais cimentícios. É possível observar na Tabela 4.7 que a medida que aumentou-se a quantidade de nanossílica coloidal adicionada às misturas

foi necessário aumentar a quantidade de aditivo superplastificante para manter o índice de consistência, confirmando o que diz a literatura. Hou et. al (2013), ao realizar estudo sobre os efeitos da nanossílica nas propriedades de materiais de base cimentícia, observaram que a nanossílica exerce forte influência na trabalhabilidade das misturas, sendo que quanto maior a proporção de nanossílica adicionada, menores são os valores obtidos no espalhamento das argamassas no ensaio da mesa de consistência. Kahallo et al. (2016) também observaram o aumento da consistência de misturas de base cimentícia com o aumento do teor de nanossílica. Os autores afirmam que isto pode estar relacionado à elevada área superficial específica das nanopartículas de SiO_2 e a sua tendência de aglomeração. Os aglomerados de partículas de nano- SiO_2 resultam em elevada adsorção e retenção de água.

Tabela 4. 7 – Quantidade de aditivo superplastificante das argamassas.

N	ARG.	Aditivo SP
1	REFERÊNCIA	-----
2	NS -1%	0,30
3	NS -2%	0,40
4	NS -3%	0,60
5	NS -5%	2,00
6	NS -10%	4,00
7	SA 5%	0,15
8	SA5%/NS-1%	0,35
9	SA5%/NS-2%	0,45
10	SA5%/NS-3%	0,65
11	SA 10%	0,30
12	SA10%/NS-1%	0,40
13	SA10%/NS-2%	0,50
14	SA10%/NS-3%	0,80
15	SA 15%	0,35
16	SA15%/NS-1%	0,45
17	SA15%/NS-2%	0,60
18	SA15%/NS-3%	0,90
19	MC 5%	0,15
20	MC 5%/NS-1%	0,40
21	MC 5%/NS-2%	0,70
22	MC 5%/NS-3%	1,10
23	MC 10%	0,20
24	MC 10%/NS-1%	0,50
25	MC 10%/NS-2%	0,75
26	MC 10%/NS-3%	1,20
27	MC 15%	0,30
28	MC 15%/NS-1%	0,60
29	MC 15%/NS-2%	0,80
30	MC 15%/NS-3%	1,30
31	CCA 5%	0,10
32	CCA5%/NS-1%	0,40
33	CCA5%/NS-2%	0,60
34	CCA 5%/NS-3%	0,80
35	CCA 10%	0,15
36	CCA10%/NS-1%	0,45
37	CCA10%/NS-2%	0,70
38	CCA 10%/NS-3%	1,00
39	CCA 15%	0,20
40	CCA15%/NS-1%	0,50
41	CCA15%/NS-2%	0,80
42	CCA 15%/NS-3%	1,20

A medida que se aumentou o teor de substituição das três adições minerais altamente reativas (sílica ativa, metacaulim e Cinza de casca de arroz) aumentou a quantidade de superplastificante necessária para alcançar o índice de consistência estabelecido. E a medida que se aumentou o teor de substituição da nanosílica nas misturas ternárias (adições minerais altamente reativas + nanosílica) também ocorreu um aumento do teor de superplastificante. As misturas com metacaulim necessitaram de maior quantidade de superplastificante em relação às outras adições minerais. Navarro-Blasco et al. (2014) ao compararem argamassas de cal com 10% de nanossílica coloidal, com área superficial específica de 500m²/g, ou 10% metacaulim, com área específica superficial de 20m²/g, concluíram que a argamassa com nanossílica, com uma área superficial bem mais elevada, apresentou maior consistência e, conseqüentemente, maior demanda por aditivo superplastificante. Ahari, Erdem e Ramyar (2015) ao estudarem o efeito de diferentes adições minerais nas propriedades reológicas de 57 misturas binárias, ternárias e quaternárias de concreto auto adensável também observaram que a sílica ativa e o metacaulim, em substituição ao cimento Portland, aumentaram a demanda de aditivo superplastificante para manter o espalhamento constante das misturas. Rêgo (2004) ao estudar a cinza da casca de arroz amorfa e cristalina como adição mineral observou que o aumento do teor de substituição de cimento Portland pela cinza da casca de arroz leva a um significativo aumento da consistência das misturas, destacando ainda que esse efeito foi mais pronunciado com a substituição da cinza da casca de arroz amorfa.

4.2.2 Argamassas no estado endurecido

Conforme dito anteriormente o Índice de Desempenho com cimento Portland é determinado considerando a relação entre uma argamassa com adição pozolânica, neste caso a nanossílica coloidal e / ou adições minerais altamente reativas, e uma argamassa referência, apenas com cimento Portland como aglomerante.

Foram produzidos 12 corpos de prova para cada mistura de argamassa, destes, foram rompidos 4 em cada idade (1, 7 e 28 dias), desta forma, a resistência à compressão das argamassas, para cada idade, foi determinada pela média aritmética de 4 resultados, sendo que, dentro de cada grupo de 4 resultados, os que se distanciaram em mais que 6% da média foram excluídos e uma nova média foi calculada para a determinação da resistência à compressão.

Os resultados de resistência à compressão e índice de desempenho aos 1, 7, e 28 dias das argamassas podem ser observados na Tabela 4.8. Observa-se que a resistência à compressão da mistura referência atende aos requisitos estabelecidos na NBR 11578 (ABNT, 1997), com resistência à compressão média maior ou igual a 10MPa aos 3 dias, maior ou igual a 20MPa aos 7 dias e, maior ou igual a 32 MPa aos 28 dias.

Tabela 4. 8 - Resultados de resistência à compressão e índice de desempenho.

N	ARG.	1 dia		7 dias		28 dias	
		R. Média (MPa)	Índice de Desempenho	R. Média (MPa)	Índice de Desempenho	R. Média (MPa)	Índice de Desempenho
1	REFERÊNCIA	15,73	100,00	28,48	100,00	36,05	100,00
2	NS-1%	18,87	119,96	35,15	123,42	37,15	103,05
3	NS-2%	19,07	121,23	37,60	132,02	39,23	108,82
4	NS-3%	19,65	124,92	38,14	133,92	42,63	118,25
5	NS-5%	17,65	112,21	39,19	137,61	49,40	137,03
6	NS-10%	18,26	116,08	53,81	188,94	54,65	151,60
7	SA 5%	14,69	93,39	31,40	110,25	39,29	108,99
8	SA5%/NS-1%	15,54	98,79	33,45	117,45	43,56	120,83
9	SA5%/NS-2%	14,39	91,48	34,67	121,73	46,32	128,49
10	SA5%/NS-3%	14,74	93,71	37,58	131,95	48,50	134,54
11	SA 10%	14,86	94,47	36,12	126,83	47,10	130,65
12	SA10%/NS-1%	17,46	111,00	36,20	127,11	48,07	133,34
13	SA10%/NS-2%	17,52	111,38	37,27	130,86	51,87	143,88
14	SA10%/NS-3%	15,89	101,02	41,22	144,73	56,56	156,89
15	SA 15%	13,28	84,42	35,20	123,60	49,38	136,98
16	SA15%/NS-1%	13,84	87,98	36,17	127,00	44,24	122,72
17	SA15%/NS-2%	12,99	82,58	36,64	128,65	43,01	119,31
18	SA15%/NS-3%	12,31	78,26	38,22	134,20	42,53	117,98
19	MC 5%	14,15	89,96	33,42	117,35	39,83	110,49
20	MC 5%/NS-1%	14,25	90,59	33,97	119,28	42,16	116,95
21	MC 5%/NS-2%	14,66	93,20	39,02	137,01	43,85	121,64
22	MC 5%/NS-3%	15,10	95,99	41,76	146,63	46,26	128,32
23	MC 10%	13,25	84,23	35,12	123,31	40,83	113,26
24	MC 10%/NS-1%	15,17	96,44	35,98	126,33	43,07	119,47
25	MC 10%/NS-2%	15,84	100,70	39,95	140,27	44,09	122,30
26	MC 10%/NS-3%	16,23	103,18	40,73	143,21	47,55	131,90
27	MC 15%	12,39	78,77	40,11	140,84	40,85	113,31
28	MC 15%/NS-1%	16,71	106,23	43,30	152,04	44,05	122,19
29	MC 15%/NS-2%	16,24	103,24	42,92	150,70	45,14	125,21
30	MC 15%/NS-3%	14,31	90,97	42,37	148,77	52,72	146,24
31	CCA 5%	13,10	83,28	30,23	106,14	37,40	103,74
32	CCA5%/NS-1%	13,33	84,74	31,96	112,22	38,91	107,93
33	CCA5%/NS-2%	13,66	86,84	32,83	115,27	41,20	114,29
34	CCA 5%/NS-3%	14,85	94,41	34,70	121,84	43,80	121,50
35	CCA 10%	14,98	95,23	31,64	111,10	38,10	105,69
36	CCA10%/NS-1%	14,72	93,58	32,74	114,96	38,78	107,57
37	CCA10%/NS-2%	15,01	95,42	34,76	122,05	42,56	118,06
38	CCA 10%/NS-3%	15,74	100,06	38,26	134,34	47,36	131,37
39	CCA 15%	11,63	73,94	29,67	104,18	37,70	104,58
40	CCA15%/NS-1%	11,35	72,16	30,17	105,93	39,19	108,71
41	CCA15%/NS-2%	12,75	81,06	31,45	110,43	44,03	122,14
42	CCA 15%/NS-3%	14,02	89,13	36,15	126,93	45,71	126,80

4.2.2.1 Índice de desempenho da nanossílica com cimento Portland

Este item apresenta os resultados de índice de desempenho das misturas com cimento Portland e nanossílica coloidal.

É possível observar na figura 4.14 todas as misturas que tiveram adição de nanossílica coloidal apresentaram resistência à compressão maior que a mistura referência mostrando que a adição de nanossílica, mesmo em pequenas quantidades, proporcionou o aumento da resistência à compressão das misturas, o que pode ser explicado principalmente pela reação pozolânica e pelo efeito *filler*.

As misturas com 5% e 10% de nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho maior que o das misturas com 1%, 2% e 3% de nanossílica coloidal para as misturas com adições minerais e sem adições minerais altamente reativas. Porém, como pode ser observado na Tabela 4.7, foi necessária a utilização de teores muito elevados de aditivo superplastificante para manter o índice de consistência em $\pm 10\text{mm}$ do obtido com a mistura de referência (195mm).

Observando a Figura 4.14 é possível perceber que, com 1 dia de hidratação, o Índice de desempenho apresentou-se, de forma geral, menor que o Índice de desempenho aos 7 dias e maior que o Índice de desempenho aos 28 dias. Apesar da reação pozolânica proporcionada pela nanossílica se desenvolver de forma mais rápida, quando comparada a outras adições minerais altamente reativas, é necessário que haja hidróxido de cálcio, em quantidade suficiente advindo da hidratação do cimento Portland, assim, a dinâmica da reação pozolânica depende do conteúdo de hidróxido de cálcio, do teor e da reatividade da nanossílica. Hou *et al*, 2013, estudaram o efeito da incorporação de nanossílica coloidal e sílica ativa, na hidratação do cimento, avaliando o calor de hidratação, morfologia e o conteúdo de hidróxido de cálcio, o conteúdo de água não evaporável e as propriedades mecânicas. Os resultados revelaram que a aceleração da hidratação nas idades iniciais é conseguida através da aceleração da dissolução do cimento devido ao fato da incorporação de nanossílica gerar pontos de nucleação.

A Figura 4.14 mostra que, com 1 dia de hidratação a mistura que apresentou o maior índice de desempenho foi a mistura com 3% de nanossílica coloidal. Aos 7 dias as misturas com 5% e 10% de nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho maior que as demais misturas. Observa-se também que, ao aumentar o teor de substituição de nanossílica coloidal o índice de desempenho aumentou nesta idade. A mistura com 10% de nanossílica

apresentou o maior resultados de índice de desempenho aos 7 dias ($I=188,94$). Aos 28 dias as misturas com 5% e 10% de nanossílica também apresentaram índice de desempenho maior que as demais misturas. Observa-se também que, ao aumentar o teor de substituição de nanossílica coloidal o índice de desempenho aumentou nesta idade. A mistura com 10% de nanossílica coloidal apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 28 dias ($I=151,60$).

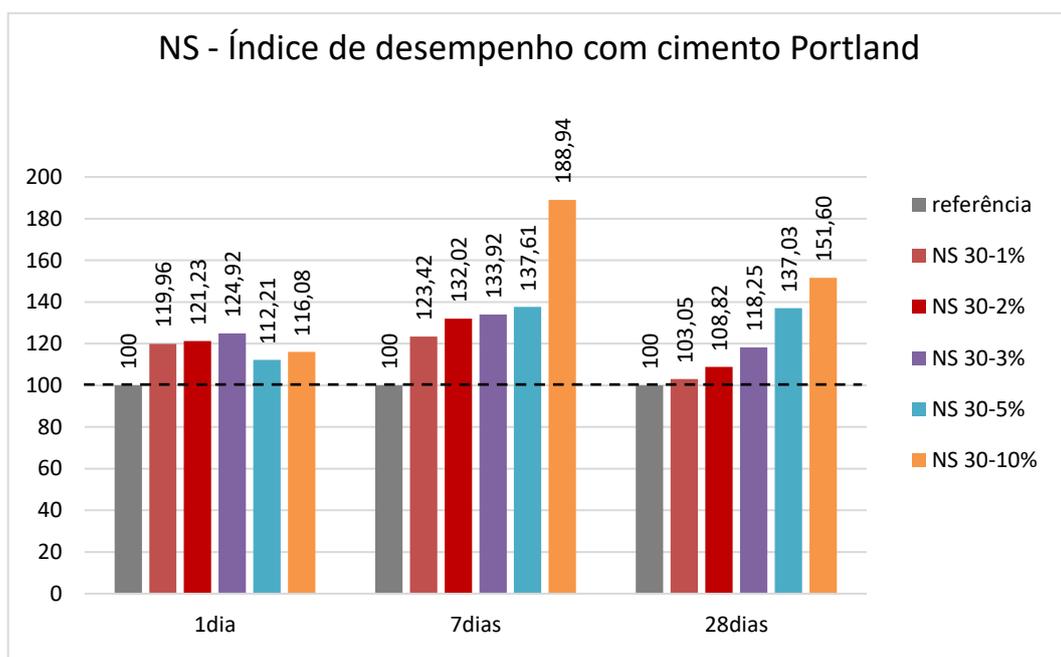


Figura 4. 14 - Índice de Desempenho da nanossílica coloidal com cimento Portland.

Chen et al. (2016) também observaram o efeito positivo da nanossílica na resistência à compressão de misturas cimentícias, principalmente nas primeiras idades. Os autores ainda comentam que, ao investigarem misturas com 2, 4 ou 6% de substituição de cimento por nanossílica ou sílica ativa, que o efeito da nanossílica na resistência à compressão é mais pronuncia do que o efeito da sílica ativa, principalmente até os 7 dias de hidratação. Heikal et al. (2015) também constataram o aumento da resistência à compressão de misturas cimentícias com a substituição parcial de cimento por 1% e 4% de nanossílica, com ou sem a adição de 1% de aditivo superplastificante. Os autores comentam que a melhoria da resistência à compressão na presença de nanossílica é devido à sua alta área superficial específica que gera pontos de nucleação para a precipitação do gel de C-S-H, além da sua elevada reatividade. Os autores constataram também que a utilização de aditivo

superplastificante melhora a dispersão da nanossílica e leva a uma hidratação mais eficiente e maior grau de compactação. O superplastificador facilita a aproximação da nanossílica com o hidróxido de cálcio liberado a partir da hidratação de C_3S e C_2S para formar C-S-H adicional com baixa relação Ca/Si aumentando a resistência à compressão.

4.2.2.2 Índice de desempenho de misturas ternárias: cimento Portland, sílica ativa e nanossílica coloidal

Neste item são apresentados os resultados de Índice de desempenho das misturas ternárias, com cimento Portland, 5%, 10% e 15% de Sílica Ativa e 1%, 2% e 3% de nanossílica coloidal.

Observa-se na Figura 4.15 que, com 1 dia de hidratação a maioria das misturas com sílica ativa e nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho menor que 100, com exceção da argamassa com 10% de sílica ativa e 1% de nanossílica coloidal ($I=111,00$), da argamassa com 10% de sílica ativa e 2% de nanossílica coloidal ($I=111,38$) e da argamassa com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal ($I=101,02$). Isto explica-se pelo fato da reação pozolânica depender da formação de hidróxido de cálcio, advindo da reação de hidratação do cimento e, com isto, nas primeiras idades é possível que não haja hidróxido de cálcio suficiente para o desenvolvimento da reação pozolânica.

Aos 7 dias de hidratação as misturas com sílica ativa e nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho maior que 100. Observa-se também que, ao aumentar o teor de substituição de nanossílica coloidal o índice de desempenho aumentou. Aos 7 dias, as misturas com 10% de sílica ativa apresentaram os maiores resultados de índice de desempenho, sendo que, a mistura com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal apresentou o maior resultados de índice de desempenho aos 7 dias ($I=144,73$).

Aos 28 dias as misturas com sílica ativa e nanossílica coloidal também apresentaram índice de desempenho maior que 100. As misturas com 5% e 10% de sílica ativa apresentaram o aumento do índice de desempenho à medida que se aumentou os teores de substituição de nanossílica coloidal. Já as misturas com 15% de sílica ativa apresentaram a diminuição do índice de desempenho aos 28 dias à medida que se aumentou o teor de substituição de nanossílica coloidal. O fato destas misturas, com elevados teores de substituição, apresentarem a redução do índice de desempenho aos 28 dias, também está

relacionado com a disponibilidade de hidróxido de cálcio nas misturas, contudo, novamente ressalta-se que o estudo da microestrutura das pastas será fundamental para explicar este comportamento.

As misturas com 10% de sílica ativa apresentaram os maiores resultados de índice de desempenho, sendo que, a mistura com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 28 dias ($I=156,89$) dentre as misturas estudadas com sílica ativa e nanossílica coloidal. Abreu et al. (2017) observaram um aumento na resistência à compressão de cerca de 23,5% em concreto de alta resistência contendo 0,5% de nanossílica estabilizada e 7% de sílica ativa, aos 28 dias, em comparação com uma mistura de referência.

Jankovic et al. (2016), ao avaliarem a resistência à compressão de concretos de alta resistência com 2% ou 5% de nanossílica, em conjunto com 20% de sílica ativa, constataram um efeito positivo na resistência à compressão na amostra com adição de 2% de nanossílica. Os autores comentam que a combinação entre 20% de sílica ativa e 5% de nanossílica configuram uma super dosagem, diminuindo a resistência mecânica do concreto.

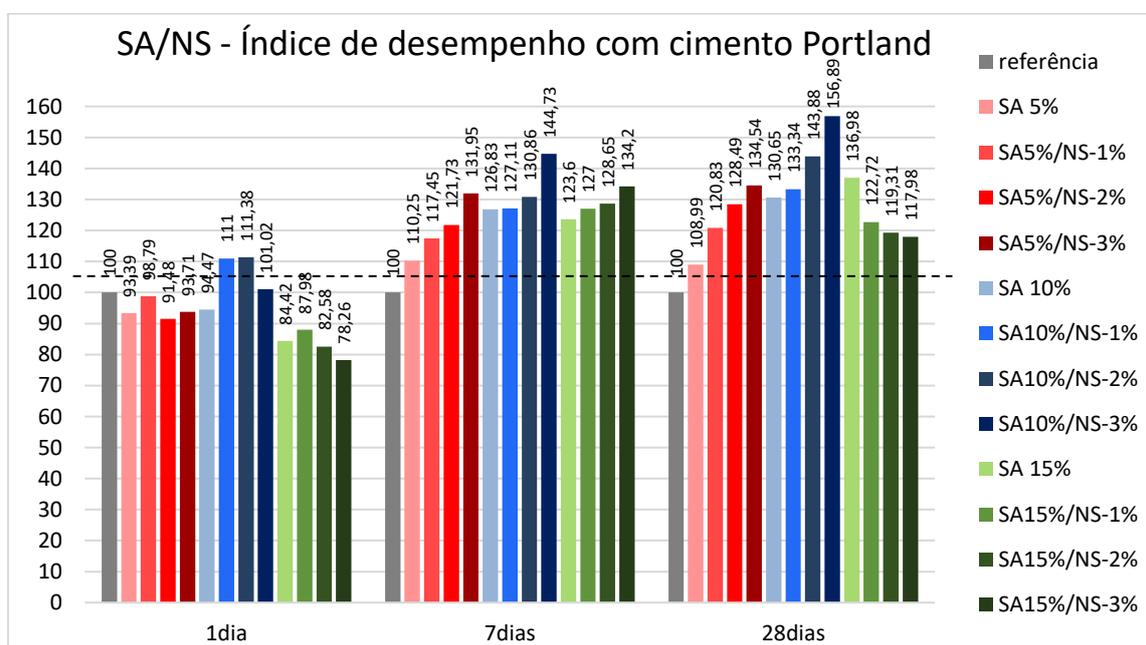


Figura 4. 15 - Índice de desempenho de misturas ternárias: cimento Portland, sílica ativa e nanossílica coloidal.

4.2.2.3 Índice de desempenho de misturas ternárias: cimento Portland, Metacaulim e nanossílica coloidal

Neste item são apresentados os resultados de Índice de desempenho das misturas ternárias, com cimento Portland, 5%, 10% e 15% de Metacaulim e 1%, 2% e 3% de nanossílica coloidal.

Observa-se na Figura 4.16 que, com 1 dia de hidratação a maioria das misturas com Metacaulim e nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho menor que 100. De forma semelhante às misturas com Sílica ativa e nanossílica coloidal, isto está relacionado com a formação de hidróxido de cálcio, advindo da reação de hidratação do cimento, sendo que, nas primeiras idades é possível que não haja hidróxido de cálcio suficiente para o desenvolvimento da reação pozolânica.

Aos 7 dias de hidratação as misturas com Metacaulim e nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho maior que 100. Observa-se também que, para as misturas com 5% ou 10% de metacaulim, ao aumentar o teor de substituição de nanossílica coloidal o índice de desempenho aumentou. Para as misturas com 15% de Metacaulim, o índice de desempenho diminuiu quando se aumentou o teor de nanossílica coloidal para 2% e 3%.

Aos 7 dias, as misturas com 15% de Metacaulim apresentaram os maiores resultados de índice de desempenho, sendo que, a mistura com 15% de Metacaulim e 1% de nanossílica coloidal apresentou o maior resultados de índice de desempenho aos 7 dias ($I=152,04$).

Aos 28 dias as misturas com Metacaulim e nanossílica coloidal também apresentaram índice de desempenho maior que 100, além disto, observou-se o aumento do índice de desempenho à medida que se aumentou os teores de substituição de nanossílica coloidal. As misturas com 15% de sílica ativa apresentaram os maiores resultados de índice de desempenho, sendo que, a mistura com 15% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 28 dias ($I=146,24$) dentre as misturas estudadas com Metacaulim e nanossílica coloidal.

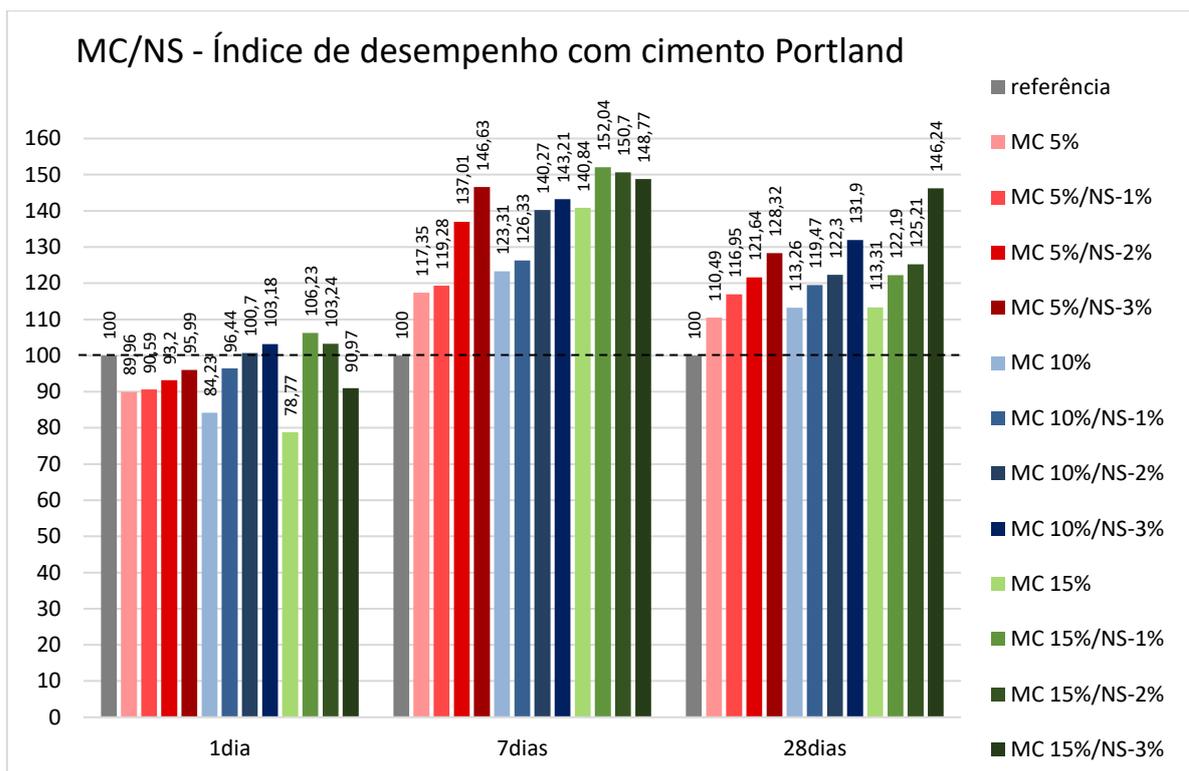


Figura 4. 16 - Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com metacaulim e nanossílica coloidal.

4.2.2.4 Índice desempenho de misturas ternárias: cimento Portland, cinza de casca de arroz e nanossílica coloidal

Neste item são apresentados os resultados de Índice de desempenho das misturas ternárias, com cimento Portland, 5%, 10% e 15% de cinza de casca de arroz e 1%, 2% e 3% de nanossílica coloidal.

A Figura 4.17 mostra que, com 1 dia de hidratação a maioria das misturas com CCA e nanossílica coloidal também apresentaram índice de desempenho menor que 100, exceto a argamassa com 10% de Cinza de casca de arroz e 3% de nanossílica coloidal ($I=100,06$).

Aos 7 dias as misturas com Cinza de casca de arroz e nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho maior que 100. Observa-se também que, ao aumentar o teor de substituição de nanossílica coloidal o índice de desempenho aumentou. As misturas com 10% de Cinza de casca de arroz apresentaram os maiores resultados de índice de desempenho, sendo que, a mistura com 10% de Cinza de casca de arroz e 3% de nanossílica coloidal apresentou o maior resultados de índice de desempenho aos 7 dias ($I=134,34$).

Aos 28 dias as misturas com Cinza de casca de arroz e nanossílica coloidal também apresentaram índice de desempenho maior que 100. As misturas apresentaram o aumento do índice de desempenho à medida que se aumentou os teores de substituição de nanossílica coloidal. As misturas com 10% de sílica ativa apresentaram os maiores resultados de índice de desempenho, sendo que, a mistura com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 28 dias ($I=131,37$) dentre as misturas estudadas com Cinza de casca de arroz e nanossílica coloidal.

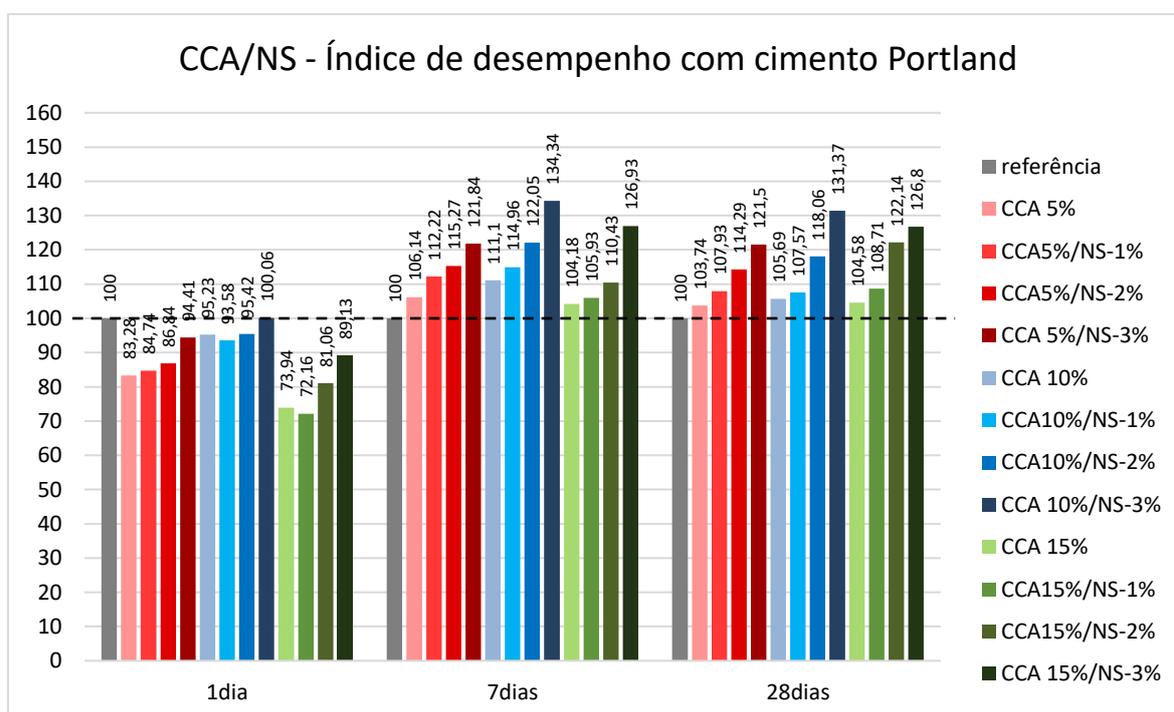


Figura 4. 17 - Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com cinza de casca de arroz e nanossílica coloidal.

Zahedi et al. (2015) constataram um aumento na resistência à compressão de argamassas com 10% e 15% de CCA cerca de 2,9% e 13,5%, respectivamente, em relação à referência. No entanto, devido à reatividade lenta das partículas de CCA, a melhora na resistência à compressão, em relação à mistura de referência, só foi observada aos 90 dias. Os teores 5% e 20% de CCA diminuíram a resistência à compressão das argamassas.

4.2.2.5 Índice desempenho de misturas ternárias: misturas com cimento Portland, adições minerais altamente reativas e elevados teores de nanossílica coloidal.

Para estabelecer comparações entre as misturas ternárias contendo elevados teores de nanossílica coloidal, neste item são apresentados os resultados de Índice de desempenho das misturas ternárias, com cimento Portland, 10% de cada uma das adições minerais altamente reativas e 1%, 2%, 3%, 5% e 10% de nanossílica coloidal.

As misturas com 10% de substituição de adições minerais altamente reativas apresentaram uma tendência de crescimento do índice de desempenho com cimento Portland à medida que se aumentou as teores de nanossílica coloidal. Em razão deste comportamento decidiu-se produzir as misturas com 5% e 10% de nanossílica coloidal, em substituição parcial ao cimento, com o intuito de avaliar as influências que elevados teores de nanossílica coloidal, utilizada individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas, podem exercer sobre o índice de desempenho das misturas. A Tabela 4.9 mostra os resultados de resistência à compressão e de índice de desempenho das misturas com 5% e 10% de nanossílica utilizada individualmente ou com 10% de cada adição mineral altamente reativa, bem como a quantidade de aditivo superplastificante utilizada para se manter o índice de consistência em 195 mm \pm 10 mm.

N	ARG.	1 dia		7 dias		28 dias		Aditivo SP
		R. Média (MPa)	Índice de Desempenho	R. Média (MPa)	Índice de Desempenho	R. Média (MPa)	Índice de Desempenho	
1	REFERÊNCIA	15,73	100,00	28,48	100,00	36,05	100,00	-----
2	SA10%/NS-5%	15,58	99,05	43,47	152,63	57,60	159,78	2,30
3	SA10%/NS-10%	15,46	98,28	43,44	152,53	61,37	170,24	4,50
4	MC 10%/NS-5%	15,41	97,97	46,37	162,82	52,61	145,94	2,50
5	MC 10%/NS-10%	14,74	93,71	50,11	175,95	59,00	163,66	5,20
6	CCA 10%/NS-5%	11,48	72,98	45,91	161,20	49,33	136,84	2,70
7	CCA 10%/NS-10%	11,41	72,54	48,36	169,80	51,33	142,39	5,40

Tabela 4. 9 - Resultados de resistência à compressão e índice de desempenho das misturas produzidas com 5% e 10% de nanossílica coloidal.

Na Figura 4.18 observa-se que, com 1 dia de hidratação as misturas com 10% de sílica ativa e 5% e 10% de nanossílica apresentaram índice de desempenho menor que 100 e menor que o índice de desempenho das demais misturas. Aos 7 dias as misturas com 10%

de sílica ativa e 5% e 10% de nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho maior que 100 e maior que as demais misturas. Porém observa-se que a mistura com 10% de sílica ativa e 5% de nanossílica apresentou o maior resultados de índice de desempenho aos 7 dias ($I=152,63$). Aos 28 dias as misturas com 10% de sílica ativa e 5% e 10% de nanossílica também apresentaram índice de desempenho maior que 100 e maior que as demais misturas. Observa-se também que, ao aumentar o teor de substituição de nanossílica coloidal o índice de desempenho aumentou. A mistura com 10% de nanossílica coloidal e 10 de sílica ativa apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 28 dias ($I=170,24$).

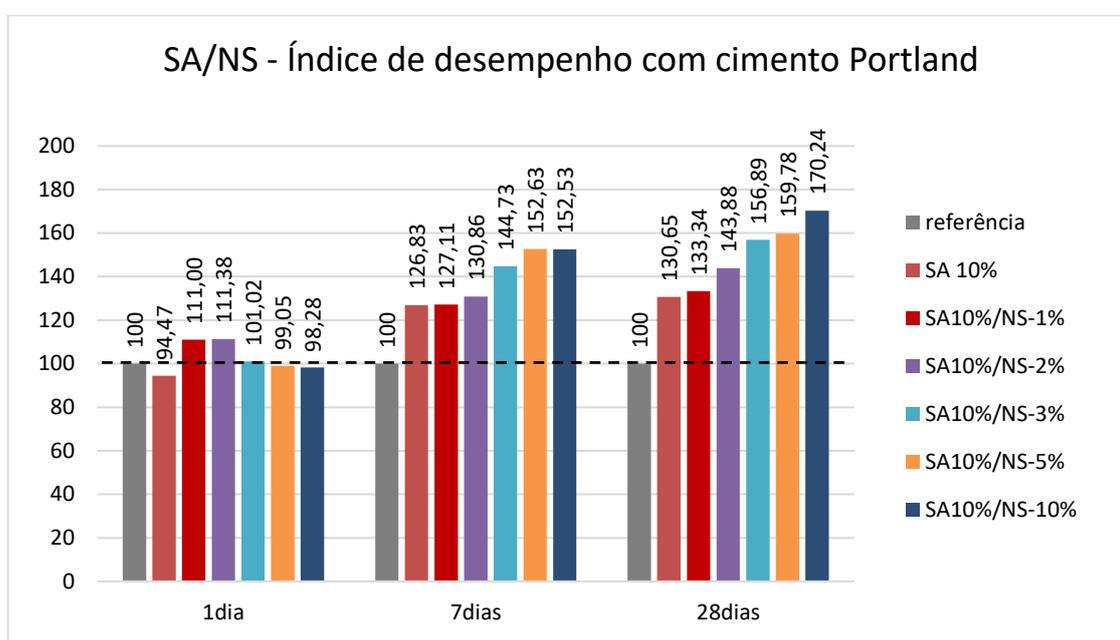


Figura 4. 18 - Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com sílica ativa e nanossílica coloidal.

Com 1 dia de hidratação as misturas com 10% de metacaulim e 5% e 10% de nanossílica apresentaram índice de desempenho menor que 100 e menor que o índice de desempenho das misturas com 2% e 3% de nanossílica, conforme mostra a Figura 4.19. Aos 7 dias as misturas com 10% de metacaulim e 5% e 10% de nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho maior que 100 e maior que as demais misturas, destacando-se a mistura com 10% de metacaulim e 10% de nanossílica com o maior resultados de índice de desempenho aos 7 dias ($I=175,95$). Aos 28 dias as misturas com 10% de metacaulim e 5% e 10% de nanossílica também apresentaram índice de desempenho maior que 100 e maior que as demais misturas. Observa-se também que, ao aumentar o teor de substituição de nanossílica coloidal o índice de desempenho aumentou. A mistura com 10% de metacaulim

e 10% nanossílica coloidal apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 28 dias ($I=163,66$).

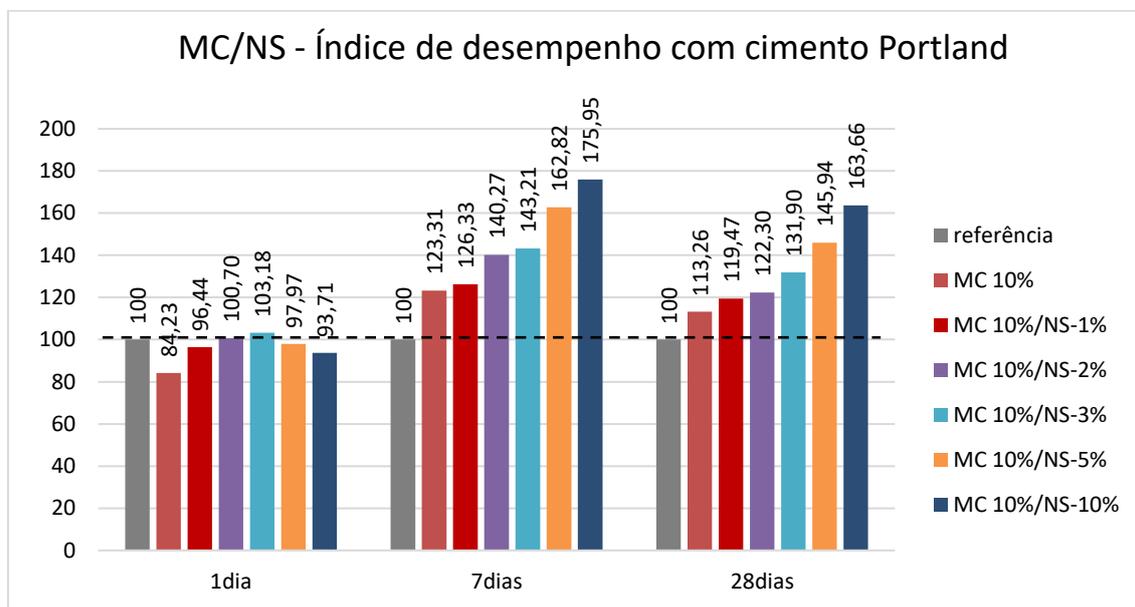


Figura 4. 19 - Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com metacaulim e nanossílica coloidal.

A Figura 4.20 mostra que, com 1 dia de hidratação, as misturas com 10% de cinza de casca de arroz (CCA) e 5% e 10% de nanossílica apresentaram índice de desempenho menor que 100 e menor que o índice de desempenho das demais misturas. Aos 7 dias as misturas com 10% de CCA e 5% e 10% de nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho maior que 100 e maior que as demais misturas, destacando-se a mistura com 10% de CCA e 10% de nanossílica com o maior resultados de índice de desempenho aos 7 dias ($I=169,80$). Aos 28 dias as misturas com 10% de CCA e 5% e 10% de nanossílica também apresentaram índice de desempenho maior que 100 e maior que as demais misturas. Observa-se também que, ao aumentar o teor de substituição de nanossílica coloidal o índice de desempenho aumentou. A mistura com 10% de CCA e 10% nanossílica coloidal apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 28 dias ($I=142,39$).

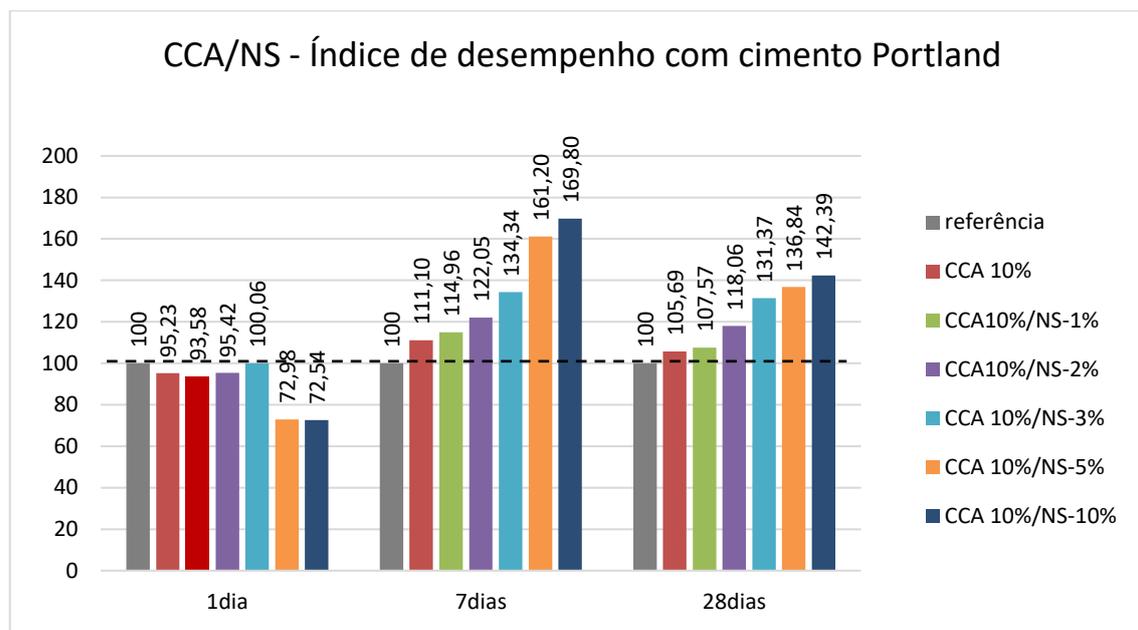


Figura 4. 20 - Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com cinza de casca de arroz e nanossílica coloidal.

4.2.2.6 Análise estatística dos resultados de resistência à compressão das argamassas

Foi realizada a análise de variância para verificar se existem diferenças significativas entre as médias dos resultados de resistência à compressão das argamassas aos 28 dias de hidratação. A Tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos na análise de variância para os resultados de resistência à compressão das diferentes argamassas. Foi considerado um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), com isto, o P-valor (probabilidade de significância) mostra a que nível os resultados são estatisticamente significativos.

Tabela 4. 10 - Resultados da análise de variância para verificação das diferenças entre as médias de resistência à compressão obtidas com as diferentes argamassas.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	7594,4759	50	151,88952	73,06014853	5,78E-85	1,434014179
Dentro dos grupos	318,0817	153	2,0789654			
Total	7912,5576	203				

Onde:

GL= graus de liberdade;

SQ = soma dos quadrados;

MQ = média quadrática;

Valor-P = probabilidade das diferenças entre as médias serem significativas.

Analisando a Tabela 4.10 verifica-se que o valor-P ($5,78E-85$) é menor que α (0,05). Nesse caso rejeitamos a hipótese H_0 , ou seja, a probabilidade de significância mostra que existem diferenças significativas entre as médias de resistência à compressão obtidas para cada argamassa. Chega-se a mesma conclusão comparando $F_{\text{observado}}$ com $F_{\text{crítico}}$. Como $F(73,06014853)$ é maior que $F_{\text{crítico}} (1,434014179)$, rejeitamos H_0 . O fato das médias de resistência à compressão apresentarem diferenças significativas retrata que a utilização da nanossílica em diferentes teores (1%, 2%, 3%, 5% e 10%), utilizada individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas, também em diferentes teores (5%, 10% e 15%), em substituição parcial ao cimento exerce influência significativa na resistência à compressão dos materiais cimentícios.

Foi realizada a análise das diferenças entre as médias de resistência à compressão para cada argamassa. Para esta comparação, utilizou-se o teste de Duncan, para que se separem as variáveis aplicadas ao estudo em grupos homogêneos, agrupando médias estatisticamente semelhantes e separando as médias diferentes. A Tabela 4.11 mostra os grupos de valores de resistência à compressão das argamassas, aos 28 dias de hidratação, definidos pela comparação múltipla entre médias através do teste de Duncan.

Tabela 4. 11 - Grupos de valores de resistência à compressão das argamassas, aos 28 dias de hidratação, pela comparação múltipla de médias através do teste de Duncan.

ARGAMASSA	R. MÉDIA À COMPRESSÃO (MPa)	DESVIO PADRÃO	GRUPO I	GRUPO II	GRUPO III	GRUPO IV	GRUPO V
REFERÊNCIA	36,05	1,17	X				
NS30-1%	37,15	1,05	X				
NS30-2%	39,23	0,84	X				
NS30-3%	42,63	1,13		X			
NS30-5%	49,40	2,03			X		
NS30-10%	54,65	0,95				X	
SA5%	39,29	0,88	X				
SA5%-NS1%	43,56	0,80		X			
SA5%-NS2%	46,32	0,43			X		
SA5%-NS3%	48,50	0,47			X		
SA10%	47,10	2,07			X		
SA10%-NS1%	48,07	4,16			X		
SA10%-NS2%	51,87	1,02				X	
SA10%-NS3%	56,56	1,04					X
SA10%-NS5%	57,60	0,92					X
SA10%-NS10%	61,37	1,40					X
SA15%	49,38	1,30			X		
SA15%-NS1%	44,24	1,88		X			
SA15%-NS2%	43,01	0,70		X			
SA15%-NS3%	42,53	1,33		X			
MC5%	39,83	0,75	X				
MC5%-NS1%	42,16	1,20		X			
MC5%-NS2%	43,85	0,11		X			
MC5%-NS3%	46,26	0,56			X		
MC10%	40,83	1,20		X			
MC10%-NS1%	43,07	0,71		X			
MC10%-NS2%	44,09	0,43		X			
MC10%-NS3%	47,55	0,67			X		
MC10%-NS5%	52,61	1,13				X	
MC10%-NS10%	59,00	1,73					X
MC15%	40,85	1,40		X			
MC15%-NS1%	44,05	1,56		X			
MC15%-NS2%	45,14	2,50			X		
MC15%-NS3%	52,72	0,44				X	
CCA5%	37,40	0,17	X				
CCA5%-NS1%	38,91	0,76	X				
CCA5%-NS2%	41,20	0,38		X			
CCA5%-NS3%	43,80	0,58		X			
CCA10%	38,10	0,64	X				
CCA10%-NS1%	38,78	0,67	X				
CCA10%-NS2%	42,56	1,35		X			
CCA10%-NS3%	47,36	0,54			X		
CCA10%-NS5%	49,33	1,03			X		
CCA10%-NS10%	51,33	1,34				X	
CCA15%	37,70	1,16	X				
CCA15%-NS1%	39,19	0,96	X				
CCA15%-NS2%	44,03	0,40		X			
CCA15%-NS3%	45,71	0,25			X		

Analisando a Tabela 4.11 percebe-se que as médias de resistência à compressão dividem-se em 5 grupos distintos, levando-se em consideração as diferenças estatísticas

entre estas médias obtidas a partir do teste de Duncan. Deve-se atentar que qualquer variação na microestrutura do concreto provoca significativas mudanças na sua resistência à compressão.

4.2.2.7 Índice desempenho à tração

A Tabela 4.12 mostra as misturas escolhidas para a realização do ensaio de resistência à tração, bem como os resultados de resistência à tração e o índice de desempenho aos 1, 7 e 28 dias.

Tabela 4. 12 - Misturas escolhidas para a realização do ensaio de resistência à tração.

N	ARG.	1 dia		7 dias		28 dias	
		TRAÇÃO		TRAÇÃO		TRAÇÃO	
		Resist. à tração (MPa)	Índice de Desempenho	Resist. à tração (MPa)	Índice de Desempenho	Resist. à tração (MPa)	Índice de Desempenho
1	REFERÊNCIA	2,31	100	3,02	100	3,70	100
2	NS-3%	2,60	112,55	3,32	109,93	4,32	116,76
3	SA10%	2,25	97,40	3,54	117,22	4,45	120,27
4	SA10%/NS-3%	2,47	106,93	3,78	125,17	4,72	127,57
5	MC 10%	2,31	100,00	3,34	110,60	4,12	111,35
6	MC 10%/NS-3%	2,57	111,26	3,97	131,46	4,56	123,24
7	CCA 10%	2,17	93,94	3,14	103,97	3,93	106,22
8	CCA 10%/NS-3%	2,29	99,13	3,31	109,60	4,47	120,81

Observa-se na Figura 4.21 que todas as misturas com 3% de nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho maior em relação às misturas sem nanossílica.

Com 1 dia de hidratação observa-se que as misturas com 10% de Sílica ativa (SA 10%) e com 10% de Cinza de casca de arroz (CCA 10%) apresentaram índice de desempenho menor que 100, já a mistura com 10% de Metacaulim (MC 10%) apresentou índice de desempenho à tração igual a 100. Como dito anteriormente, isto se deve ao fato da reação pozolânica depender da formação de hidróxido de cálcio, advindo da reação de hidratação do cimento e, com isto, nas primeiras idades é possível que não haja hidróxido de cálcio suficiente para o desenvolvimento da reação pozolânica. Ainda com 1 dia de hidratação, as misturas com nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho à tração maior que 100, exceto a mistura CCA 10%/NS3%, com índice de desempenho à tração de 99,13.

Aos 7 dias de hidratação nota-se que todas as misturas apresentaram índice de desempenho à tração maior que 100, destacando-se a mistura com 10% de Metacaulim e 3% de nanossílica coloidal com o maior índice de desempenho à tração aos 7 dias ($I=131,46$).

Aos 28 dias de hidratação todas as também apresentaram índice de desempenho à tração maior que 100, destacando-se a mistura com 10% de Sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal com o maior índice de desempenho à tração aos 28 dias ($I=127,57$). Como esperado, tanto a utilização de adições minerais altamente reativas, quanto de nanossílica coloidal proporcionaram o aumento do índice de desempenho à tração das misturas. Isto se principalmente a reação pozolânica e ao efeito filler que densificam a matriz cimentícia proporcionando o aumento da resistência mecânica.

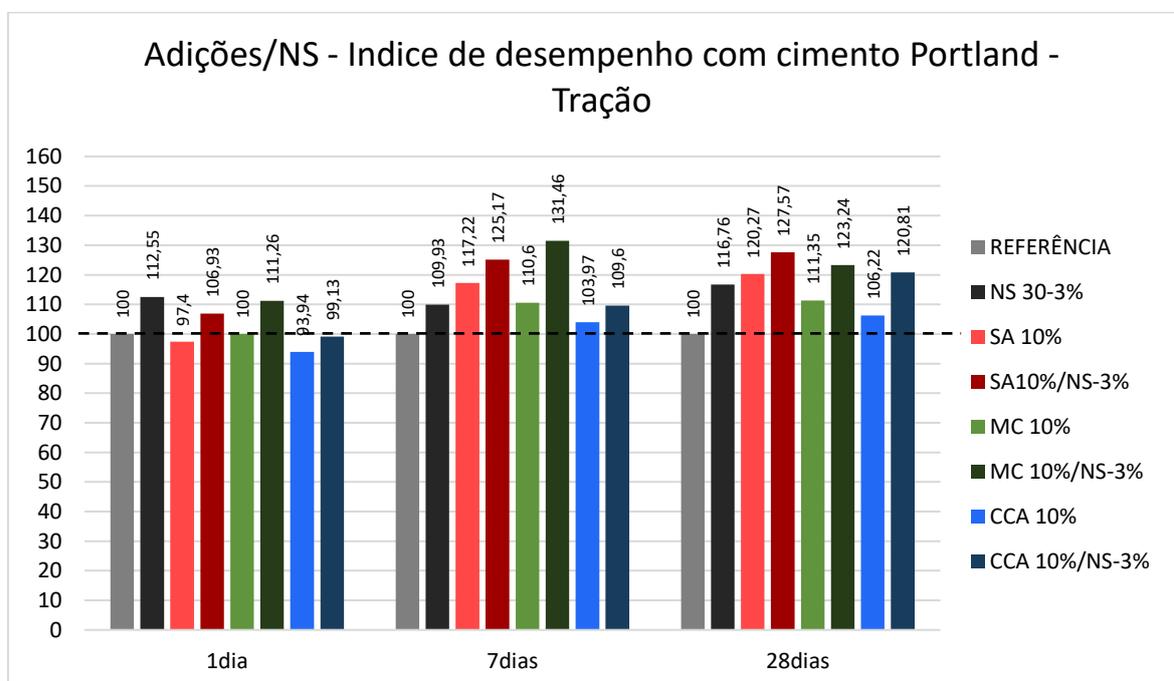


Figura 4. 21 - Índice de desempenho à tração de misturas com adições minerais altamente reativas e nanossílica.

4.2.3 Misturas escolhidas para determinação da dosagem das pastas de cimento Portland com adições minerais altamente reativas e nanossílica coloidal

Para avaliar a microestrutura de pastas de cimento com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas serão confeccionadas 10 pastas com composições distintas. Os principais critérios considerados para a determinação da dosagem das pastas de cimento com nanossílica e adições minerais altamente reativas, para as avaliações microestruturais, foram os resultados de índice de desempenho aos 28 dias.

Primeiramente foram definidos os teores de adições minerais altamente reativas a serem utilizados na dosagem das pastas. Os maiores resultados de índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias foram observados nas misturas com 10% de sílica ativa, 15% de metacaulim e 10% de cinza de casca de arroz, com isto, estes teores serão utilizados para a dosagem das pastas. Embora o teor de 15% tenha apresentado os maiores resultados de índice de desempenho aos 28 dias para as misturas com metacaulim, nesta pesquisa também será utilizado o teor de 10% para esta adição, pois acredita-se que importantes comparações podem ser estabelecidas entre as misturas com 10% de metacaulim e 10% das demais adições minerais altamente reativas.

Após a definição dos teores para as adições minerais definiu-se um teor para a nanossílica coloidal. As misturas com nanossílica apresentaram uma tendência de crescimento do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias à medida que se aumentou as teores de nanossílica coloidal. As misturas com 5% e 10% de nanossílica coloidal apresentaram índice de desempenho aos 28 dias maior que o das misturas com 1%, 2% e 3% de nanossílica coloidal, para as misturas com adições minerais e sem adições minerais altamente reativas. Porém, como pode ser observado na Tabela 4.9, foi necessária a utilização de teores muito elevados de aditivo superplastificante para manter o índice de consistência dessas misturas em ± 10 mm do obtido com a mistura de referência. Ressalta-se que o fabricante do aditivo superplastificante utilizado recomenda o teor máximo de 1,5% em relação à massa de cimento, com isto optou-se pela utilização do teor de 3% de nanossílica coloidal nas pastas, sendo o teor que apresentou o maior índice de desempenho entre as misturas que apresentaram uma demanda de aditivo superplastificante inferior a 1,50%, em relação à massa de materiais cimentícios, para manter o índice de consistência em ± 10 mm do obtido com a mistura de referência (195mm). Foi utilizada nas pastas uma relação água / materiais cimentícios de 0,35. A Tabela 4.13 mostra os resultados de resistência à compressão e índice de desempenho das misturas escolhidas para determinação da dosagem das pastas.

Tabela 4. 13 - Resistência à compressão e índice de desempenho das misturas escolhidas para determinação da dosagem das pastas.

Nº	ARGAMASSAS	1 dia		7 dias		28 dias		Aditivo SP
		Resist. à compressão (MPa)	Índice de Desempenho	Resist. à compressão (MPa)	Índice de Desempenho	Resist. à compressão (MPa)	Índice de Desempenho	
1	REFERÊNCIA	15,73	100,00	28,48	100,00	36,05	100,00	-----
2	NS 3%	19,65	124,92	38,14	133,92	42,63	118,25	0,60
3	SA 10%	14,86	94,47	36,12	126,83	47,10	130,65	0,30
4	SA10%/NS-3%	15,89	101,02	41,22	144,73	56,56	156,89	0,80
5	MC 10%	13,25	84,23	35,12	123,31	40,83	113,26	0,20
6	MC 10%/NS-3%	16,23	103,18	40,73	143,21	47,55	131,90	1,20
7	MC 15%	12,39	78,77	40,11	140,84	40,85	113,31	0,30
8	MC 15%/NS-3%	14,31	90,97	42,37	148,77	52,72	146,24	1,30
9	CCA 10%	14,98	95,23	31,64	111,10	38,10	105,69	0,15
10	CCA 10%/NS-3%	15,74	100,06	38,26	134,34	47,36	131,37	1,00

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 mostram o índice de desempenho das misturas escolhidas para determinação da dosagem das pastas aos 1, 7 e 28 dias, respectivamente.

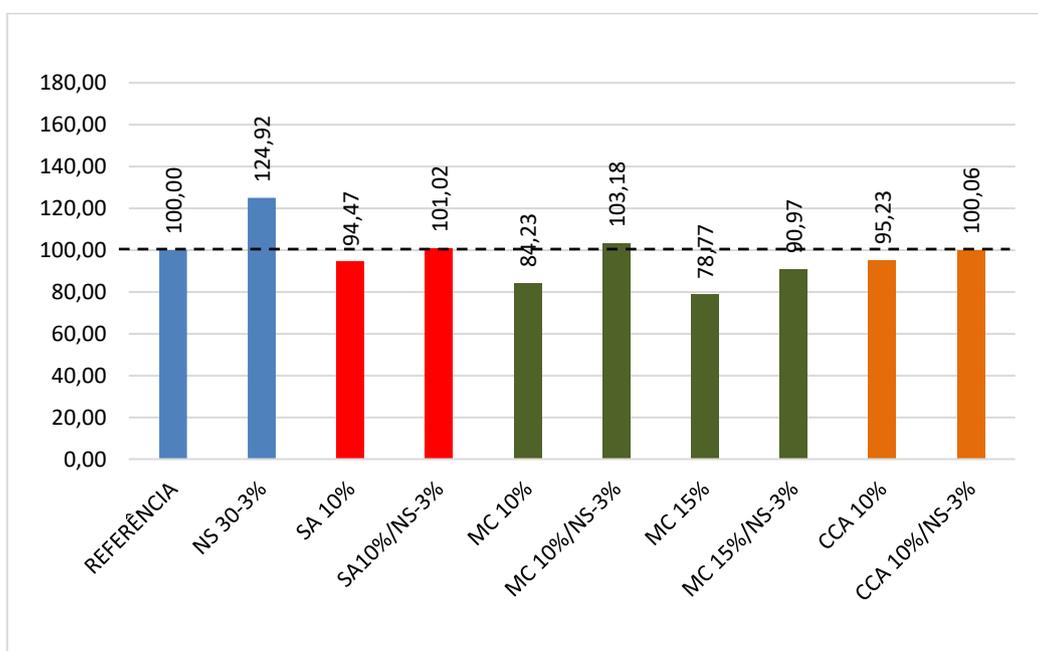


Figura 4. 22 - Índice de desempenho com cimento Portland das misturas escolhidas para a determinação da dosagem das pastas com 1 dia de hidratação.

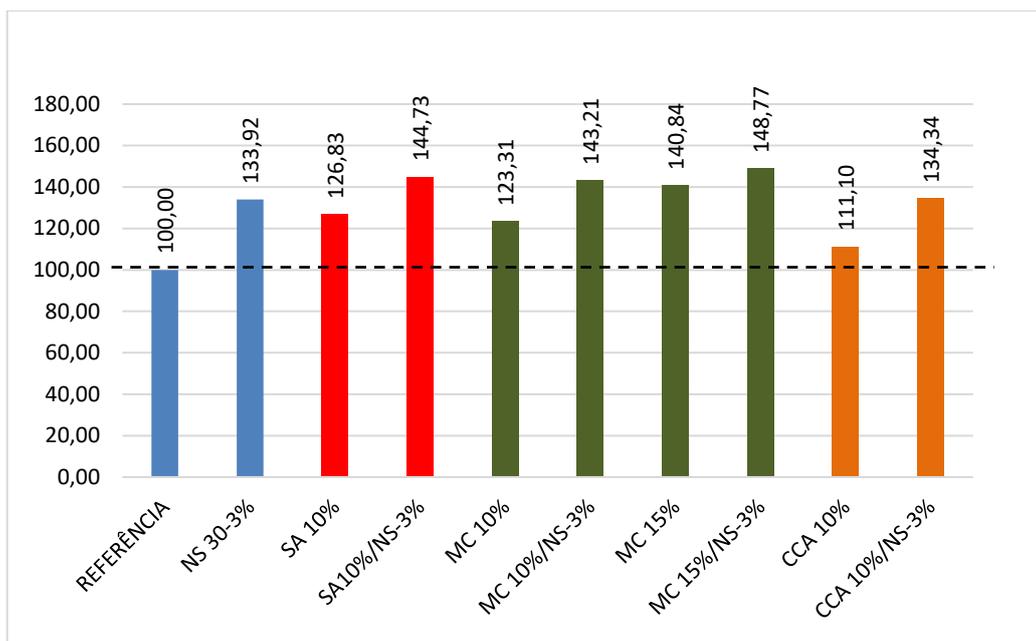


Figura 4. 23 - Índice de desempenho com cimento Portland das misturas escolhidas para a determinação da dosagem das pastas aos 7 dias.

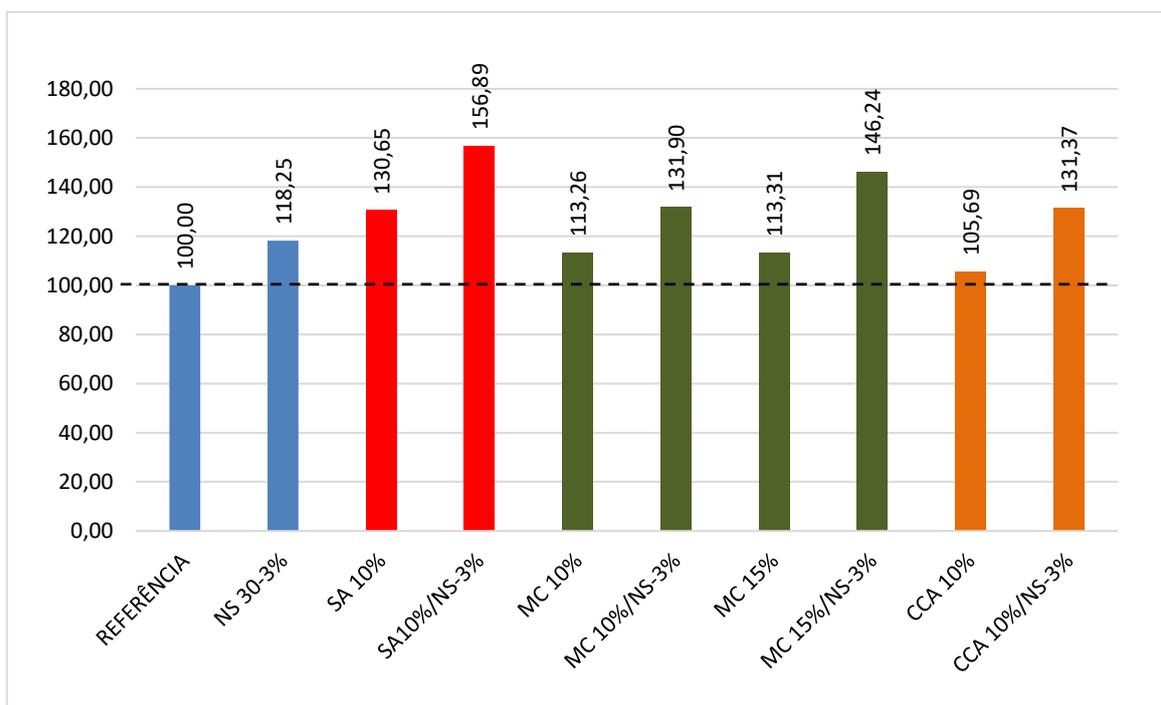


Figura 4. 24 - Índice de desempenho com cimento Portland das misturas escolhidas para a determinação da dosagem das pastas aos 28 dias.

4.2.4 Considerações gerais sobre o índice de desempenho com cimento Portland

Com a realização da Fase 2 do programa experimental foi possível alcançar um dos objetivos específicos deste trabalho, que é avaliar a influência da substituição, em diferentes teores, de nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas nas propriedades mecânicas dos materiais cimentícios por meio do método de índice de desempenho com cimento Portland, bem como determinar os teores destes materiais a serem utilizados nas pastas confeccionadas na Fase 3 do programa experimental (avaliação da microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas).

A nanossílica coloidal, utilizada individualmente e em conjunto com as adições minerais altamente reativas, alterou de forma significativa as propriedades das argamassas no estado fresco. Ao aumentar o teor de nanossílica ou de adições minerais observou-se uma tendência geral de aumento na consistência das misturas, sendo este efeito mais intenso nas misturas ternárias. Com isto, a medida que se aumentaram os teores de nanossílica coloidal ou das adições minerais altamente reativas foi necessário aumentar o teor de aditivo superplastificante para manter o índice de consistência das argamassas em $\pm 10\text{mm}$, em relação ao índice de consistência da argamassa de referência.

As argamassas com nanossílica apresentaram maior demanda por superplastificante em comparação com as argamassas com adições minerais altamente reativas, e sem nanossílica. As misturas com metacaulim necessitaram de maior teor de superplastificante em relação às misturas com sílica ativa ou cinza de casca de arroz. A mistura com metacaulim e nanossílica coloidal foram as que apresentaram a maior demanda por aditivo superplastificante porém, teores de nanossílica acima de 3% tiveram uma elevada demanda por aditivo superplastificante, acima do máximo recomendado pelo fabricante (1,5%).

A incorporação de nanossílica, mesmo em pequenas quantidades, proporcionou o aumento da resistência mecânica das misturas. Além disto, foi possível perceber que o ganho de resistência das misturas com nanossílica é mais intenso nas primeiras idades de hidratação. Isto explica-se principalmente pela elevada reatividade e pela tendência de geração de pontos de nucleação gerados pela nanossílica, acelerando a hidratação do cimento. Ao aumentar o teor de nanossílica das misturas observou-se a tendência de aumento no índice de desempenho.

As adições minerais altamente reativas também proporcionaram aumentos significativos na resistência à compressão e no índice de desempenho das argamassas. Porém, o ganho de resistência das misturas com adições minerais altamente reativas foi mais intenso após os 7 dias de hidratação. Observou-se um efeito sinérgico nas misturas ternárias, com incorporação de nanossilica e adições minerais altamente reativas, que apresentaram maior resistência à compressão do que as misturas binárias, com nanossilica ou adições minerais altamente reativas, incorporadas isoladamente.

Entre as misturas binárias, as misturas que apresentaram os maiores resultados de índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias foram as misturas com 10% de sílica ativa, 15% de metacaulim e 10% de cinza de casca de arroz. Com isto, estes teores foram escolhidos para a confecção das pastas estudadas na Fase 3 do programa experimental. Embora o teor de 15% tenha proporcionado os maiores resultados de índice de desempenho aos 28 dias para as misturas com metacaulim, nos estudos microestruturais também foi utilizado o teor de 10% para esta adição mineral, com o objetivo de estabelecer comparações entre as misturas com 10% de metacaulim, 10% de sílica ativa e 10% de cinza de casca de arroz.

As misturas contendo 5% e 10% de nanossilica coloidal apresentaram maiores resultados de resistência à compressão e índice de desempenho em comparação com as misturas com teores de 1%, 2% e 3%, utilizados individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas. Porém, como foi dito anteriormente, foi necessária a utilização de elevados teores de aditivo superplastificante acima do recomendado pelo fabricante (1,5%). Com isto, optou-se pela utilização do teor de 3% de nanossilica coloidal para as pastas utilizadas nos estudos microestruturais (Fase 3 do programa experimental).

4.3 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS PASTAS

Neste ítem são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de caracterização da microestrutura das pastas de cimento Portland com incorporação de nanossilica e / ou adições minerais altamente reativas.

4.3.1 Calorimetria isotérmica

A Figura 4.25 apresenta as curvas de fluxo de calor liberado e calor acumulado ao longo do tempo (72 horas) das dez pastas estudadas.

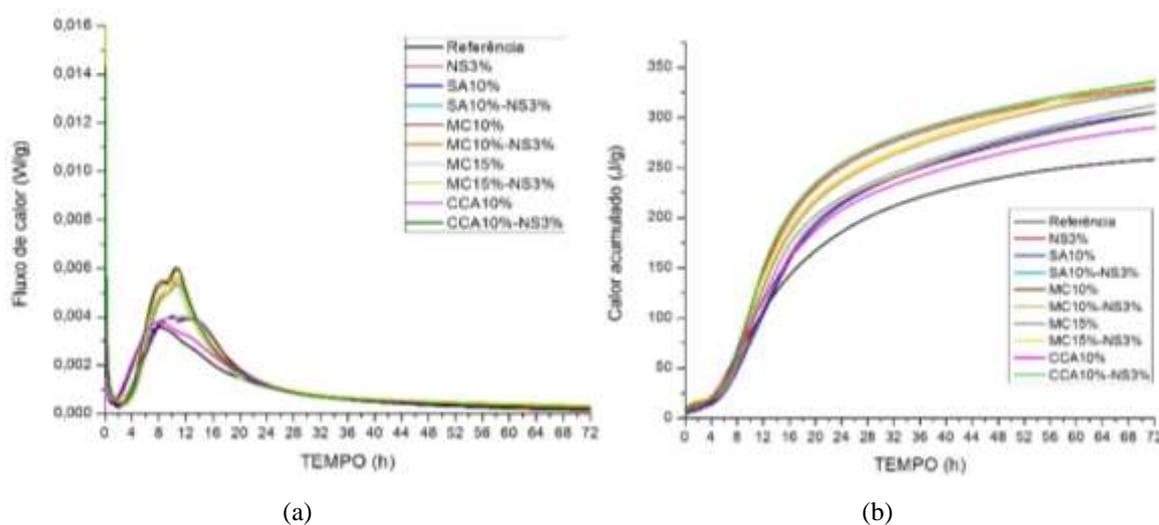


Figura 4. 25 - Curvas calorimétricas das pastas em função do tempo: a) fluxo de calor liberado e b) calor acumulado.

Nota-se na Figura 4.25 que adição de nanossílica coloidal, individualmente e em conjunto com as adições minerais altamente reativas, gerou grandes mudanças no perfil da curva de evolução de calor das pastas. Foi utilizado o método gráfico das tangentes, como ilustrado na Figura 4.26, para o cálculo de parâmetros calorimétricos e estudo dos estágios de hidratação das pastas.

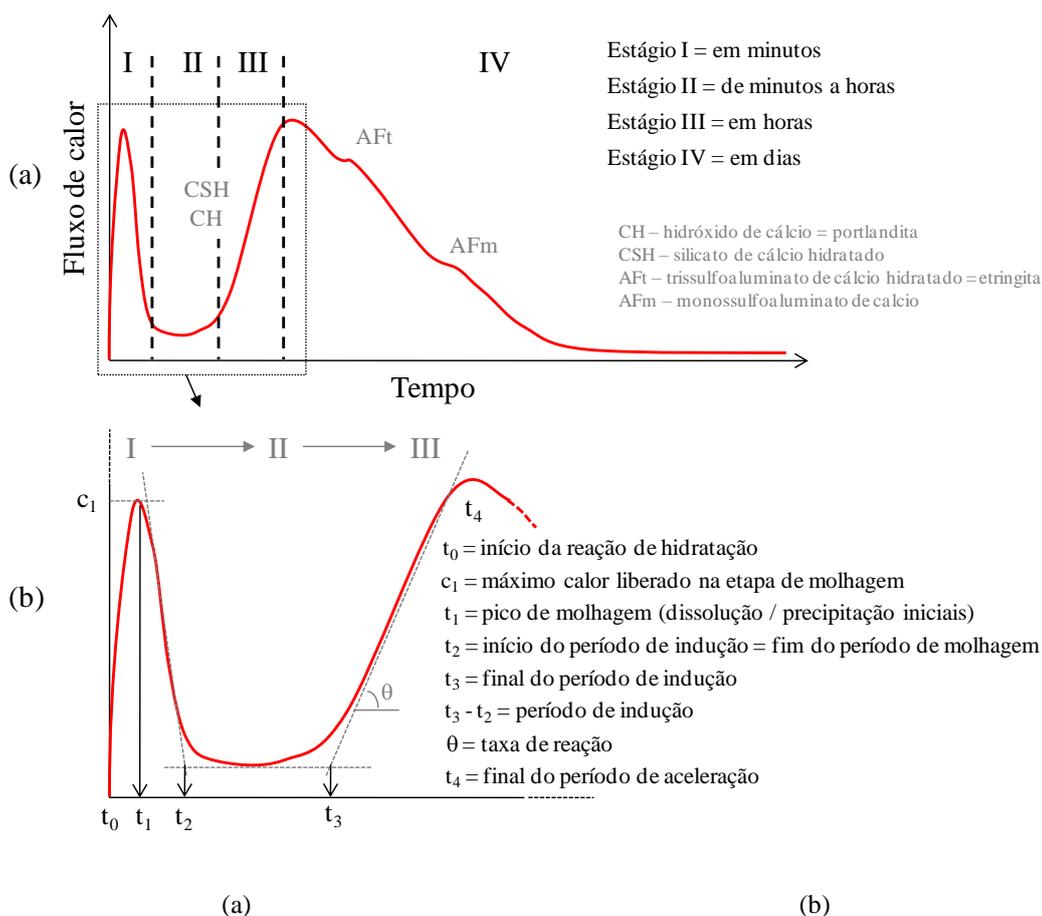


Figura 4. 26 - Esquema da liberação de calor durante as reações de hidratação do cimento em função do tempo: (a) curva do fluxo de calor dividida em estágios, (b) o significado de cada pico ou patamar.

A taxa de aceleração foi calculada a partir de uma regressão linear do segmento específico da curva de fluxo de calor em função do tempo em horas (inclinação da curva de aceleração). Com a análise gráfica foram coletados os dados da Tabela 4.14, onde é apresentado um resumo com os resultados dos ensaios.

Tabela 4. 14 - Resultados do ensaio de calorimetria da indução isotérmica das pastas.

Amostra	Ref.	NS3%	SA10%	SA10%-NS3%	MC10%	MC10%-NS3%	MC15%	MC15%-NS3%	CCA10%	CCA10%-NS3%
Tempo de ensaio (h)	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72
Calor de molhagem (mW/g)	16,97	18,71	17,09	23,08	19,78	23,68	21,46	28,51	20,56	24,94
Calor acumulado total (J/g)	258,08	302,39	274,47	284,35	274,24	287,84	265,30	276,35	261,01	291,61
Tempo do final da dissolução (h)	0,26	0,40	0,33	0,34	0,29	0,32	0,27	0,29	0,27	0,34
Calor acumulado no final do período de dissolução (J/g)	4,36	7,90	5,74	8,42	6,03	8,16	6,06	7,67	5,10	8,36
Calor acumulado sem o período de dissolução (J/g)	253,72	294,49	268,73	275,93	268,20	279,69	259,24	268,68	255,91	283,25
Tempo do final da indução (h)	1,8	3,8	3,2	4,0	2,8	4,2	2,5	3,7	1,8	3,8
Calor acumulado no final do período de indução (J/g)	7,63	14,82	10,42	16,52	10,79	16,53	11,54	17,51	8,84	16,21
Calor acumulado a partir do final da indução (J/g)	250,46	287,57	264,05	267,83	263,45	271,31	253,76	258,84	252,16	275,40
Intervalo aproximado do pico do C-S-H (h)	5,7 a 16	6,8 a 13	7,5 a 16,8	7,2 a 14	7,2 a 16	7,2 a 14,5	6,2 a 16,2	7 a 16	5,8 a 16	6,8 a 16
Fluxo de calor no pico do C-S-H (mW/g)	3,56	5,51	3,60	4,68	3,52	4,88	3,47	4,49	3,38	5,25
Tempo do pico do C-S-H (h)	8,08	10,77	9,98	10,80	12,55	10,82	12,28	10,12	8,03	10,55
Taxa de aceleração (%)	0,693	1,224	0,654	1,048	0,636	1,019	0,605	0,936	0,619	1,201

A Figura 4.27 apresenta as curvas de fluxo de calor e de calor acumulado das pastas até a idade de 0,5 h.

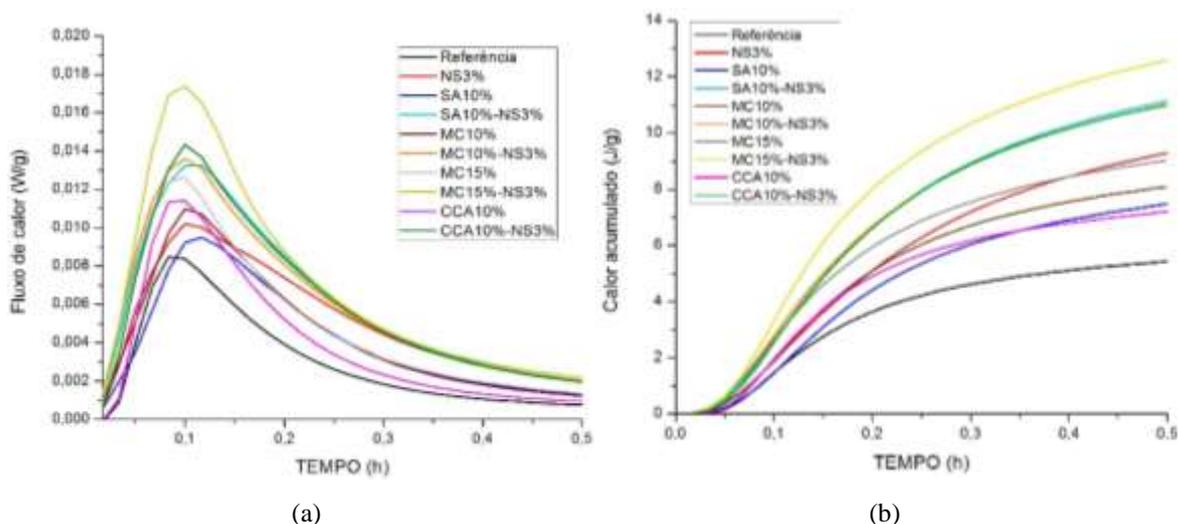


Figura 4. 27 - Curvas calorimétricas das pastas até 0,5 h de hidratação: a) fluxo de calor liberado e b) calor acumulado.

Como mostrado na Tabela 4.14 e na Figura 4.27a, o valor do fluxo de calor do primeiro pico, ou calor de molhagem, aumenta com a adição de nanossílica e/ou adições minerais altamente reativas. Esse comportamento está associado com a reação pozolânica, devido a elevada reatividade das adições minerais altamente reativas e da nanossílica

coloidal, e a aceleração da dissolução do cimento devido ao fato da incorporação destes gerar pontos de nucleação. As misturas ternárias apresentaram os maiores resultados de fluxo de calor no estágio I, dentre estas, a mistura MC15%-NS3% apresentou o maior resultado de fluxo de calor (28,51 mW/g). De acordo com Rojas et al. (2000), devido a sua alta atividade pozolânica, adições minerais como o metacaulim e a sílica ativa produzem um ligeiro aumento no fluxo de calor durante a hidratação dos materiais cimentícios, em relação a misturas com 100% de cimento Portland.

A mistura SA10% foi a que apresentou o segundo menor fluxo de calor no estágio I (18,71 mW/g), pouco acima da mistura Referência que apresentou o menor fluxo de calor (16,97 mW/g).

Observa-se na Figura 4.27-b que a cinética da reação inicial (0,5 h) do cimento apresenta um comportamento diferente nas pastas contendo nanossílica coloidal e/ou adição mineral altamente reativa, com um valor maior de calor acumulado. Esse comportamento é mais intenso nas misturas ternárias.

Outro parâmetro afetado foi o tempo final de dissolução. Em todas as pastas contendo nanossílica coloidal e/ou adição mineral altamente reativa esse tempo foi maior se comparado com a pasta Referência. Nas misturas ternárias o tempo final de dissolução foi superior ao das misturas contendo nanossílica coloidal ou algumas das adições minerais altamente reativas, utilizados individualmente.

A Figura 4.28 apresenta a curva de fluxo de calor das pastas entre as 1 e 24h de idade. O segundo pico calorimétrico é causado pela reação dos principais compostos do cimento (C_3S e C_2S) e pode ser associado com os tempos de pega. Observa-se na Figura 4.28 que a adição de nanossílica coloidal individualmente ou em conjunto com alguma das adições minerais altamente reativas causou a aceleração da cinética de reação do cimento, visto que os valores da taxa de aceleração destas pastas foram maiores em comparação com a mistura de referência. Além disto, houve um deslocamento para a direita do segundo pico calorimétrico nas misturas que tiveram os maiores teores de aditivo superplastificante, ou seja, um incremento no tempo de início de pega destas pastas devido ao aditivo superplastificante.

É importante comentar que o aditivo superplastificante pode retardar a cinética da reação de hidratação do cimento, sobretudo o período de indução. Segundo Lyra *et al.* (2012), dois fenômenos são responsáveis por esse comportamento. Primeiramente, os grupos ionizáveis das moléculas poliméricas do aditivo atuam nas cargas superficiais das partículas

de cimento, diminuindo a concentração de Ca^{+2} , o que torna a precipitação mais lenta. Além disto, a formação de camadas adsorvidas do aditivo na superfície das partículas de cimento dificulta a aproximação das moléculas de água, levando a uma redução da taxa de dissolução do cimento anidro. Zhao et al. (2017) também observaram um retardamento do período de indução em pastas de cimento com aditivo superplastificante em relação à amostra de referência. Os autores comentam que os polímeros recobrem a superfície dos grãos de cimento, dificultando a troca de água e íons no sistema, portanto, a taxa de hidratação diminui.

As misturas Referência e CCA10% tiveram os menores teores de aditivo superplastificante e apresentaram os menores valores de tempo de início de pega (1,8), já as misturas ternárias tiveram os maiores teores de aditivo superplastificante e apresentaram os maiores tempos de pega (período final de indução), como pode ser observado na Tabela 4.14. Ressalta-se que neste trabalho não foi possível utilizar o mesmo teor de aditivo superplastificante em todas as pastas no ensaio de calorimetria, pois foi necessário utilizar um teor elevado nas misturas ternárias (1,5% em relação aos materiais cimentícios) para que estas apresentassem homogeneidade, teores estes que, quando utilizados nas misturas Referência e CCA10%, em testes preliminares, provocaram a segregação dos materiais sólidos dentro da ampola, interferindo nos resultados de calorimetria.

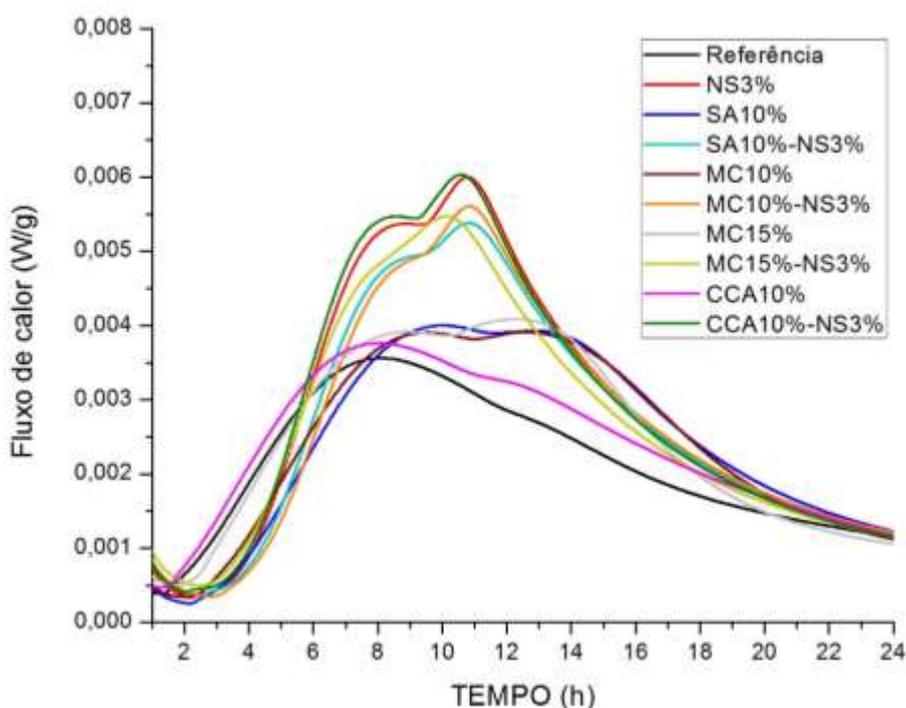


Figura 4. 28 - Curva de fluxo de calor das pastas entre 1,0h e 24 h de hidratação.

Nota-se também na Figura 4.28 que os valores do fluxo de calor atingido no pico e da taxa de aceleração foram maiores para as pastas contendo nanossílica, individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas, em comparação com as misturas sem nanossílica coloidal. A mistura NS3% atingiu o maior valor de fluxo de calor no segundo pico (5,51 mW/g), assim a taxa de aceleração (1,224%).

Por fim, pode ser feita uma análise do calor acumulado total das pastas na idade de 72 h. Observa-se na Tabela 4.14 que as misturas ternárias apresentaram os maiores valores de calor acumulado total em relação às misturas referência e com adição de alguma das adições minerais altamente reativas e sem nanossílica coloidal. A pasta com 3% de nanossílica coloidal, sem adição mineral altamente reativa, apresentou o maior valor de calor acumulado total (302,39 J/g) entre as pastas estudadas.

Del Bosque et al. (2015) ao estudarem a hidratação do C_3S puro e com a incorporação de 10% de nanossílica perceberam uma maior fluxo de calor liberado e maior calor acumulado na mistura com nanossílica. Porém isto não é consenso de acordo com a bibliografia, Tobón et al. (2010) ao avaliar pastas de cimento com 1, 3, 5, e 10% de nanossílica por meio da calorimetria isotérmica notou que as amostras com nanossílica apresentaram um comportamento muito semelhante ao da amostra referência. Mesmo a amostra com 10% de nanossílica apresentou fluxo de calor e calor acumulado muito semelhante à amostra de referência. Byung (2007) utilizou a calorimetria isotérmica de condução para estudar uma argamassa com substituição parcial de cimento por 10% de nanopartículas de SiO_2 e uma argamassa com 10% de Sílica Ativa, em comparação a uma argamassa de referência. As quantidades de calor liberado pelas diferentes misturas com 72 h de hidratação foram 245,5 J / g (10% de nano SiO_2), 235,7 J / g (10% de Sílica Ativa) e 231,1 J / g (Referência). Estes resultados indicam que a adição de nano SiO_2 aumenta a quantidade de calor desenvolvido durante a hidratação do cimento. No entanto, neste caso, os autores comentam que, o calor foi diminuído nas primeiras horas de hidratação do cimento contendo nano SiO_2 . Já Zhao et al. (2017), ao investigarem microestrutura de pasta de cimento com nanossílica, observaram que a incorporação de nanossílica reduz o tempo para alcançar a taxa máxima de liberação de calor, além de aumentar a taxa de liberação de calor em relação à referência. Os autores comentam que a nanossílica, devido à sua elevada área de superfície específica, promove pontos de nucleação, acelerando a hidratação, além da sua elevada atividade pozolânica.

4.3.2 Resultados de Difração de Raios X

Os resultados das análises de DRX das pastas com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias são apresentados a seguir, totalizando 10 amostras. As análises foram apresentadas de duas formas: (1) para as 10 composições estudadas em cada idade de 3, 7, 28 e 91 dias, podendo-se comparar o desenvolvimento da hidratação de todos os aglomerantes em cada idade; (2) para cada pasta nas 4 idades avaliando a evolução da hidratação de cada aglomerante com o tempo. Para melhor compreensão da análise dos resultados, a análise das pastas com idade de hidratação de 3 dias será realizada com maior profundidade, servindo de base para as demais.

a) Avaliação das pastas por idade de hidratação

a.1) Pastas com 3 dias de hidratação

Os difratogramas das 10 pastas analisados com idade de 3 dias de hidratação são mostrados na Figura 4.29. Os difratogramas das 10 pastas analisados com idades de 7, 28 e 91 dias estão no Apêndice deste trabalho.

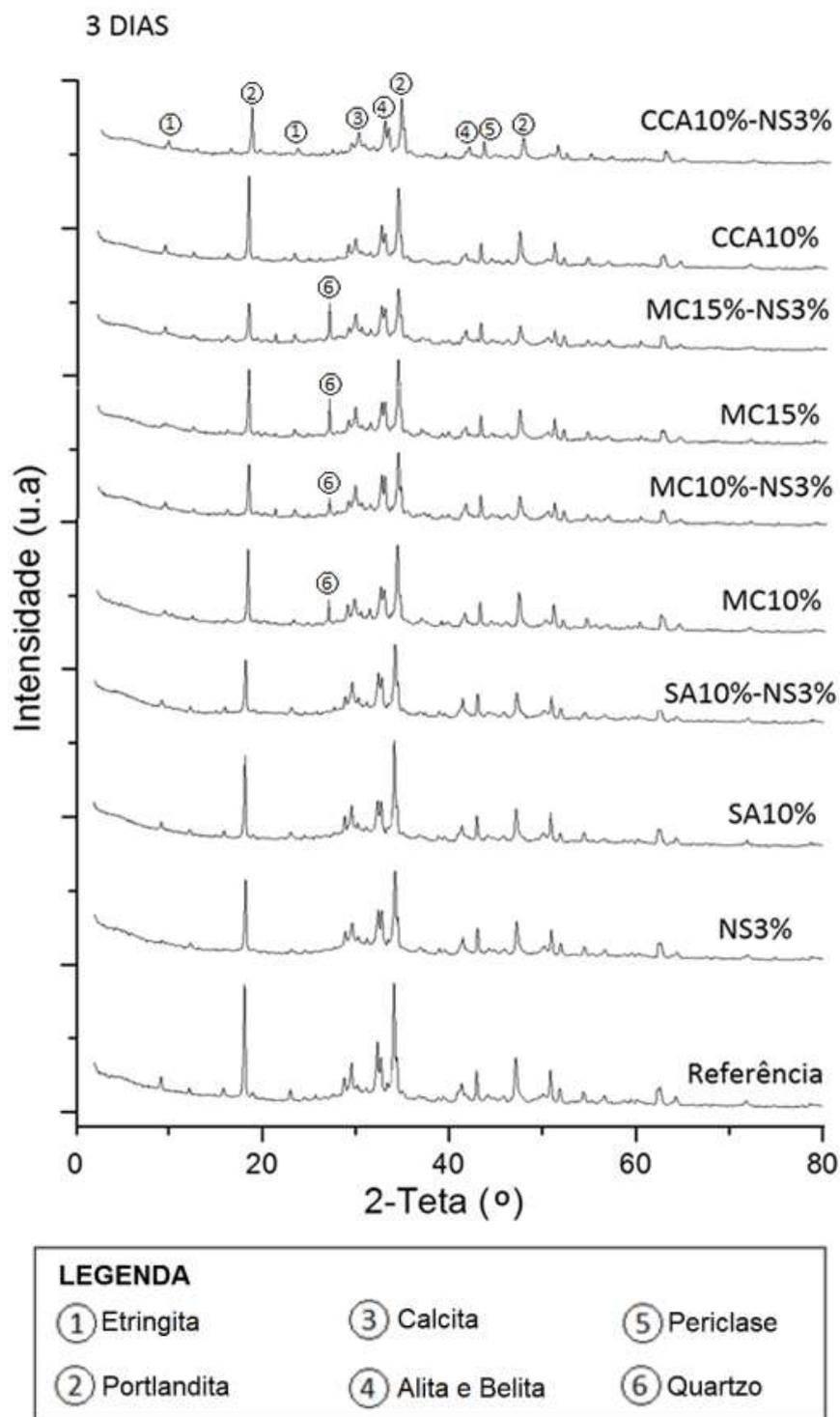


Figura 4. 29 - Difratoformas de Raios-X das pastas com 3 dias de hidratação.

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas analisados são apresentados na Tabela 4.15. Cabe salientar que estes são os principais compostos

identificados em todas as pastas analisadas nessa parte do programa experimental. Suas principais características são apresentadas na Tabela 4.16.

Tabela 4. 15 - Compostos identificados por DRX para as pastas estudadas com 3 dias de hidratação.

AMOSTRAS	COMPOSTOS CONSTITUINTES						
	Etringita	Portlandita	Alita	Belita	Calcita	Periclase	Quartzo
REFERÊNCIA	X	X	X	X	X	X	-----
NS3-%	X	X	X	X	X	X	-----
SA 10%	X	X	X	X	X	X	-----
SA10%/NS-3%	X	X	X	X	X	X	-----
MC 10%	X	X	X	X	X	X	X
MC 10%/NS-3%	X	X	X	X	X	X	X
MC 15%	X	X	X	X	X	X	X
MC 15%/NS-3%	X	X	X	X	X	X	X
CCA 10%	X	X	X	X	X	X	-----
CCA10%/NS-3%	X	X	X	X	X	X	-----

Tabela 4. 16 - Características dos compostos identificados por DRX nas pastas com 3 dias de hidratação.

Composto	Composição	Nome convencional	Reflexões características em DRX	Observações
Trissulfato de alumínio de cálcio	$C_6AS_3H_{32}$	Etringita	9,73 ₁₀ Å, 5,61 ₈ Å, 3,88 ₆ Å, 2,56 ₅ Å, 2,21 ₅ Å, 2,77 ₄ Å	Produto da hidratação das fases aluminatos
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	Portlandita	2,63 ₁₀ Å, 4,90 ₇ Å, 1,93 ₄ Å, 1,80 ₃ Å, 3,11 ₂ Å, 1,69 ₂ Å	Produto da hidratação das fases silicatos
Alita	$Ca_54Si_{16}O_{90}Al_2Mg$	C_3S	2,78 ₁₀ Å; 2,61 ₈ Å; 2,74 ₆ Å; 3,04 ₅ Å; 2,18 ₄ Å; 1,76 ₄ Å	Fases silicato presentes no clínquer
Belita	$2CaO.SiO_2$	C_2S	2,80 ₁₀ Å; 2,74 ₉ Å; 2,78 ₈ Å; 2,61 ₇ Å; 2,19 ₇ Å, 2,73 ₄ Å	
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	Calcita	3,05 Å	Carbonato presente no clínquer
Óxido de Magnésio	MgO	Periclase	2,11 ₁₀ Å, 1,49 ₅ Å, 0,94 ₂ Å, 0,86 ₂ Å, 1,22 ₁ Å, 2,43 ₁ Å	Impureza presente no clínquer
Sílica cristalina	SiO_2	Quartzo	4,04 ₁₀ Å	Composto cristalino presente no metacaulim

A etringita é o primeiro produto da hidratação das fases aluminatos presentes no clínquer de cimento Portland e pode persistir indefinidamente ou ser substituída paulatinamente pelo monossulfato de cálcio (Fase AFm). Foi constatada a presença de etringita em todas as pastas estudadas, como constatado na Figura 4.30.

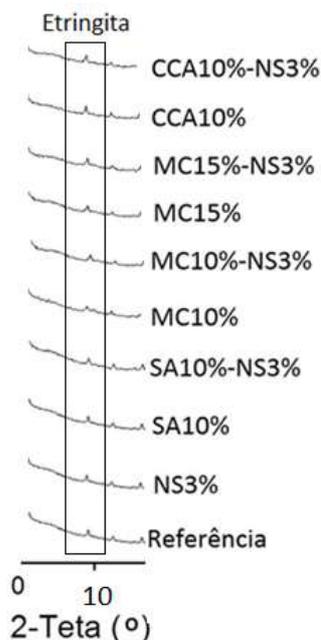


Figura 4. 30 - Detalhe do pico da etringita.

O Hidróxido de cálcio, juntamente com o C-S-H, são os principais produtos da hidratação do cimento Portland e é gerado pelas reações das fases silicatos (C_3S e C_2S) com a água. Foi constatada a presença de Hidróxido de cálcio em todas as pastas estudadas. Também foi constatado uma leve tendência à diminuição da intensidade dos picos do $Ca(OH)_2$ nas pastas com substituição do cimento CPI pelas adições minerais altamente reativas, com e sem nanossílica coloidal, e uma tendência de diminuição da intensidade dos picos do $Ca(OH)_2$ nas pastas com nanossílica coloidal em relação às pastas sem nanossílica, como pode ser constatado pelo detalhe da Figura 4.31.

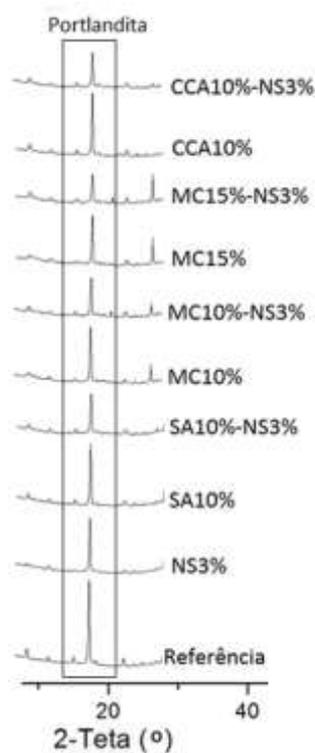


Figura 4. 31 - Detalhe do pico da Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

O Periclásio é um mineral algumas vezes presentes no clínquer do cimento Portland como impureza. Foi constatado a presença de periclásio em todas as pastas analisadas como constatado na Figura 4.32.

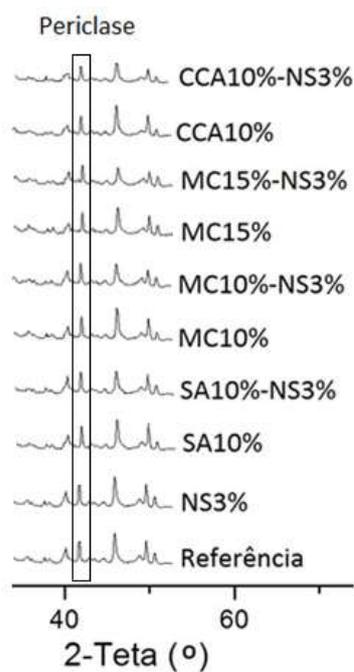


Figura 4. 32 - Detalhe dos picos do Periclásio.

O Quartzo, sílica cristalina, pode ser encontrado nas adições minerais altamente reativas. Na Figura 4.33 pode ser observado o pico característico do quartzo nas pastas com substituição de cimento Portland por metacaulim, sendo que, este pico aumenta com o aumento do teor de substituição de metacaulim.

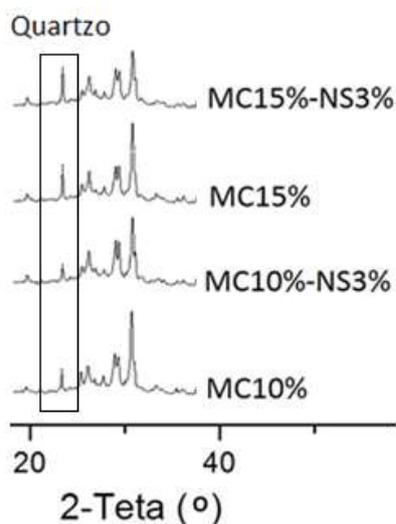


Figura 4. 33 - Detalhe dos picos do Quartzo presente no metacaulim.

a.2) Pastas com 7 dias de hidratação

Foi constatada a presença de Hidróxido de cálcio em todas as pastas com 7 dias de hidratação. Também foi constatado a tendência de diminuição da intensidade dos picos do Ca(OH)_2 nas pastas com substituição do cimento CPI pelas adições minerais altamente reativas, com e sem nanossílica coloidal, e uma tendência de diminuição da intensidade dos picos do Ca(OH)_2 nas pastas com nanossílica coloidal em relação às pastas sem nanossílica, como pode ser observado no detalhe da Figura 4.34.

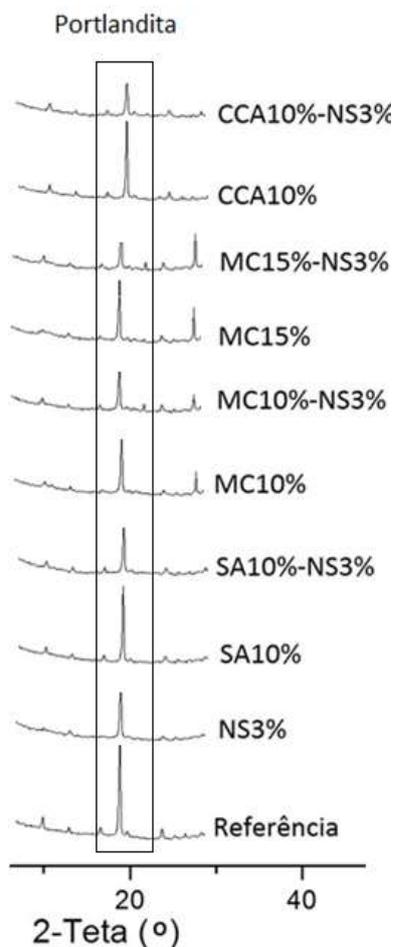


Figura 4. 34 - Detalhe do pico do $\text{Ca}(\text{OH})_2$

a.3) Pastas com 28 dias de hidratação

Foi constatada a presença de hidróxido de cálcio em todas as pastas com 28 dias de hidratação. Também foi constatado a tendência de diminuição da intensidade dos picos do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas pastas com substituição do cimento CPI pelas adições minerais altamente reativas, com e sem nanossílica coloidal, e uma tendência de diminuição da intensidade dos picos do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas pastas com nanossílica coloidal em relação às pastas sem nanossílica, como pode ser observado no detalhe da Figura 4.35.

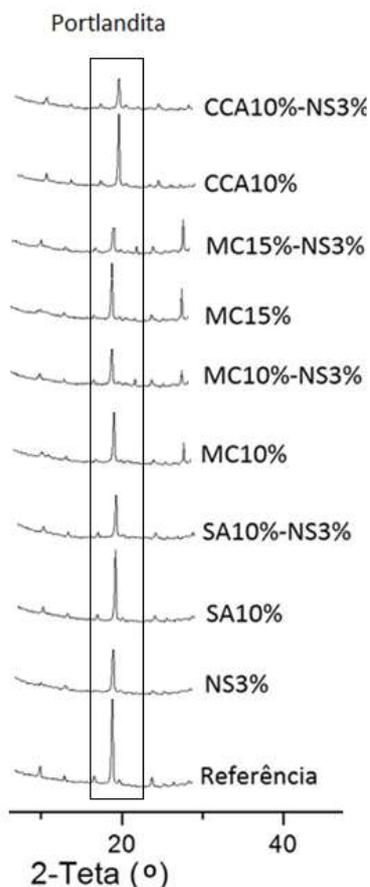


Figura 4. 35 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.

a.4) Pastas com 91 dias de hidratação

Foi constatada a presença de Hidróxido de cálcio em todas as pastas estudadas aos 91 dias de hidratação. Como mostrado no detalhe da Figura 4.36, também foi constatado a tendência de diminuição da intensidade dos picos do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas pastas com substituição do cimento CPI pelas adições minerais altamente reativas, com e sem nanossílica coloidal, e uma tendência de diminuição da intensidade dos picos do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas pastas com nanossílica coloidal em relação às pastas sem nanossílica, como pode ser observado no detalhe da Figura 4.36.

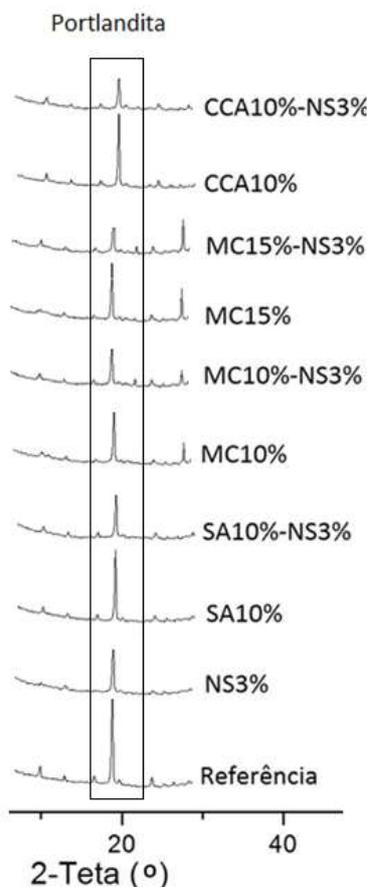


Figura 4. 36 – Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.

Qing et al. (2012) estudam a influência da adição de nanossílica e sílica ativa nas propriedades de pastas de cimento através da difração de raios X observaram que os picos de difração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na amostra de referência apresentam-se muito intensos em relação às amostras com adição de 3% de nanossílica e amostras com 3% de sílica ativa nas idades de 1 dia, 7 dias e 28 dias. Os resultados ainda mostram que a adição de nanossílica de 3% de nanossílica pode diminuir a concentração dos cristais hidróxido de cálcio de forma mais eficaz do que a a adição de 3% de sílica ativa. Isfahani et al. (2016) ao investigarem a microestrutura de concretos com nanossílica por meio da técnica de DRX observaram uma diminuição considerável no pico do hidróxido de cálcio em amostras com 1,5% de nanossílica e relação a/c de 0,5. Os autores investigaram esse resultado também por análise térmica e observaram que nesta mesma amostra o teor de CH diminuiu de 5,06% para 2,71%. Nili e Ehsani, (2015), ao estudarem pastas de cimento com nanossílica e sílica ativa por meio da técnica de difração de raios X, observaram um maior consumo de CH em pastas de cimento Portland contendo 3% e 5% de nanossílica (NS) em relação à mistura de referência,

e em relação a uma pasta contendo 5% de sílica ativa (SF). Os autores atribuem esse resultado à intensidade da reação pozolânica proporcionada pela nanossílica e ao alto grau de hidratação, levando a uma redução da porosidade dos materiais de base cimentícia. Zhao et al. (2017), ao investigarem a microestrutura de pastas de cimento com nanossílica também perceberam uma diminuição do pico correspondente ao hidróxido em amostras com nanossílica em relação à referência. Esses resultados reforçam os resultados obtidos pelos autores, por meio da análise termogravimétrica, mostrando que a pasta de cimento com nanossílica possui elevada capacidade de promover a reação pozolânica.

b) Análise da evolução da hidratação para cada pasta

b.1) Pastas de referência (100% cimento CPI)

Os difratogramas da pasta de referência (100% de cimento CPI) para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 4.37. Os difratogramas das outras 9 pastas estudadas com idades de 3, 7, 28 e 91 dias estão no Apêndice deste trabalho.

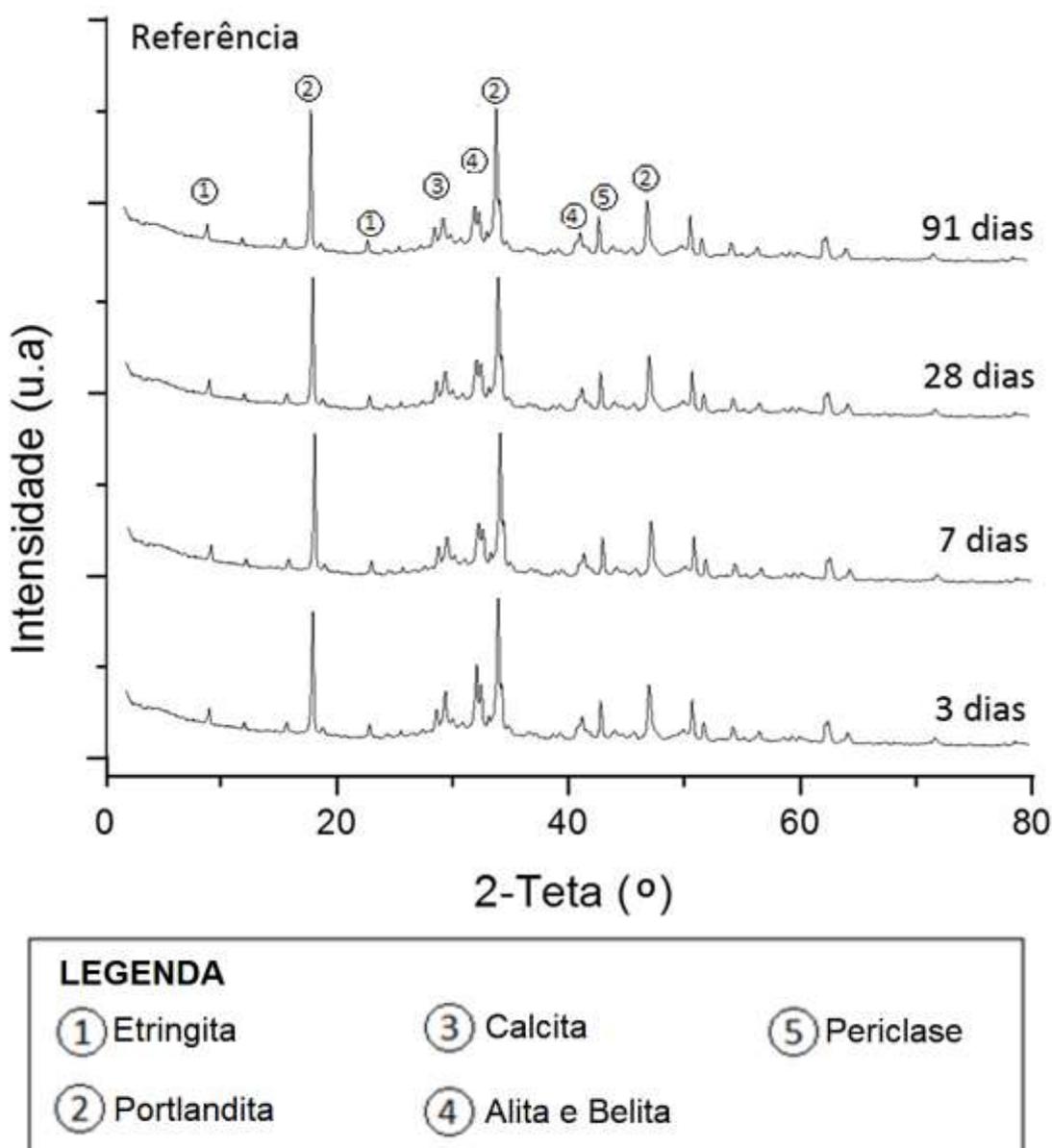


Figura 4. 37 - Difratoogramas de raios-X da pasta de referência (100% de cimento CPI) para as idades, de baixo para cima, de 3, 7, 28 e 91 dias

Pela difração de Raios X foi constatado o aumento da intensidade do pico do Ca(OH)_2 com o tempo de hidratação. Na Figura 4.38, os picos referentes às fases silicatos (Alita e Belita) presentes no clínquer de cimento Portland não hidratado apresentam diminuição significativa da intensidade no período de 3 para 7 dias, sendo esse efeito minorado durante o período de 7 para 91 dias.

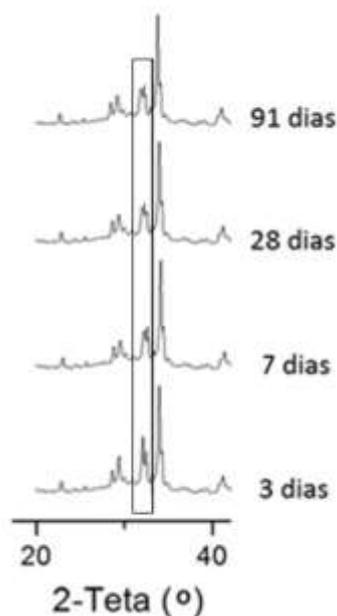


Figura 4. 38 - Detalhe dos picos das fases silicatos.

b.2) Pastas com 3% de nanossílica coloidal

Pela DRX foi possível constatar um aumento significativo da intensidade do pico do Ca(OH)_2 entre as idades de 3 a 7 dias, como mostra a Figura 4.39. A partir dessa idade não foi detectada diferença significativa entre os picos do hidróxido de cálcio. As intensidades dos picos referentes às fases silicatos presentes no clínquer não hidratado diminuem no intervalo de 3 a 7 dias.

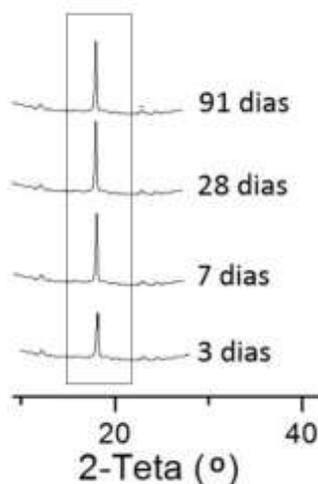


Figura 4. 39 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.

b.3) Pastas com 10% de sílica ativa

Pela DRX foi constatado um aumento significativo da intensidade do pico do Ca(OH)_2 até os 28 dias de hidratação, como mostra a Figura 4.40. A partir dessa idade foi detectada a diminuição do pico do Ca(OH)_2 , indicando a superposição do efeito da reação pozolânica em relação à hidratação do cimento CP I na formação do hidróxido de cálcio. As intensidades dos picos referentes às fases silicatos presentes no clínquer não hidratado diminuíram ao longo da hidratação.

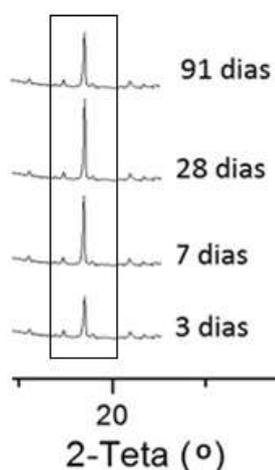


Figura 4. 40 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.

b.4) Pastas com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal

Segundo os resultados de DRX das pastas com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica, ocorreu um aumento do pico do Ca(OH)_2 de 3 para 28 dias com tendência de estabilização a partir dessa idade como pode ser observado na Figura 4.41.

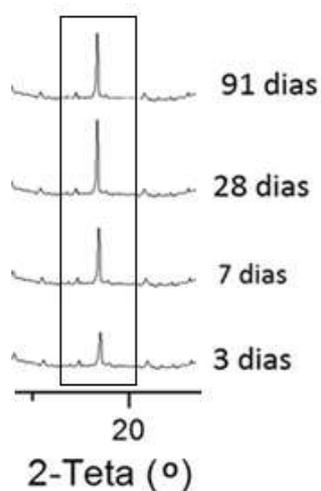


Figura 4. 41 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.

b.5) Pastas com 10% de metacaulim

De acordo com os resultados de DRX da pasta com 10% de metacaulim ocorreu um aumento do pico do Ca(OH)_2 de 3 para 7 dias e uma diminuição até os 91 dias, como pode ser observado na Figura 4.42. A difração de Raios-X também mostrou que o pico característico do quartzo nesta amostra se mantém constante durante a hidratação (Difratograma no Apêndice).

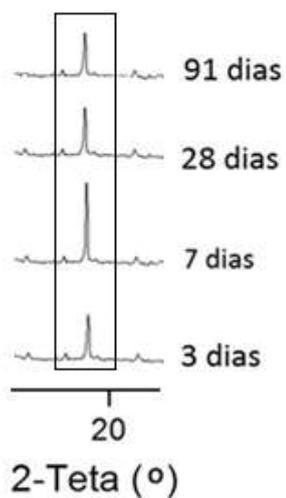


Figura 4. 42 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.

b.6) Pastas com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal

Pela DRX Foi constatado um aumento do pico do Ca(OH)_2 até os 28 dias de hidratação com tendência de estabilização a partir desta idade, como observado na Figura 4.43. Nesta amostra observa-se também que o pico característico do quartzo se mantém constante durante a hidratação (Difratograma no Apêndice).

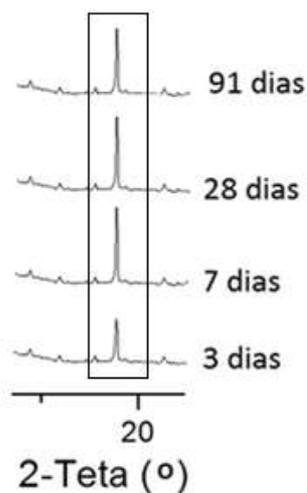


Figura 4. 43 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.

b.7) Pastas com 15% de metacaulim

Segundo os resultados de DRX da pasta com 15% de metacaulim, ocorreu um aumento do pico do Ca(OH)_2 de 3 para 7 dias com tendência de estabilização a partir dessa idade, como mostra a Figura 4.44. Nesta amostra também percebe-se que o pico característico do quartzo se mantém constante durante a hidratação (Difratograma no Apêndice).

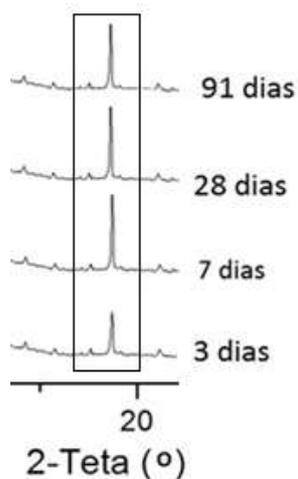


Figura 4. 44 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.

b.8) Pastas com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal

Os resultados de DRX das pastas com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica, mostram que ocorreu um aumento do pico do Ca(OH)_2 de 3 para 7 dias com uma diminuição aos 28 dias e tendência de estabilização até os 91 dias, como mostra a Figura 4.45. Assim como nas outras amostras contendo metacaulim, também percebe-se que o pico característico do quartzo se mantém constante durante a hidratação (Difratograma no Apêndice)..

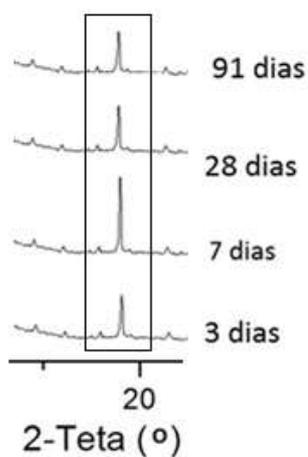


Figura 4. 45 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.

b.9) Pastas com 10% de cinza de casca de arroz

Os resultados de DRX das pastas com 10% de cinza de casca de arroz mostram que não ocorreu variação significativa no pico do Ca(OH)_2 de 3 para 7 dias, como mostra a Figura 4.56, apresentando um aumento até os 91 dias.

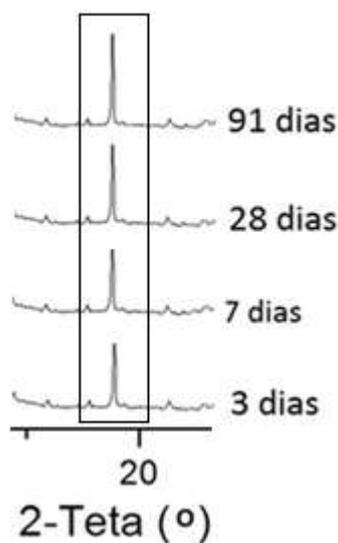


Figura 4. 46 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.

b.10) Pastas com 10% de cinza de casca de arroz e 3% de nanossílica coloidal

Os resultados de DRX da pasta com 10% de cinza de casca de arroz e 3% de nanossílica mostraram que ocorreu uma diminuição do pico do Ca(OH)_2 de 3 para 7 dias, um leve aumento até os 28 dias, e diminuição até os 91 dias, como observado na Figura 4.47.

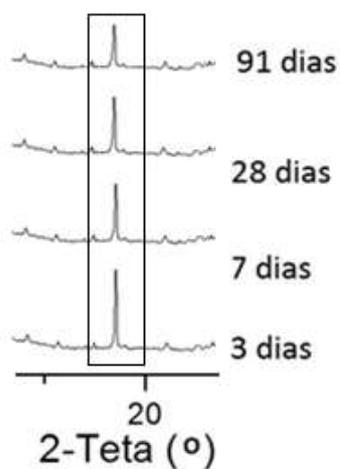


Figura 4. 47 - Detalhe do pico do hidróxido de cálcio.

4.3.3 Análise termogravimétrica

As curvas TG-DTA para as pastas estudadas com 3 dias de hidratação são mostradas nas Figuras 4.48, 4.49, 4.50, 4.51, 4.52, 4.53, 4.54, 4.55, 4.56 e 4.57. Os demais diagramas TG-DTA estão localizados no Apêndice.

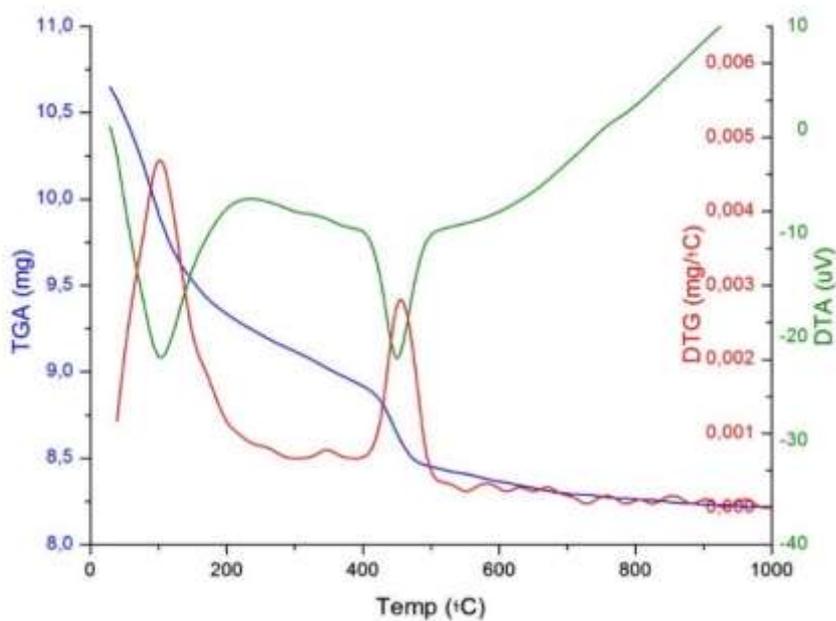


Figura 4. 48 - Análise termogravimétrica da pasta Referência com 3 dias de hidratação.

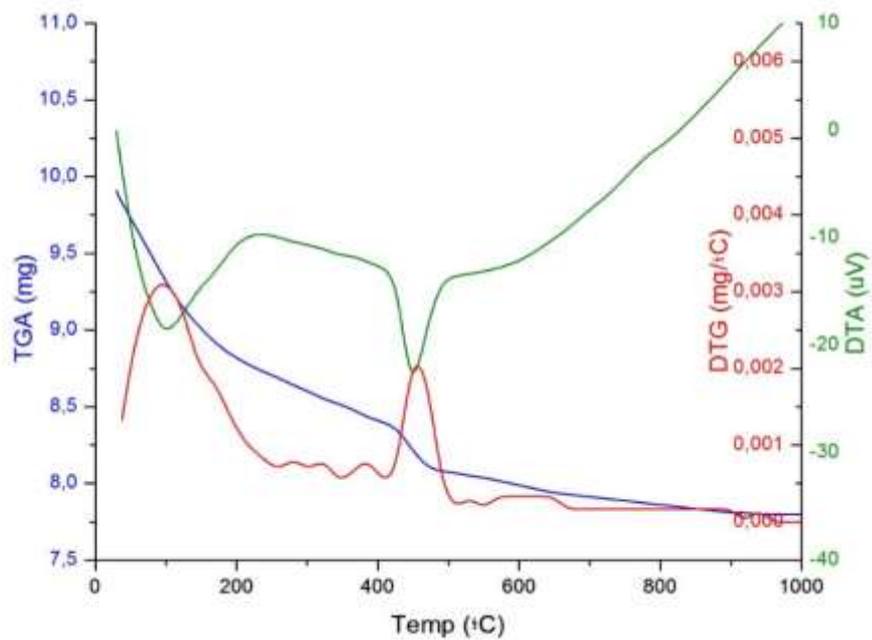


Figura 4. 49 - Análise termogravimétrica da pasta NS 3% com 3 dias de hidratação.

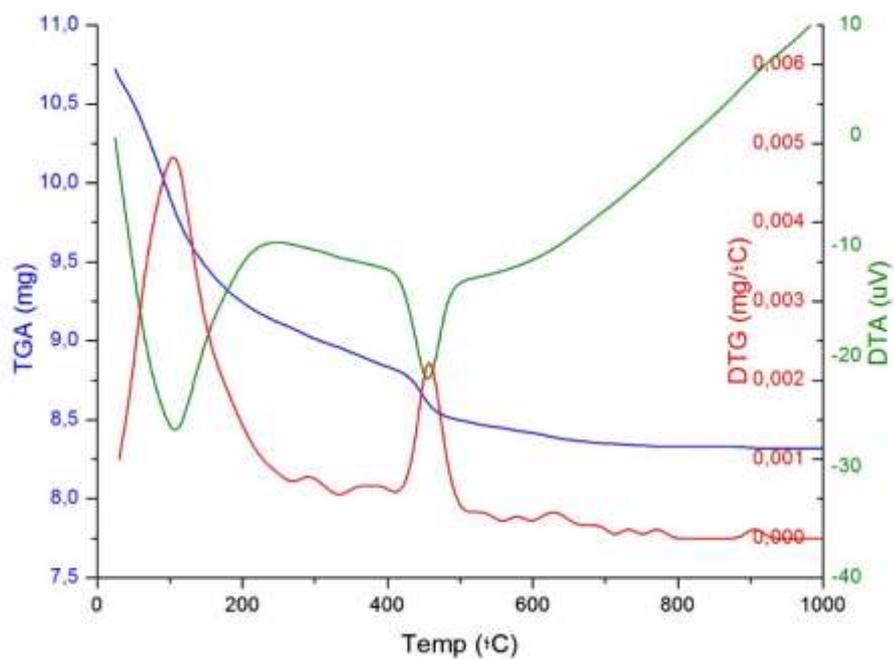


Figura 4. 50 - Análise termogravimétrica da pasta SA 10% com 3 dias de hidratação.

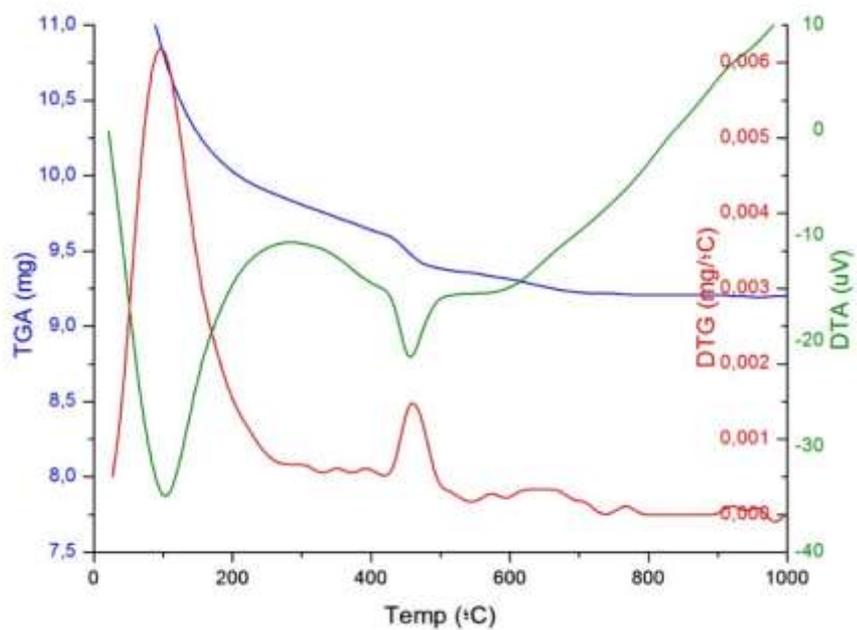


Figura 4. 51 - Análise termogravimétrica da pasta SA10%-NS3% com 3 dias de hidratação.

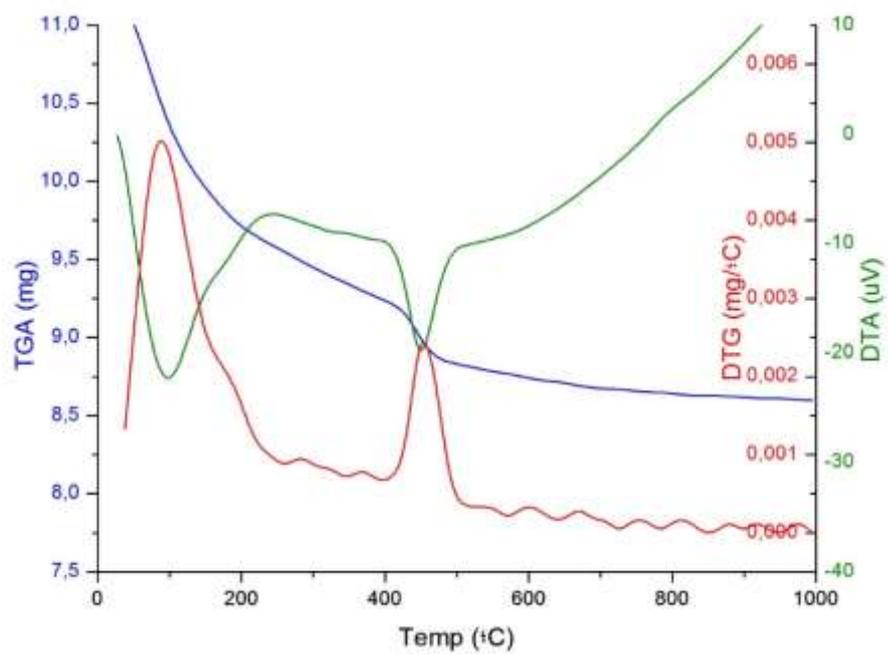


Figura 4. 52 - Análise termogravimétrica da pasta MC10% com 3 dias de hidratação.

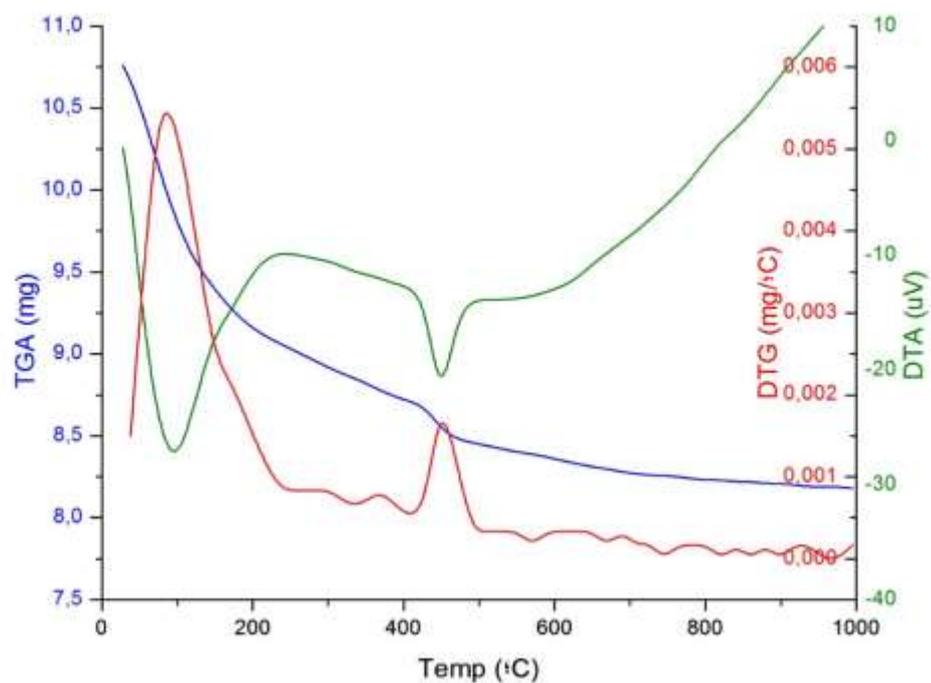


Figura 4. 53 - Análise termogravimétrica da pasta MC10%-NS3% com 3 dias de hidratação.

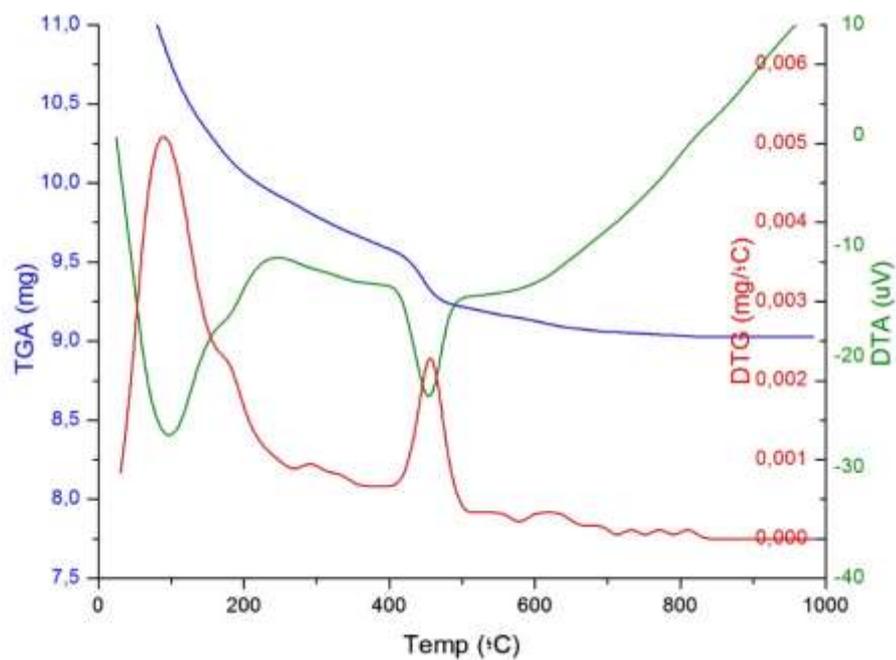


Figura 4. 54 - Análise termogravimétrica da pasta MC15% com 3 dias de hidratação.

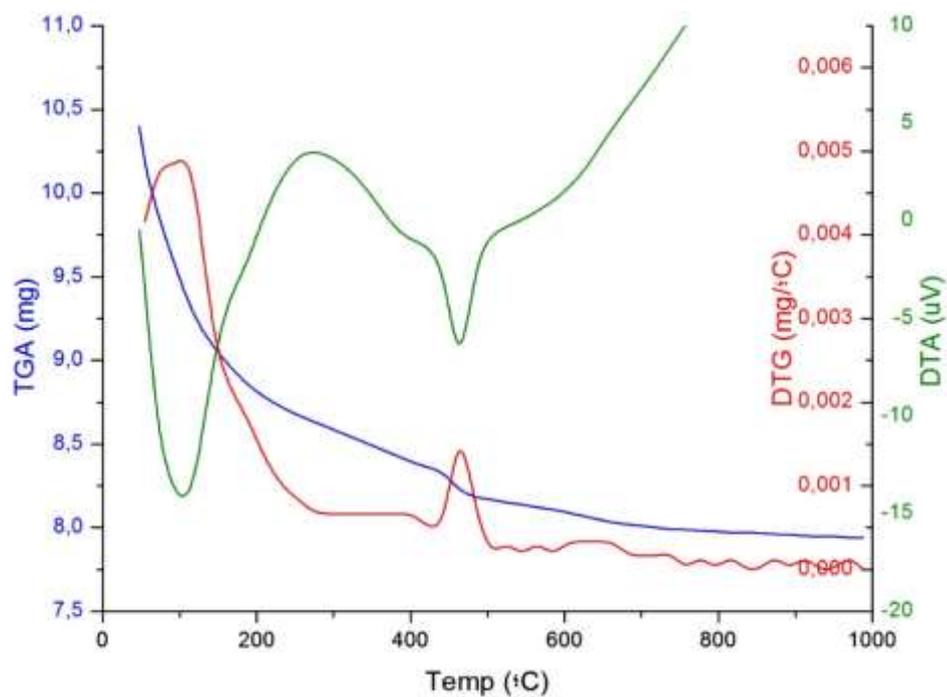


Figura 4. 55 - Análise termogravimétrica da pasta MC15%-NS3% com 3 dias de hidratação.

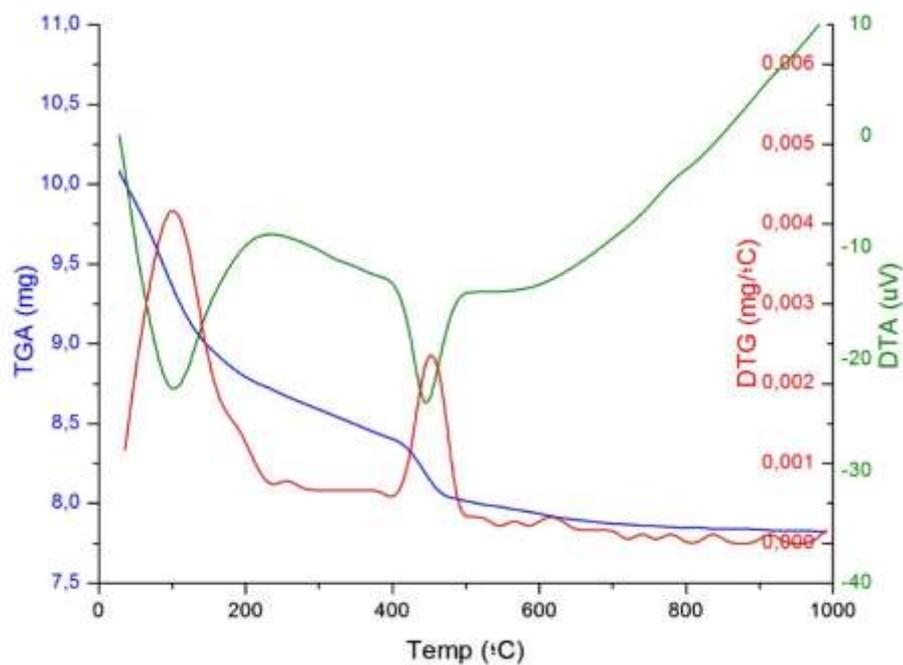


Figura 4. 56 - Análise termogravimétrica da pasta CCA10% com 3 dias de hidratação.

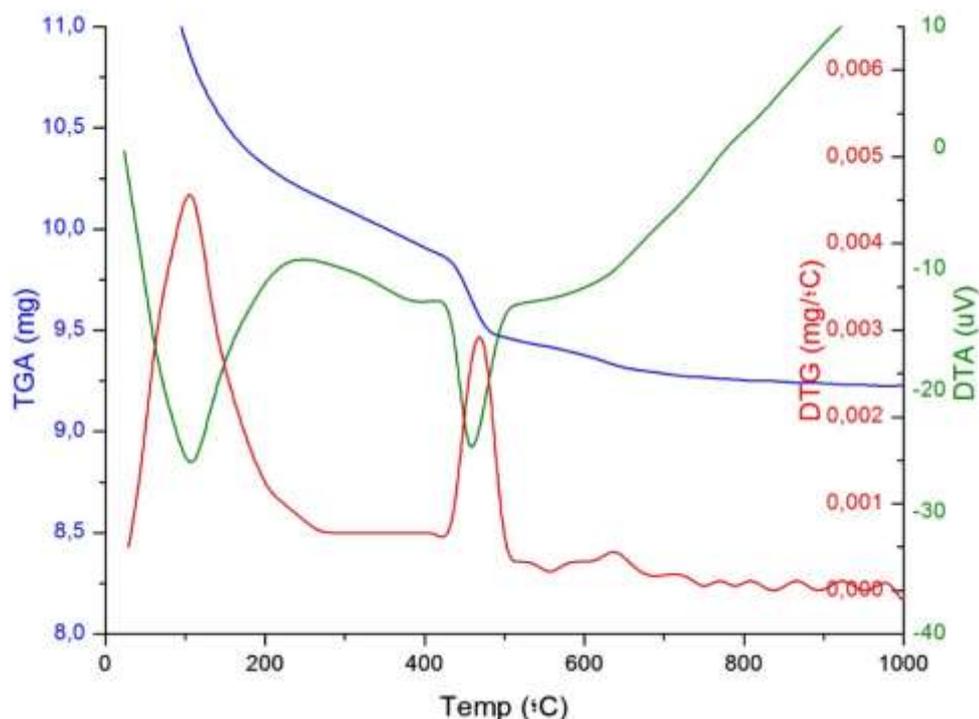
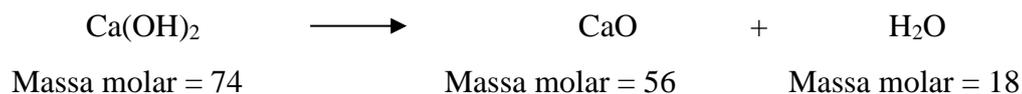


Figura 4. 57 - Análise termogravimétrica da pasta CCA10%-NS3% com 3 dias de hidratação.

Todos os valores apresentados de perda da água volatilizada do CH nas tabelas a seguir foram obtidos através da curva TG com o auxílio da curva DTG (Termogravimetria Diferencial). Através dessa curva é possível determinar o começo e o fim de cada passo representado pela mudança na declividade da curva. Mede-se desta forma a porcentagem de perda de massa para cada salto característico apresentado nas curvas TG-DTA. Como comentado anteriormente, a perda de massa correspondente ao passo aproximado entre 425° e 550°C em pastas de cimento Portland, aqui chamada de CH (%), se deve à decomposição do Ca(OH)_2 . Entre essas temperaturas o Ca(OH)_2 se decompõe em H_2O e CaO . A perda de massa relatada pela termogravimetria se dá pela volatilização da água. Sendo assim, com os valores conseguidos pela curva TG e com cálculos estequiométricos é possível determinar a quantidade de hidróxido de cálcio em uma determinada pasta de cimento Portland hidratada, da seguinte maneira:



Sendo o teor de perda de massa dada pela termogravimetria referente à perda da água volatilizada, então em uma regra de três:

$$\begin{array}{ccc} 74 & \longrightarrow & 18 \\ \text{Teor de CH} & \longrightarrow & \text{Teor de H}_2\text{O volatilizada} \end{array}$$

Assim, tem-se que:

$$\text{Teor de CH (T.CH)} = 4,11 * \text{Teor de água volatilizada} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Para as amostras analisadas aos três dias de hidratação, tem-se:

Referência: Teor de CH = $4,11 * 4,79 = 19,68\%$

NS 3%: Teor de CH = $4,11 * 3,13 = 12,86\%$

SA 10%: Teor de CH = $4,11 * 2,89 = 11,89\%$

SA10% - NS3%: Teor de CH = $4,11 * 1,86 = 7,64\%$

MC10%: Teor de CH = $4,11 * 3,57 = 14,65\%$

MC10% - NS3%: Teor de CH = $4,11 * 2,23 = 9,17\%$

MC15%: Teor de CH = $4,11 * 2,83 = 11,64\%$

MC15% - NS3%: Teor de CH = $4,11 * 1,83 = 7,51\%$

CCA10%: Teor de CH = $4,11 * 3,77 = 15,49\%$

CCA10% - NS3%: Teor de CH = $4,11 * 3,52 = 14,46\%$

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas com 3 dias de hidratação são mostrados na Tabela 4.17, onde:

- CH (%) é a porcentagem de perda de massa característica do salto de Hidróxido de cálcio;
- T. CH (%) é a porcentagem de CH em relação à massa total da amostra;

- I.CH (%) é o índice de CH em relação à referência obtido pela divisão do T.CH das amostras com determinado teor de substituição pelo T.CH da amostra com 100% de cimento CP I (referência);

Tabela 4. 17 - Resultados das análises de TG-DTA das pastas com 3 dias de hidratação.

PASTAS	CH (%)	T. CH (%)	I. CH
REF.	4,79	19,69	100,00
NS3%	3,13	12,86	65,34
SA10%	2,89	11,88	60,33
SA10%-NS3%	1,86	7,64	38,83
MC10%	3,57	14,67	74,53
MC10%-NS3%	2,23	9,17	46,56
MC15%	2,83	11,63	59,08
MC15%-NS3%	1,83	7,52	38,20
CCA10%	3,77	15,49	78,71
CCA10%-NS3%	3,52	14,47	73,49

Para facilitar as comparações entre os resultados das análises de TG-DTA das pastas com 3 dias de hidratação, no que se refere ao conteúdo de hidróxido de cálcio, plotou-se o gráfico da Figura 4.58.

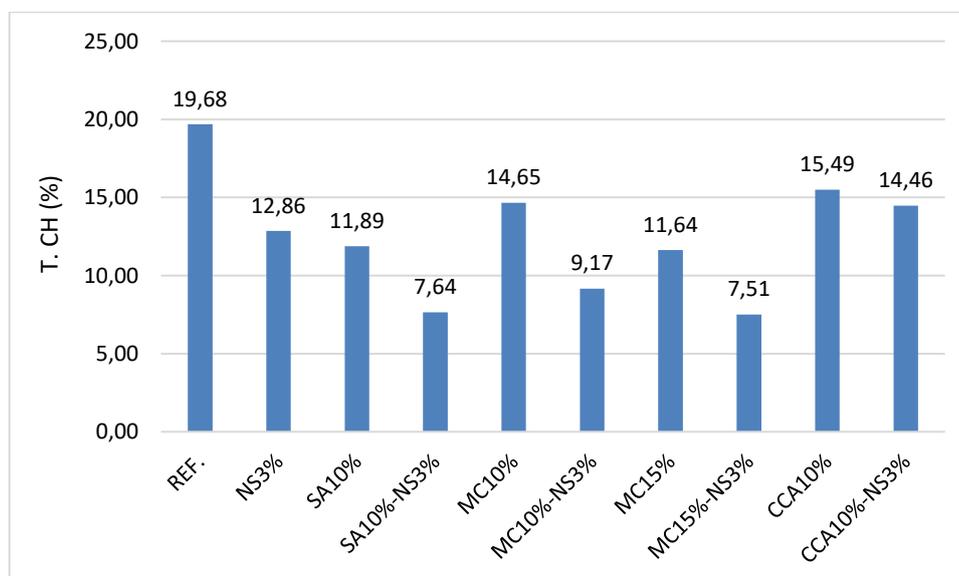


Figura 4. 58 - Conteúdo de hidróxido de cálcio, em porcentagem, das pastas com 3 dias de hidratação.

Foi constatada a diminuição do T.CH com a substituição do cimento Portland pelas adições minerais altamente reativas, em relação a pasta de referência. Além disto foi constatada a diminuição do T.CH nas pastas com nanossílica coloidal, em relação à pasta referência e as pastas contendo cimento CPI e as adições minerais altamente reativas. Esse comportamento era esperado devido a menor quantidade de cimento CP I nos aglomerantes com sua substituição pelas adições. Contudo, o principal fator envolvido nessa diminuição do T.CH é a reação pozolânica. No caso das pastas com adição mineral altamente reativa juntamente com nanossílica coloidal essa diminuição foi mais pronunciada, inerente à reação que ocorre entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a sílica amorfa presente nessas adições, juntamente com a nanossílica, para formação de C-S-H. Singh et al. (2015) também observaram uma maior diminuição no teor de CH em pastas de cimento hidratadas com 3% de nanossílica em comparação com amostras de referência e com 3% de sílica ativa, com 1 dia de hidratação. Os autores atribuem esse resultado ao efeito de nucleação proporcionado pela nanossílica durante a hidratação em idades iniciais. Zhao et al. (2017), ao investigarem pastas de cimento com nanossílica também observaram que a curva de composição do hidróxido de cálcio é maior para a pasta com nanossílica em relação à pasta de referência, indicando um maior grau de reação pozolânica. Os autores comentam que um dos fatores responsáveis pela intensificação da reação pozolânica, além da elevada área superficial específica da nanossílica, é a geração de pontos de nucleação, o que faz a interação iônica entre os cristais de CH e as nanopartículas de SiO_2 ser mais eficiente.

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas com idade de 7 dias de hidratação são dados na Tabela 4.18.

Tabela 4. 18 - Resultados das análises de TG-DTA das pastas com 7 dias de hidratação.

PASTAS	CH (%)	T. CH (%)	I. CH
REF.	4,84	19,89	100,00
NS3%	3,81	15,66	78,72
SA10%	3,49	14,34	72,11
SA10%-NS3%	2,56	10,52	52,89
MC10%	4,27	17,55	88,22
MC10%-NS3%	2,84	11,67	58,68
MC15%	3,74	15,37	77,27
MC15%-NS3%	2,67	10,97	55,17
CCA10%	3,72	15,29	76,86
CCA10%-NS3%	3,25	13,36	67,15

Para facilitar as comparações entre os resultados das análises de TG-DTA das pastas com 7 dias de hidratação, no que se refere ao conteúdo de hidróxido de cálcio, plotou-se o gráfico da Figura 4.59.

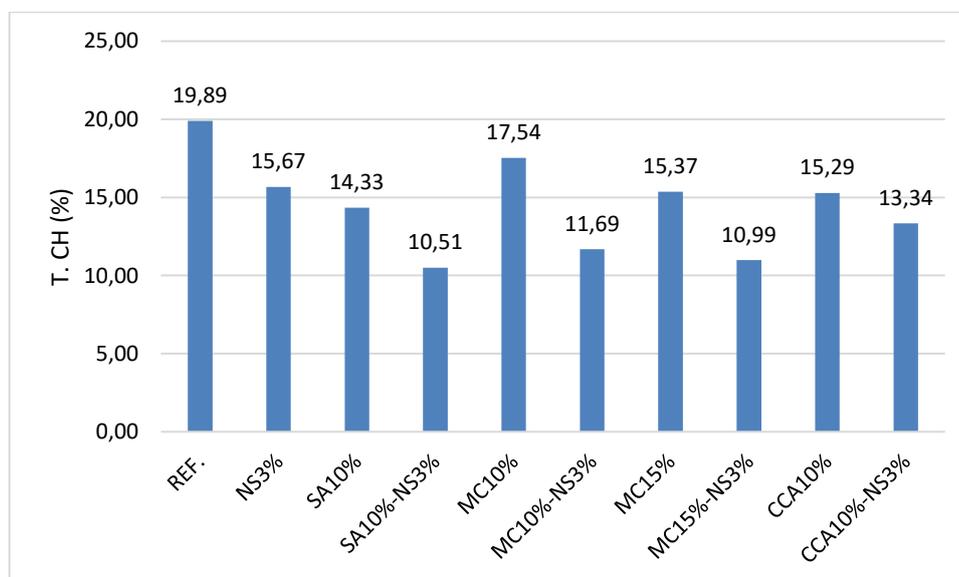


Figura 4. 59 - Conteúdo de hidróxido de cálcio das pastas com 7 dias de hidratação.

Com 7 dias de hidratação foi constatado um comportamento semelhante ao observado nas pastas com 3 dias de hidratação, ou seja, a diminuição do T.CH com a substituição do cimento Portland pelas adições minerais altamente reativas, em relação a pasta de referência. Além disto foi constatada a diminuição do T.CH nas pastas com nanossílica coloidal, em relação à pasta referência e às pastas contendo cimento CPI e as adições minerais altamente reativas.

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas com idade de 28 dias de hidratação são dados na Tabela 4.19.

Tabela 4. 19 - Resultados das análises de TG-DTA das pastas com 28 dias de hidratação.

PASTAS	CH (%)	T. CH (%)	I. CH
REF.	5,31	21,82	100,00
NS3%	4,66	19,15	87,76
SA10%	4,30	17,67	80,98
SA10%-NS3%	2,67	10,97	50,28
MC10%	4,11	16,89	77,40
MC10%-NS3%	3,25	13,65	62,55
MC15%	3,81	15,66	71,75
MC15%-NS3%	2,46	10,11	46,33
CCA10%	4,19	17,22	78,91
CCA10%-NS3%	3,39	13,93	63,84

Para facilitar as comparações entre os resultados das análises de TG-DTA das pastas com 28 dias de hidratação, no que se refere ao conteúdo de hidróxido de cálcio, plotou-se o gráfico da Figura 4.60.

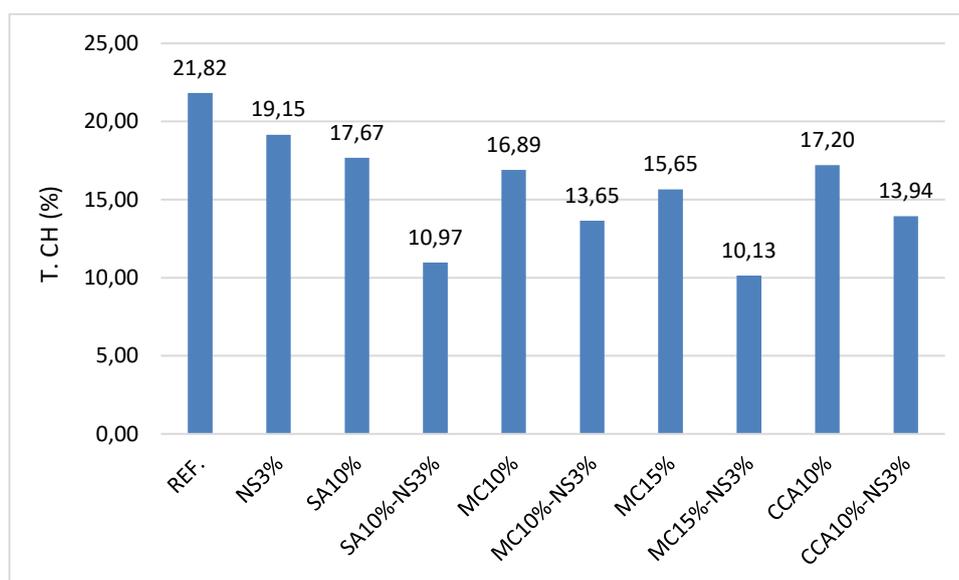


Figura 4. 60 - Conteúdo de hidróxido de cálcio das pastas com 28 dias de hidratação.

Com 28 dias de hidratação foi constatado um comportamento semelhante ao observado nas pastas com 7 dias de hidratação, ou seja, a diminuição do T.CH com a substituição do cimento Portland pelas adições minerais altamente reativas, em relação a pasta de referência. Além disto foi constatada a diminuição do T.CH nas pastas com nanossílica coloidal, em relação à pasta referência e às pastas contendo cimento CPI e as

adições minerais altamente reativas. Esse resultado indica o aumento do efeito da reação pozolânica sobre a diminuição do T.CH a partir do sétimo dia de hidratação.

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas com idade de 91 dias de hidratação são dados na Tabela 4.20.

Tabela 4. 20 - Resultados das análises de TG-DTA das pastas com 91 dias de hidratação.

PASTAS	CH (%)	T. CH (%)	I. CH
REF.	5,97	24,54	100,00
NS3%	4,54	19,20	78,70
SA10%	4,14	17,02	69,35
SA10%-NS3%	2,65	10,89	44,39
MC10%	3,83	15,74	64,15
MC10%-NS3%	3,25	13,36	54,44
MC15%	3,71	15,25	62,14
MC15%-NS3%	2,48	10,19	41,54
CCA10%	4,52	18,58	75,71
CCA10%-NS3%	2,69	11,06	45,06

Para facilitar as comparações entre os resultados das análises de TG-DTA das pastas com 91 dias de hidratação, no que se refere ao conteúdo de hidróxido de cálcio, plotou-se o gráfico da Figura 4.61.

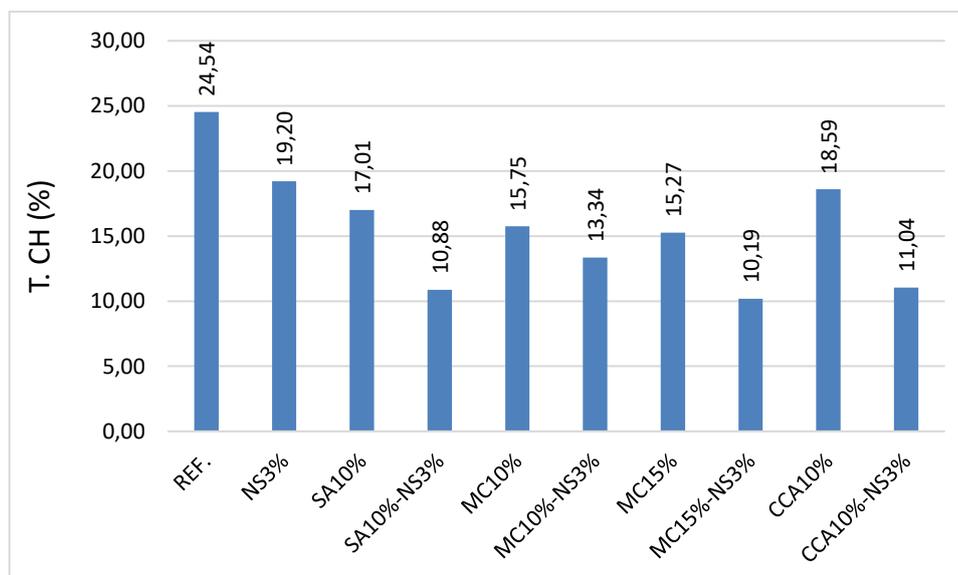


Figura 4. 61 - Conteúdo de hidróxido de cálcio das pastas com 91 dias de hidratação.

Com 91 dias de hidratação foi constatado um comportamento semelhante ao observado nas pastas com 28 dias de hidratação, ou seja, a diminuição do T.CH com a substituição do cimento Portland pelas adições minerais altamente reativas, em relação a pasta de referência. Além disto foi constatada a diminuição do T.CH nas pastas com nanossílica coloidal, em relação à pasta referência e às pastas contendo cimento CPI e as adições minerais altamente reativas. Esse resultado indica o aumento do efeito da reação pozolânica sobre a diminuição do T.CH a partir do sétimo dia de hidratação.

Os valores de conteúdo e teor de hidróxido de cálcio foram representados ao longo da hidratação. Os resultados do CH e T.CH pela curva TG-DTA da pasta referência (com 100% de cimento CPI), para as diferentes idades são mostrados na Tabela 4.21.

Tabela 4. 21 - Valores de CH, T. e CH da pasta referência (com 100% de cimento CP I) para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Idade	CH (%)	T. CH (%)
3 dias	4,79	19,69
7 dias	4,84	19,89
28 dias	5,31	21,82
91 dias	5,97	24,54

Foi constatado um aumento do T.CH com o aumento da idade de hidratação até 91 dias de hidratação. Sendo o aglomerante apenas o cimento Portland puro, nesta amostra de referência não ocorre o consumo de Ca(OH)_2 pelas reações pozolânicas.

Os resultados de CH e T. CH obtidos pela curva TG-DTA da pasta com 3% de nanossílica coloidal, para as diferentes idades são mostrados na Tabela 4.22.

Tabela 4. 22 - Valores de CH, e T. CH da pasta 3% de nanossílica coloidal para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Idade	CH (%)	T. CH (%)
3 dias	3,13	12,86
7 dias	3,81	15,66
28 dias	4,66	19,15
91 dias	4,68	19,20

Segundo os resultados de TG-DTA das pastas com 3% de nanoossílica, ocorreu um aumento do T.CH de 3 para 28 dias. A reação pozolânica tende a consumir o excedente de Ca(OH)_2 formado pela hidratação do clínquer de cimento Portland, porém, como o teor de

substituição de cimento Portland por nanossílica é baixo (3%), o T. CH aumenta durante a hidratação, sendo que após os 28 dias esse teor tende a estabilização.

Os resultados de CH e T. CH obtidos pela curva TG-DTA da pasta com 10% de sílica ativa, para as diferentes idades são mostrados na Tabela 4.23.

Tabela 4. 23 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 10% de sílica ativa para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Idade	CH (%)	T. CH (%)
3 dias	2,89	11,88
7 dias	3,49	14,34
28 dias	4,30	17,67
91 dias	4,14	17,02

Foi constatado um aumento do T.CH com o tempo de hidratação até 28 dias de idade. Provavelmente a quantidade de sílica ativa (10%) não foi suficiente para consumir o excedente de Ca(OH)_2 formado pelas reações de hidratação do clínquer do cimento CPI até essa idade. Já aos 91 dias observou-se uma diminuição do T.CH, indicando a superposição do efeito da reação pozolânica em relação à hidratação do cimento CP I na formação do hidróxido de cálcio.

Os resultados do CH e T. CH obtidos pela curva TG-DTA da pasta com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal, para as diferentes idades são mostrados na Tabela 4.24.

Tabela 4. 24 - Valores de CH. e T. CH da pasta 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal, para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Idade	CH (%)	T. CH (%)
3 dias	1,86	7,64
7 dias	2,56	10,52
28 dias	2,67	10,97
91 dias	2,65	10,89

Segundo os resultados de TG-DTA das pastas com 10% de sílica ativa e 3% de nanoossílica, ocorreu um aumento do T.CH de 3 para 7 dias com tendência de estabilização a partir dessa idade. Isso mostra que a atuação conjunta da sílica ativa e a nanossílica, proporcionou um elevado consumo do excedente de Ca(OH)_2 formado pela hidratação do clínquer de cimento Portland por meio da reação pozolânica. Ressalta-se também o baixo T. CH desta pasta aos 3 dias de hidratação, mostrando que a ação conjunta da sílica ativa e a nanossílica também proporcionou um consumo elevado de Ca(OH)_2 nas primeiras idades.

Jancovik et al. (2016) constataram a diminuição do conteúdo de hidróxido de cálcio em amostras de concreto de alta resistência com 2% e 5% de nanossílica, em conjunto com 20% de sílica ativa, em comparação com a amostra de referência por meio da técnica de TG/DTA, sendo que o teor de 2% de nanossílica demonstrou mais eficiência no consumo de CH.

Os resultados de CH e T. CH obtidos pela curva TG-DTA da pasta com 10% de metacaulim, para as diferentes idades são mostrados na Tabela 4.25.

Tabela 4. 25 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 10% de metacaulim para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Idade	CH (%)	T. CH (%)
3 dias	3,57	14,67
7 dias	4,27	17,55
28 dias	4,11	16,89
91 dias	3,83	15,74

De acordo com os resultados de TG-DTA das pastas com 10% de metacaulim, ocorreu um aumento do T.CH de 3 para 7 dias e uma diminuição até os 91 dias. Embora tenha sido identificado material cristalino no metacaulim, este apresentou uma elevada reatividade, um elevado consumo do excedente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado pela hidratação do clínquer de cimento Portland por meio da reação pozolânica. Observa-se também que neste caso a reação pozolânica ocorreu de forma lenta, sendo que a diminuição do T.CH ocorreu até os 91.

Os resultados do CH e T. CH obtidos pela curva TG-DTA da pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal, para as diferentes idades são mostrados na Tabela 4.26.

Tabela 4. 26 - Valores de CH. e T. CH da pasta 10% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Idade	CH (%)	T. CH (%)
3 dias	2,23	9,17
7 dias	2,84	11,67
28 dias	3,25	13,65
91 dias	3,25	13,36

Foi constatado um aumento do T.CH com o tempo de hidratação até 28 dias com tendência de estabilização a partir desta idade. Entretanto, observa-se que nesta amostra o T. CH se manteve menor que o T.CH da amostra com 10% de metacaulim sem a adição de

nanossílica coloidal. Este resultado mostra que a atuação conjunta do metacaulim e da nanossílica aumentou a eficiência em relação ao consumo de Ca(OH)_2 ao longo da hidratação.

Os resultados do CH e T. CH obtidos pela curva TG-DTA da com 15% de metacaulim, para as diferentes idades são mostrados na Tabela 4.27.

Tabela 4. 27 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 15% de metacaulim para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Idade	CH (%)	T. CH (%)
3 dias	2,83	11,63
7 dias	3,74	15,37
28 dias	3,81	15,66
91 dias	3,71	15,25

Segundo os resultados de TG-DTA das pastas com 15% de metacaulim, ocorreu um aumento do T.CH de 3 para 7 dias com tendência de estabilização a partir dessa idade. Isso mostra que a atuação do metacaulim neste caso, proporcionou um elevado consumo do excedente de Ca(OH)_2 formado pela hidratação do clínquer de cimento Portland a partir dos 3 dias, por meio da reação pozolânica. Observa-se também que neste caso a reação pozolânica ocorreu de forma lenta, observada pela estabilização do T.CH até os 91 dias.

Os resultados do CH e T. CH obtidos pela curva TG-DTA da pasta com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal, para as diferentes idades são mostrados na Tabela 4.28.

Tabela 4. 28 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Idade	CH (%)	T. CH (%)
3 dias	1,83	7,52
7 dias	2,67	10,97
28 dias	2,46	10,11
91 dias	2,48	10,19

Segundo os resultados de TG-DTA das pastas com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica, ocorreu um aumento do T.CH de 3 para 7 dias com uma leve diminuição e tendência de estabilização até os 91 dias. Observa-se também que o T.CH se manteve relativamente baixo, em comparação às demais amostras estudadas, mostrando que a atuação

conjunta do metacaulim e da nanossílica proporcionou um elevado consumo do excedente de Ca(OH)_2 formado pela hidratação do clínquer de cimento Portland por meio da reação pozolânica. Ressalta-se também o baixo T. CH desta pasta aos 3 dias de hidratação, mostrando que a ação conjunta da sílica ativa e a nanossílica também proporcionou um consumo elevado de Ca(OH)_2 nas primeiras idades.

Os resultados do CH e T. CH obtidos pela curva TG-DTA da pasta com 10% de cinza de casca de arroz, para as diferentes idades são mostrados na Tabela 4.29.

Tabela 4. 29 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 10% de cinza de casca de arroz para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Idade	CH (%)	T. CH (%)
3 dias	3,77	15,49
7 dias	3,72	15,29
28 dias	4,19	17,22
91 dias	4,52	18,58

Os resultados de TG-DTA das pastas com 10% de cinza de casca de arroz, ocorreu uma diminuição do T.CH de 3 para 7 dias e um aumento até os 91 dias. Essa tendência mostra que a cinza de casca de arroz utilizada nesta pesquisa não teve apresentada reatividade suficiente para proporcionar o consumo Ca(OH)_2 após os 7 dias de hidratação. Ressalta-se que a reatividade é influenciada por vários fatores, entre eles a finura e o teor de sílica amorfa.

Os resultados de CH e T. CH obtidos pela curva TG-DTA da pasta com 10% de cinza de casca de arroz e 3% de nanossílica coloidal, para as diferentes idades são mostrados na Tabela 4.30.

Tabela 4. 30 - Valores de CH. e T. CH da pasta com 10% de cinza de casca de arroz e 3% de nanossílica coloidal para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Idade	CH (%)	T. CH (%)
3 dias	3,52	14,47
7 dias	3,25	13,36
28 dias	3,39	13,93
91 dias	2,69	11,06

Os resultados de TG-DTA das pastas com 10% de cinza de casca de arroz e 3% de nanossílica mostraram que ocorreu uma diminuição do T.CH de 3 para 7 dias, um leve aumento até os 28 dias, e diminuição até os 91 dias. Este resultado mostra que a atuação conjunta da cinza de casca de arroz e da nanossílica aumentou a eficiência em relação ao consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ao longo da hidratação. A Figura 4,62 mostra o índice de hidróxido das pastas ao longo da hidratação.

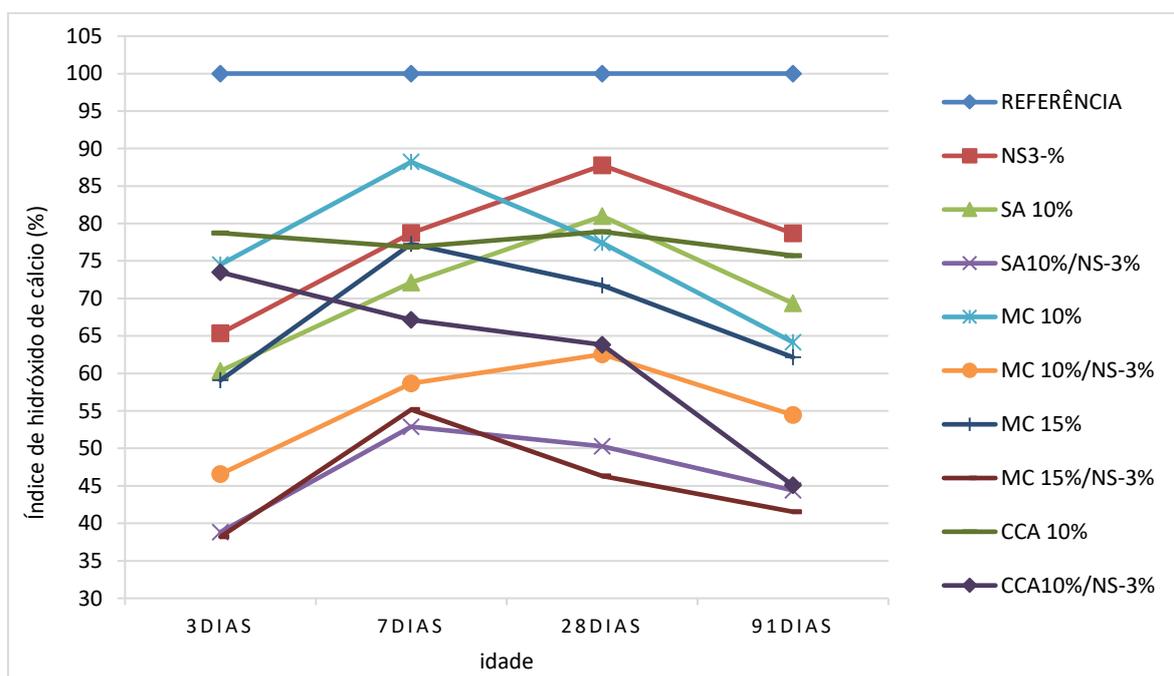


Figura 4. 62 - I. CH das pastas ao longo da hidratação.

Na Figura 4.62 observa-se que a pasta com 3 % NS apresentou uma grande redução do I.CH já aos 3 dias em relação a pasta referência, demonstrando o grande consumo de CH pela nanossílica já nas idades iniciais. No decorrer da hidratação o I.CH dessa pasta aumenta até os 28 dias e tende a diminuir aos 91 dias.

A mistura com sílica ativa apresentou uma grande redução no I.CH aos 3 dias em relação a referência, com aumento até os 28 dias e uma tendência de redução até os 91 dias. Na pasta com sílica ativa e nanossílica em conjunto observa-se uma forte redução do I.CH até os 3 dias em relação a referência, apresentado I.CH de 38,83% , que aumenta até os 7 dias e depois apresenta tendência de redução.

Nas pastas com metacaulim observa-se o aumento do I.CH até os 7 dias e depois uma tendência a redução até os 91 dias. Nas pastas com metacaulim e nanossílica em

conjunto também se observa uma forte redução do I.CH até os 3 dias em relação a referência, chegando a apresentar I.CH de somente 38,20% para a pasta com 15% de MC- NS3%, que aumenta até os 7 dias e depois sofre uma redução.

Esse comportamento está relacionado ao fato que a reação pozolânica nas pastas com incorporação de sílica ativa ou metacaulim e nanosilica apresenta dois momentos distintos: por um lado até 3 dias predomina a reação pozolânica da nanosilica por sua alta superfície específica, e após os 7 dias predominando a reação pozolânica da sílica ativa ou metacaulim.

A pasta com CCA é a que apresentou a menor redução do I.CH em relação à pasta de referência aos 3 dias (78,71%), com tendência de estabilização até os 91 dias. Na pasta com nanossílica e CCA em conjunto observa-se a redução gradativa do I.CH, atingindo o valor de 45,06% aos 91 dias.

Os resultados estão parcialmente de acordo com Hou et al. (2013), que comenta que a diminuição do teor de hidróxido de cálcio proporcionada pela nanossílica é mais intensa até os 7 dias, sendo que, com essa idade de hidratação a reação pozolânica proporcionada pela nanossílica está quase completa. Essa diferença de comportamento poderia estar relacionada a uma diferença na superfície específica ou no teor de sílica amorfa das nanossílicas utilizadas nos estudos. No entanto, com adições minerais altamente reativas como metacaulim, sílica ativa e cinza de casca de arroz esta reação pode ser mais lenta. A diferença na atividade pozolânica proporcionada por esses materiais pode ser devida, além das diferenças no tamanho das partículas, à variação na sua estrutura química.

A técnica TG/DTA também foi aplicada para estimar as quantidades relativas de C-S-H primário (formado pela hidratação do C_3S e C_2S) e secundário (formado pela reação pozolânica) das pastas de acordo com o método simplificado desenvolvido por Guerrero e Goñi (2009). Assim, as quantidades relativas de cada tipo de gel de C-S-H foram calculadas a partir das equações 4.3 e 4.4.

$$C-S-H_{\text{primário}}(\%) = \frac{T.CH * C-S-H_{\text{ref}}}{T.CH_{\text{ref}}} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde

T. CH: Teor de hidróxido de cálcio de cada amostra em porcentagem;

C-S-H_{Ref}: Porcentagem C-S-H da amostra referência;

T. CH_{Ref}: Teor de hidróxido de cálcio da amostra referência em porcentagem.

$$C-S-H_{\text{secundário}}(\%) = C-S-H_{\text{total}} - C-S-H_{\text{primário}} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde

C-S-H_{total}: Porcentagem de perda de massa em temperatura entre 105°C e 400°C;

C-S-H_{primário}: Porcentagem de gel de C-S-H primário.

Para as amostras analisadas aos três dias de hidratação, tem-se:

C-S-H primário

Referência: C-S-H primário = $(19,60 * 14,02) / 19,69 = 14,02\%$

NS 3%: C-S-H primário = $(12,86 * 14,02) / 19,69 = 9,16\%$

SA 10%: C-S-H primário = $(11,88 * 14,02) / 19,69 = 8,46\%$

SA10% - NS3%: C-S-H primário = $(7,64 * 14,02) / 19,69 = 5,44\%$

MC10%: C-S-H primário = $(14,67 * 14,02) / 19,69 = 10,45\%$

MC10% - NS3%: C-S-H primário = $(9,17 * 14,02) / 19,69 = 6,53\%$

MC15%: C-S-H primário = $(11,63 * 14,02) / 19,69 = 8,28\%$

MC15% - NS3%: C-S-H primário = $(7,52 * 14,02) / 19,69 = 5,35\%$

CCA10%: C-S-H primário = $(15,49 * 14,02) / 19,69 = 11,03\%$

CCA10% - NS3%: C-S-H primário = $(14,47 * 14,02) / 19,69 = 10,30\%$

C-S-H secundário

Referência: C-S-H secundário = $14,02 - 14,02\% = 0,00\%$

NS 3%: C-S-H secundário = $16,29 - 9,16\% = 7,13\%$

SA 10%: C-S-H secundário = $16,88 - 8,46\% = 8,42\%$

SA10% - NS3%: C-S-H secundário = 17,97 – 5,44% = 12,53%

MC10%: C-S-H secundário = 16,89 – 10,45% = 6,44%

MC10% - NS3%: C-S-H secundário = 17,23 – 6,53% = 10,70%

MC15%: C-S-H secundário = 16,87 – 8,28% = 8,59%

MC15% - NS3%: C-S-H secundário = 17,78 – 5,35% = 12,43%

CCA10%: C-S-H secundário = 15,66 – 11,03% = 4,63%

CCA10% - NS3%: C-S-H secundário = 16,22 – 10,30% = 5,92%

A Tabela 4.31 mostra as porcentagem do gel de C-S-H primário, secundário e total das pastas estudadas aos 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação.

Tabela 4. 31 - Porcentagem do gel de C-S-H primário (C-S-H_p), secundário (C-S-H_s) e total (C-S-H_t).

PASTAS	3 dias			7 dias			28 dias			91 dias		
	C-S-H _p	C-S-H _s	C-S-H _t	C-S-H _p	C-S-H _s	C-S-H _t	C-S-H _p	C-S-H _s	C-S-H _t	C-S-H _p	C-S-H _s	C-S-H _t
Ref.	14,02	0,00	14,02	14,25	0,00	15,25	14,27	0,00	16,27	14,28	0,00	17,28
NS3%	9,16	7,13	16,29	11,22	5,52	17,74	12,52	4,32	18,84	11,17	5,90	19,07
SA10%	8,46	8,42	16,88	10,27	7,00	18,27	11,56	5,94	19,50	9,90	7,83	19,73
SA10%-NS3%	5,44	12,53	17,97	7,54	10,69	19,23	7,17	11,40	20,57	6,34	12,65	20,99
MC10%	10,45	6,44	16,89	12,57	5,00	18,57	11,05	6,83	19,88	9,16	9,03	20,19
MC10%-NS3%	6,53	10,70	17,23	8,36	9,19	18,55	8,93	8,95	19,88	7,77	10,34	20,11
MC15%	8,28	8,59	16,87	11,01	6,67	18,68	10,24	7,63	19,87	8,87	9,45	20,32
MC15%-NS3%	5,35	12,43	17,78	7,86	10,52	19,38	6,61	12,46	21,07	5,93	13,91	21,84
CCA10%	11,03	4,63	15,66	10,95	4,95	16,90	11,26	4,98	18,24	10,81	6,01	18,82
CCA10%-NS3%	10,30	5,92	16,22	9,57	6,95	17,52	9,11	7,89	18,00	6,44	10,72	19,16

Nas Figuras 4.63, 4.64, 4.65 e 4.66 apresentam-se as proporções do gel de C-S-H primário, secundário e total aos 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação, respectivamente.

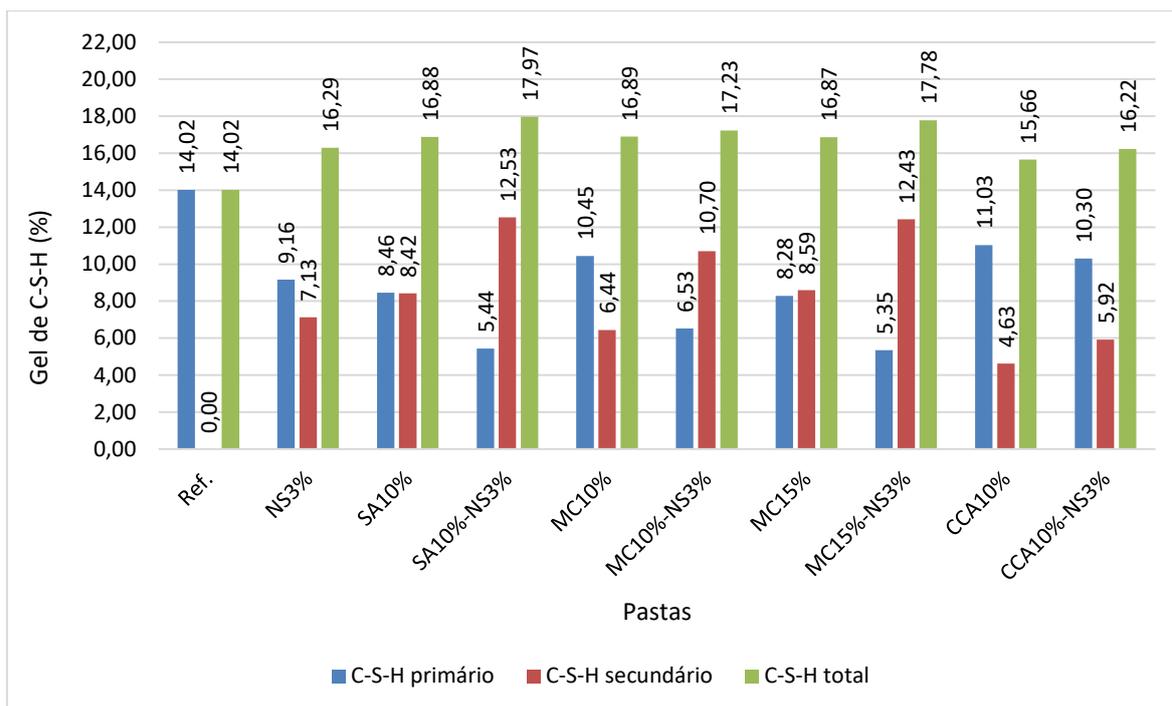


Figura 4. 63 – Porcentagem do gel de C-S-H primário e secundário em amostras com 3 dias de hidratação.

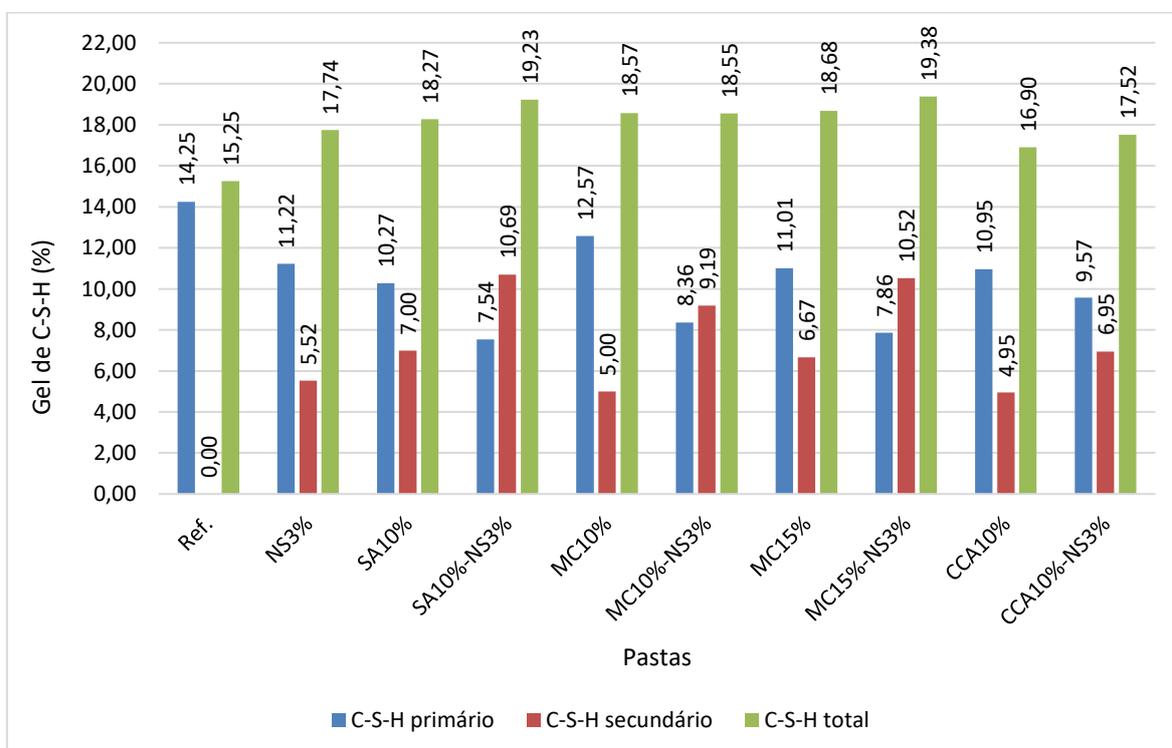


Figura 4. 64 – Porcentagem do gel de C-S-H primário e secundário em amostras com 7 dias de hidratação.

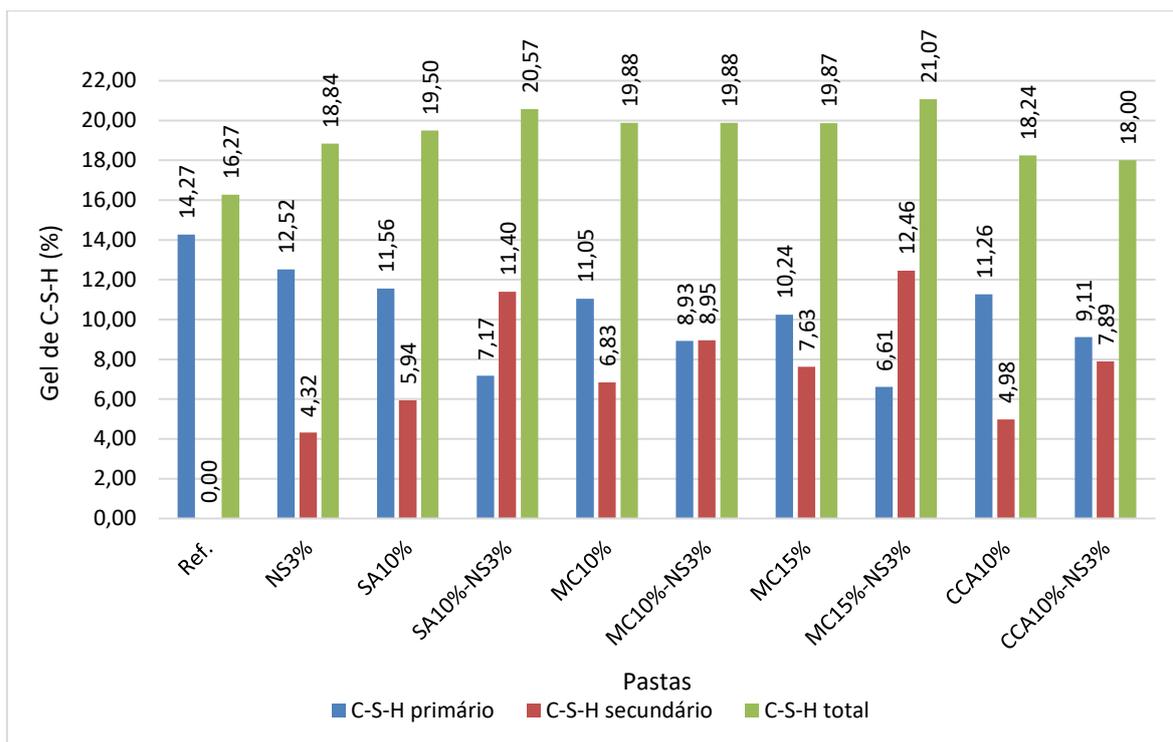


Figura 4. 65 – Porcentagem do gel de C-S-H primário e secundário em amostras com 28 dias de hidratação.

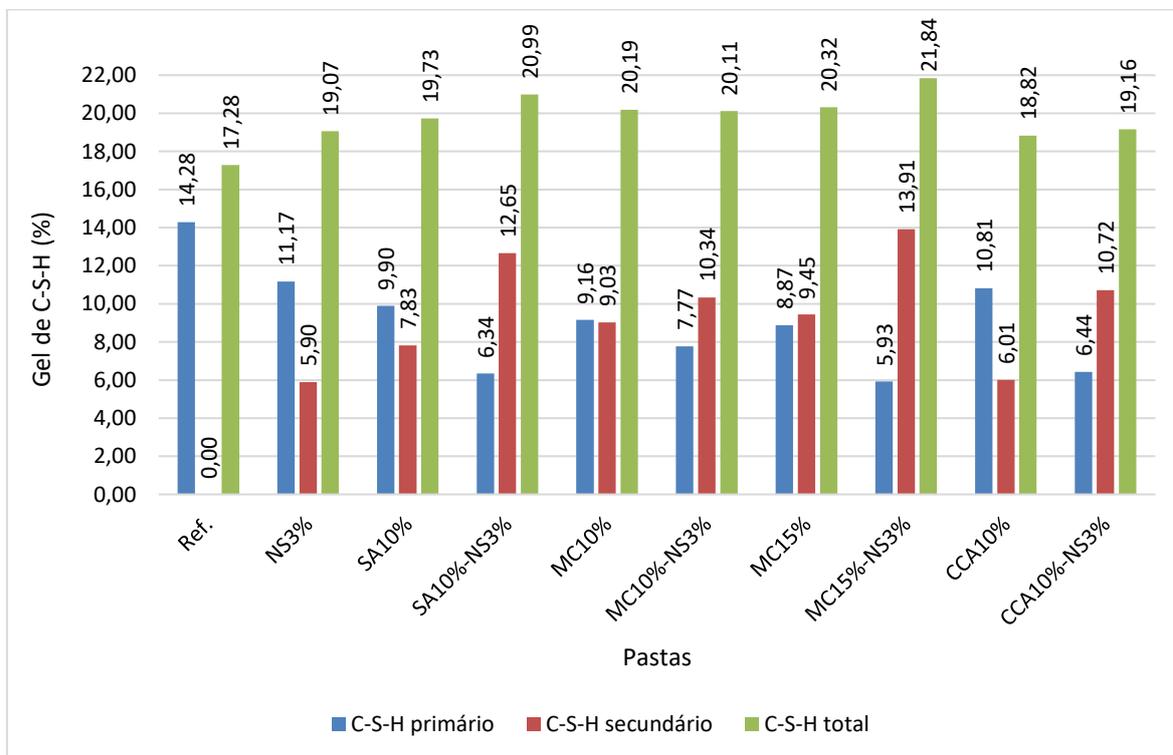


Figura 4. 66 – Porcentagem do gel de C-S-H primário e secundário em amostras com 91 dias de hidratação.

Nota-se que as amostras com nanossílica, com ou sem adições minerais altamente reativas, apresentaram porcentagens de C-S-H total maior que a mistura referência. Além disto, observam-se maiores porcentagens de C-S-H total nas misturas com nanossílica, em relação às misturas com adições minerais minerais altamente reativas, e sem nanossílica. Observa-se também uma tendência geral nas misturas com nanossílica de aumento das porcentagens de C-S-H secundário e diminuição de C-S-H primário. Esse comportamento também foi observado por Alonso-Domínguez et al. (2017). Os autores afirmam que isto se deve à elevada atividade reatividade da nanossílica que, mesmo em pequenas quantidades proporciona grande eficiência em relação à atividade pozolânica. A amostra de referência foi a que apresentou a maior porcentagem de C-S-H primário e a mistura MC15%-NS3% apresentou a maior porcentagem de C-S-H secundário a partir de 28 dias de hidratação. Esses dados, de forma geral, estão de acordo com os resultados de índice de hidróxido de cálcio também obtidos pela técnica TG/DTA e com os resultados de DRX, pois a mistura de referência apresentou os maiores teores de hidróxido de cálcio, enquanto a amostra MC15%-NS3% apresentou os menores teores de hidróxido de cálcio.

4.3.4 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi realizada neste trabalho para estudar os produtos de hidratação das pastas com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas. A Figura 4.67 mostra os espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, SA10% e SA10%-NS3% aos 91 dias de hidratação.

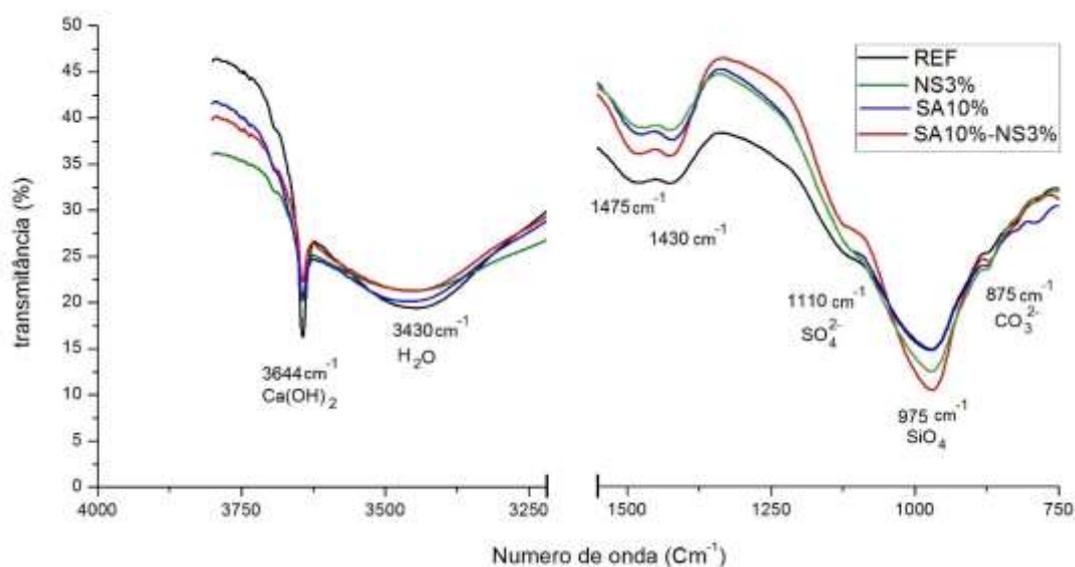


Figura 4. 67 - Espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, SA10% e SA10%-NS3%.

De acordo com Bustos et al. (2014), o pico observado no espectro de infravermelho em torno 975 cm^{-1} correspondentes às vibrações das ligações de Si-O referentes ao gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Como pode ser observado na Figura 4.67 a intensidade relativa da banda é maior nesse pico nas misturas com nanossílica coloidal, o que sugere que a substituição de cimento por nanossílica promove a formação de gel de silicato de cálcio-hidratado (C-S-H). Dependendo da relação C / S do gel C-S-H a frequência do pico pode ser diferente. O pico em torno de 975 cm^{-1} da mistura com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal apresentou maior intensidade, mostrando que esta possui mais silicato de cálcio hidratado em relação às demais misturas apresentadas na Figura 4.67. Segundo SINGH et al. (2015), a incorporação da nanossílica leva um deslocamento da amplitude do pico do C-S-H para frequências mais elevadas. O deslocamento da vibração do estiramento do Si-O para frequências mais elevadas indica o aumento do grau de polimerização da formação da fase C-S-H e aumento da conectividade na rede de silicato (BJORNSTROM et al., 2004).

O pico que aparece em torno de 1110 cm^{-1} deve-se à banda sobreposta que está relacionada com ligações S-O dos sulfatos, principalmente da fase etringita, identificados também por meio da técnica de difração de raios X. A sobreposição deste pico com a faixa de Si-O faz com que seja difícil de definir a intensidade relativa a partir das fases de sulfato neste caso. A banda larga entre $3250\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ é devida às vibrações de alongamento de grupos O-H referente a água ou hidroxilas com uma ampla gama de ligações de hidrogênio.

O pico a 3644 cm^{-1} nos espectros é tipicamente atribuído à presença de grupos livres de OH, que corresponde à presença de hidróxido de cálcio. É importante notar que este pico é mais intenso na amostra de referência e menos intenso na amostra com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal, reforçando os resultados de DRX e TG/DTG, confirmando, assim, a ativação da reação pozolânica devido à adição de nanossílica coloidal individualmente e em conjunto com a sílica ativa.

A Figura 4.68 mostra os espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, MC10% e MC10%-NS3%.

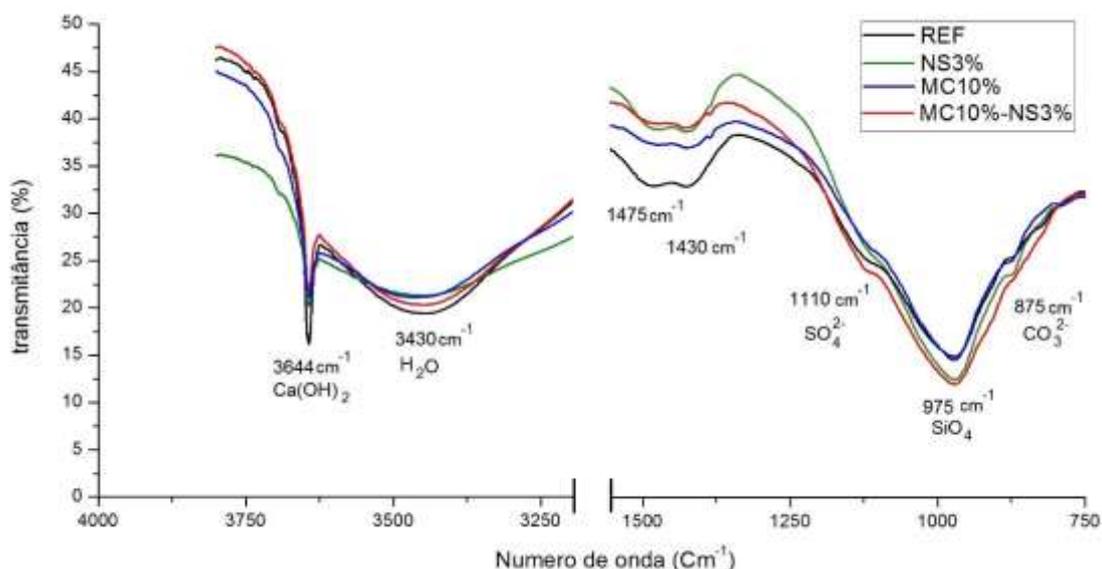


Figura 4. 68 - Espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, MC10% e MC10%-NS3%.

Como pode ser observado na Figura 4.68 a intensidade relativa da banda 975 cm^{-1} neste caso também é maior nas misturas com nanossílica coloidal. Este pico é mais intenso na mistura com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal, mostrando que esta possui mais silicato de cálcio hidratado em relação às demais misturas apresentadas na Figura 4.68. Nota-se também que o pico a 3644 cm^{-1} é mais intenso na amostra de referência e menos intenso na amostra com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal, reforçando os resultados de DRX e TG/DTG.

A Figura 4.69 mostra os espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, MC15% e MC15%-NS3%.

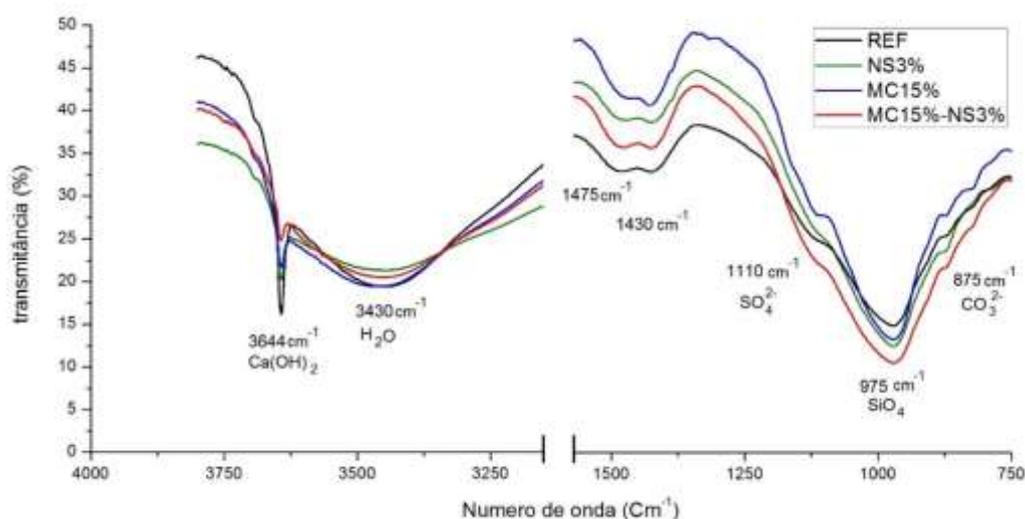


Figura 4. 69 - Espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, MC15% e MC15%-NS3%.

A Figura 4.69 mostra que a intensidade relativa da banda 975 cm^{-1} , referente ao silicato de cálcio hidratado é maior nas misturas com nanossílica coloidal e menor na mistura Referência, sendo mais intenso na mistura com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal. O pico 3644 cm^{-1} , referente ao hidróxido de cálcio, também se apresenta mais intenso na amostra de referência e menos intenso na amostra com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal.

Singh et al. (2016) também observaram uma maior intensidade no pico correspondente ao C-S-H em pastas com 5% e 10% de nanossílica em relação à mistura de referência. Os autores comentam que este resultado é reflexo da polimerização mais elevada na cadeia de silicatos nas amostras com nanossílica, resultando em uma microestrutura compacta e densa, com a diminuição da porosidade capilar das pastas hidratadas.

O deslocamento da banda nas misturas com metacaulim para menores frequências em relação às misturas com nanossílica é próprio do aumento da substituição do Si pelo Al na cadeia do C-S-H, que acontece com a incorporação do metacaulim. A energia da ligação Si-O-Al é menor do que a ligação Si-O-Si, o que leva a banda a menores frequências (Fernández-Jimenez e Palomo, 2005; Torres et al, 2015; Puligilla e Mondal, 2015). Dessa forma observa-se um aumento na amplitude do pico com a incorporação das misturas ternárias cimento-metacaulim-nanosilica, já que temos tanto o C-S-H formado até os 3 dias pela reação pozolânica da nanosilica quanto o C-S-H formado após os 7 dias pela reação pozolânica do metacaulim.

A Figura 4.70 mostra os espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, CCA10% e CCA10%-NS3%.

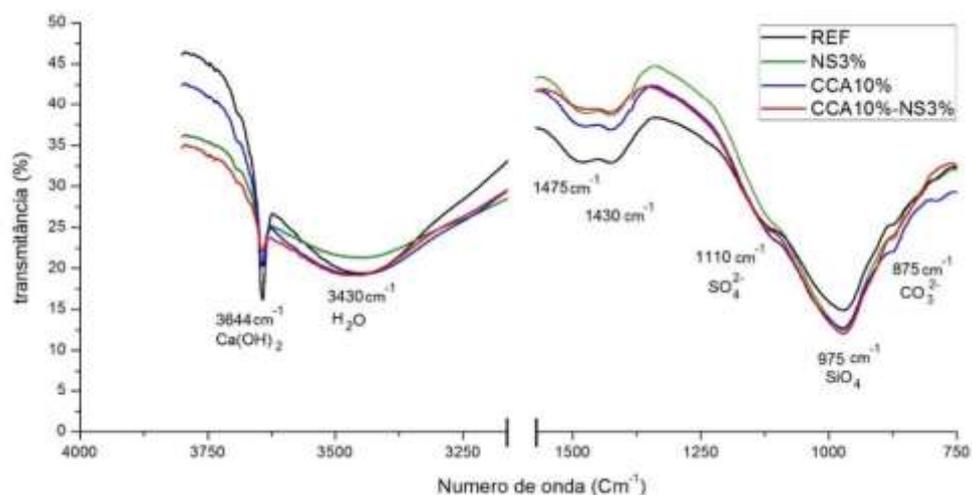


Figura 4. 70 - Espectros de infravermelho das amostras Referência, NS3%, CCA10% e CC10%-NS3%.

Na Figura 4.70 é possível observar um comportamento semelhante ao das amostras analisadas anteriormente, com maior intensidade relativa da banda 975 cm^{-1} , referente ao silicato de cálcio hidratado, para a mistura com 10% de cinza de casca de arroz e 3% de nanossílica coloidal em relação às demais amostras. O pico 3644 cm^{-1} , referente ao hidróxido de cálcio, também se apresenta mais intenso na amostra de referência em relação às demais.

Para comparar as amostras com as adições minerais altamente reativas, sem a incorporação de nanossílica coloidal, plotou-se o gráfico da Figura 4.71 com os espectros de infravermelho das amostras Referência, SA10%, MC10%, MC15% e CCA10%.

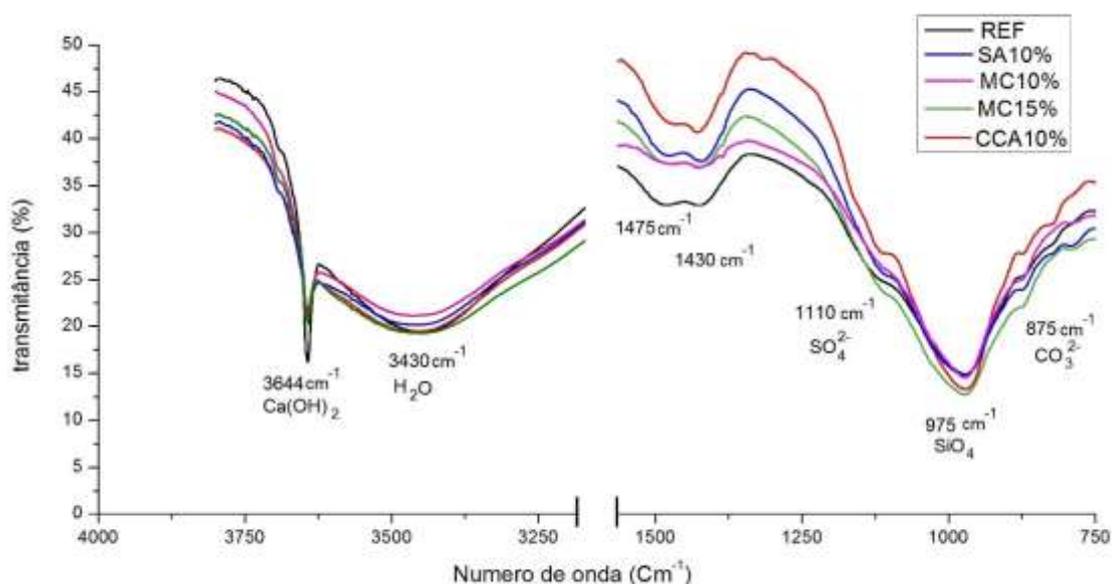


Figura 4. 71 - Espectros de infravermelho das amostras Referência, SA10%, MC10%, MC15% e CCA10%.

Observa-se na Figura 4.71 que a intensidade relativa da banda 975 cm^{-1} , referente ao silicato de cálcio hidratado, é maior para a mistura com 15% de metacaulim. Em relação ao pico a 3644 cm^{-1} , referente ao hidróxido de cálcio, observa-se maior intensidade para a mistura de referência.

Para comparar as amostras com nanossílica coloidal, utilizada individualmente e em conjunto com as adições minerais altamente reativas, plotou-se o gráfico da Figura 4.72 com os espectros de infravermelho das amostras NS3%, SA10%-NS3%, MC10%-NS3%, MC15%-NS3% e CCA10%-NS3%.

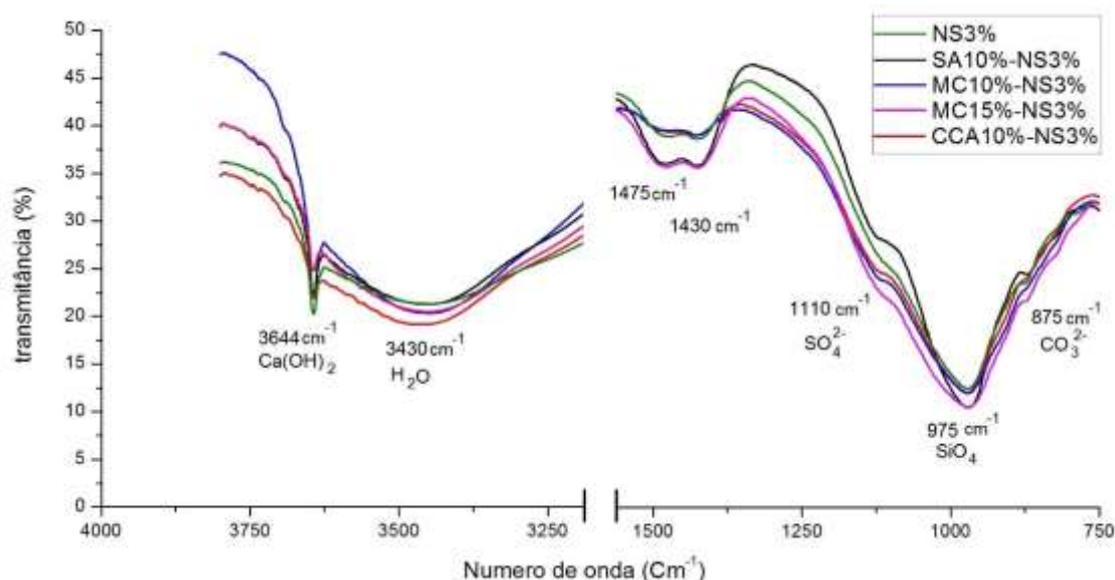


Figura 4. 72 - Espectros de infravermelho das amostras NS3%, SA10%-NS3%, MC10%-NS3%, MC15%-NS3% e CCA10%-NS3%.

A Figura 4.72 mostra que a intensidade relativa da banda 975 cm^{-1} , referente ao silicato de cálcio hidratado, é maior para a mistura com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica e para a mistura com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica. A mistura com 3% de nanossílica coloidal utilizada individualmente foi a que apresentou menor intensidade relativa da banda 975 cm^{-1} entre as misturas apresentadas na Figura 4.72. Em relação ao pico a 3644 cm^{-1} , referente ao hidróxido de cálcio, observa-se maior intensidade para a mistura NS3%.

4.3.5 Ressonância Magnética Nuclear

4.3.5.1 RMN ^{29}Si das pastas com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas

Para a análise dos resultados da espectroscopia de RMN foi realizada a deconvolução das curvas espectrais, o que possibilitou a obtenção de dados quantitativos sobre a concentração relativa de silício nos diferentes ambientes tetraédricos.

Os espectros de RMN do silício (^{29}Si) gerados a partir das análises de espectroscopia de ressonância magnética das pastas estão apresentados nas Figuras 4.73 e 4.74. Observam-se vários picos alargados típicos de uma distribuição de valores de desvios químicos

causados por desordem estrutural. Estes picos são atribuídos às vizinhanças dos diferentes tetraedros da sílica nos silicatos.

O símbolo Q_n identifica o grau de conectividade do silicato (Si-O-Si), e n corresponde ao número de pontes de oxigênio. Os centros dos picos em aproximadamente -79 ppm, -88ppm, -97ppm e -106ppm representam os grupos Q1, Q2, Q3 e Q4, respectivamente. Q4 representa a unidade com maior grau de conectividade enquanto as demais mostram menos pontes de oxigênio (HASPARYK, 2005)

As fases de silicatos do cimento Portland anidro (C_2S e C_3S) correspondem ao estado Q0, no qual não há polimerização causada pela hidratação. Em pastas de cimento em hidratação, além do estado Q0 referente à parcela de silicatos ainda não hidratados, ocorrem arranjos estruturais sob a forma de Q1 e Q2, indicativos da formação de silicato de cálcio hidratado. O estado Q3 pode ser identificado com um pequeno pico também referente ao C-S-H e a presença de sílica em estado não cristalino pode ser verificada pelo estado Q4 (CORDEIRO 2006).

A Figura 4.73 mostra os espectros de RMN das pastas de cimento com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas aos 91 dias de hidratação. Os espectros foram separados por adição mineral para facilitar a leitura dos gráficos.

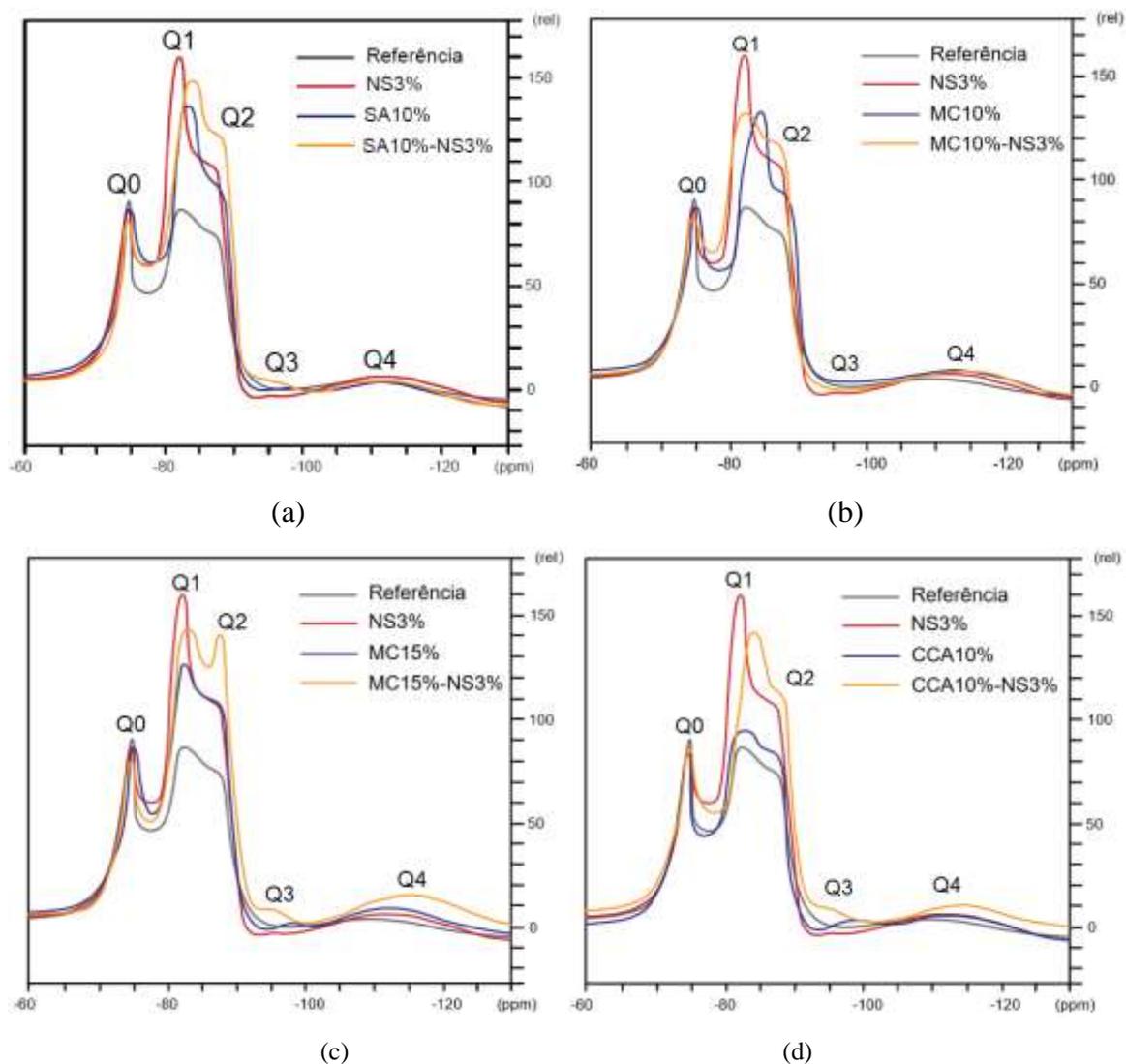


Figura 4. 73 - Espectros de RMN (^{29}Si): a) pastas com sílica ativa; b) pastas com 10% de metacaulim; c) pastas com 15% de metacaulim; d) pastas com cinza de casca de arroz.

As Figuras 4.74a e 4.74b mostram os espectros de RMN (^{29}Si) das pastas com adições minerais altamente reativas, sem nanossílica coloidal e das pastas com adições minerais altamente reativas com nanossílica coloidal, respectivamente.

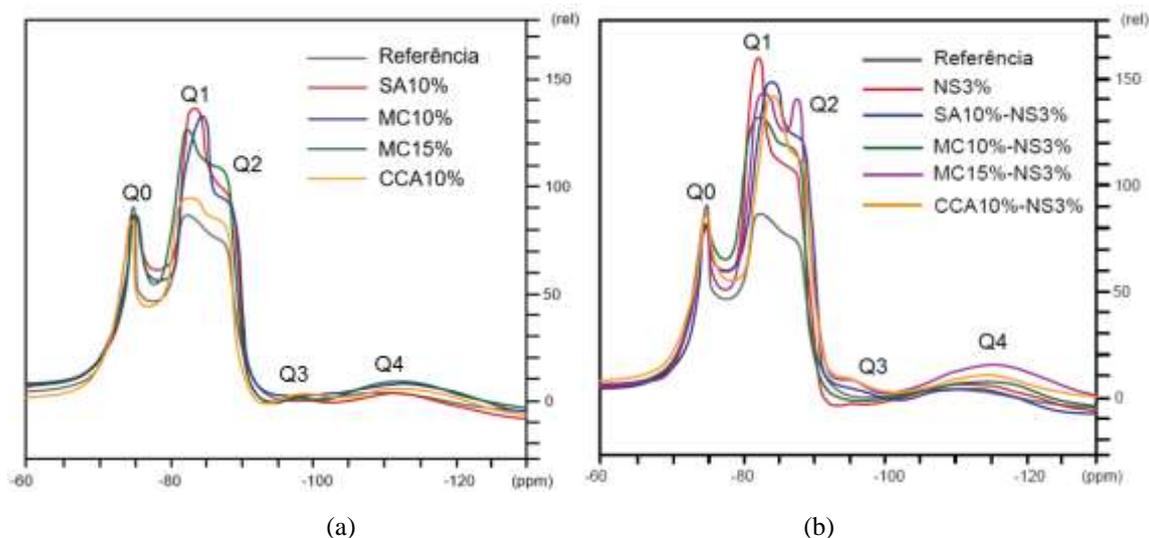


Figura 4. 74 - Espectros de RMN (^{29}Si): a) pastas com adições minerais altamente reativas; b) pastas com adições minerais altamente reativas e nanossílica coloidal.

Foi aplicado o método semi-quantitativo (Roncero, 2000), para comparar os resultados obtidos com a RMN ^{29}Si para as diferentes pastas. A Tabela 4.32 mostra o grau de polimerização, comprimento de cadeia de silicatos e as áreas referentes aos distintos sinais Qn no espectro de ressonância magnética do núcleo de ^{29}Si .

Tabela 4. 32 - Grau de polimerização e áreas referentes aos sinais Qn.

Pastas	Área (%)					Grau de polimerização (GP)	Comprimento da cadeia (l)
	Q0	Q1	Q2	Q3	Q4		
Referência	25,34	26,85	16,73	7,83	23,25	2,03	3,25
NS3%	22,27	30,50	20,74	5,26	21,23	2,54	3,36
SA10%	22,43	30,26	17,58	5,81	23,92	2,39	3,16
SA10%-NS3%	21,46	30,43	20,85	5,42	21,84	2,64	3,37
MC10%	21,88	29,08	19,00	6,39	23,65	2,49	3,31
MC10%-NS3%	21,77	29,92	20,66	5,67	21,98	2,58	3,38
MC15%	21,97	29,77	18,74	5,83	23,69	2,47	3,26
MC15%-NS3%	21,51	30,21	20,53	5,09	22,66	2,60	3,36
CCA10%	23,75	27,18	16,21	7,57	25,29	2,15	3,19
CCA10%-NS3%	21,35	29,74	19,66	6,69	22,56	2,63	3,32

Os espectros contidos nas Figura 4.73 e 4.74 e os resultados na Tabela 4.32 mostram que a incorporação de nanossílica, individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas, dá origem a um aumento do grau de polimerização (GP) e do comprimento das cadeias (l) de tetraedros de sílica, com o decréscimo da concentração de Q0 e aumento das unidades Q1 e Q2.

Pérez et al. (2014) comenta que a adição de nanossílica produz a reação pozolânica, que resulta em um aumento do comprimento médio da cadeia de silicato no gel de C-S-H. Os resultado obtidos por Pérez et al. (2014), sugerem que o gel de C-S-H na amostra sem nanossílica seria basicamente formada por cadeias mais curtas. Comparando-se os resultados de amostras com nanossílica e sem nanossílica, um aumento importante da concentração total da unidade Q2 é observado com a adição nanossílica, enquanto que a percentagem de Q0 diminui.

Andersen et. al (2004) comenta que um valor elevado da concentração de Q1 e Q2 pode atribuir a uma melhoria do desempenho em termos de módulo de elasticidade e resistência mecânica.

Os resultados obtidos com a técnica de RMN ^{29}Si podem ser correlacionados com a proporção Ca / Si determinado por meio da técnica EDS associada à microscopia eletrônica de varredura (ítem 4.6.3). Bustos (2014) comenta que ocorre o aumento de comprimento das cadeias de silicatos com valores decrescentes da relação Ca / Si em pastas de cimento com nanossílica. Por conseguinte, isto também pode ser a razão para a formação de mais cadeias de silicato em pastas com nanossílica coloidal. Moon, et al. (2016) ao investigarem pastas de cimento com 1% e 3% de nanossílica, com 7 dias de cura, por meio da técnica de RMN ^{29}Si também observaram uma tendência de aumento do grau polimerização e do comprimento de cadeia de silicatos em amostras com nanossílica.

4.3.5.2 RMN ^{27}Al das pastas com metacaulim com e sem nanossílica coloidal

De acordo com BUSTOS (2014), embora ^{27}Al seja um núcleo quadrupolar e, assim, não só interage com campos magnéticos induzidos localmente, mas também com os campos elétricos ao redor, os deslocamentos químicos ^{27}Al claramente refletem o estado da coordenação de alumínio. A Figura 4.75 mostra os espectros de RMN ^{27}Al das pastas com metacaulim, individualmente e em conjunto com nanossílica coloidal.

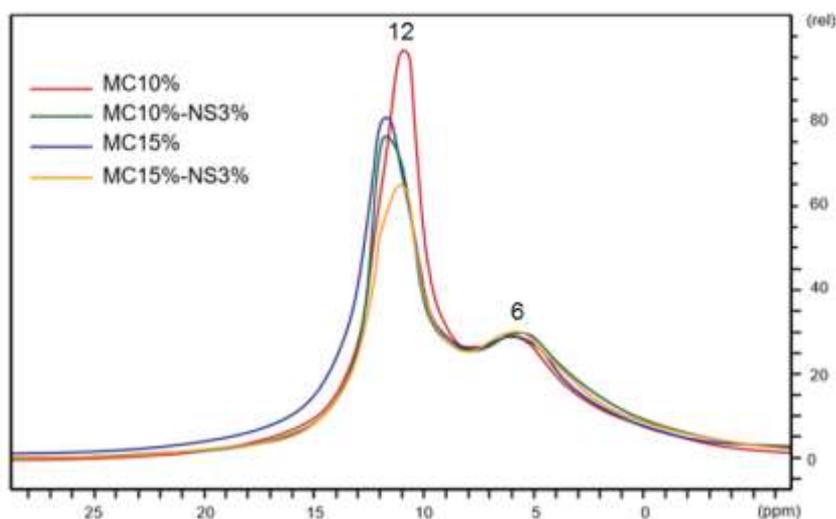


Figura 4. 75 - Espectros de RMN (^{27}Al) das pastas MC10%, MC10%-NS3%, MC15% e MC10%-NS3%.

Os espectros de RMN ^{27}Al apresentaram um largo de alta intensidade centrado em cerca de 12 ppm. Conforme ARBI et. al (2013) o pico de Al a 12 ppm é atribuída à etringita e o pico em cerca de 6 ppm é devido a presença de monossulfato e / ou aluminato tricálcio hidratado como resultado da hidratação do C_3A . A comparação entre os espectros das diferentes amostras (Figura 4.75) indica que a adição de nanossílica coloidal, bem como o aumento do teor de metacaulim de 10% para 15%, induz a uma importante redução da intensidade do pico a 12 ppm.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

Para investigar as modificações na relação C/S do C-S-H nas pastas sem e com a substituição do cimento CP I pela nanossílica coloidal, individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas, foram realizados ensaios de MEV com microanálise de raios-X na pasta com 100% de cimento CPI, na pasta com 3% de nanossílica coloidal, e nas pastas com 10% de sílica ativa ou metacaulim, utilizados individualmente ou com 3% de nanossílica coloidal, todas com 91 dias de hidratação. Os histogramas frequência x relação C/S das 6 pastas analisadas são mostrados no Apêndice deste trabalho. Os resultados de relação C/S média, desvio padrão e coeficiente de variação são apresentados na Tabela 4.33.

Tabela 4. 33 - Relação C/S média, desvio padrão e coeficiente de variação das pastas.

Pastas	Relação C/S média	Desvio padrão	Coeficiente de variação
Referência	2,5	0,36	0,14
NS3%	2,1	0,25	0,12
SA10%	1,7	0,08	0,05
SA10%-NS3%	1,6	0,07	0,04
MC10%	1,7	0,06	0,04
MC10%-NS3%	1,6	0,04	0,03

Observa-se que a pasta referência, com 100% de cimento CPI, foi a que apresentou o maior valor de relação C/S média (2,5) e um maior desvio padrão. Nestas pastas onde não ocorre a adição de sílica pela substituição do cimento CP I pela nanossílica ou adições minerais, a formação do C-S-H se dá somente pela hidratação do cimento CPI. Como a oferta de sílica é menor, conseqüentemente, ocorre a formação de C-S-H com maiores relações C/S. A Figura 4.76 ilustra uma microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da pasta de cimento com 100% de cimento CPI, indicando um dos pontos de determinação da microanálise de raios-X do C-S-H.

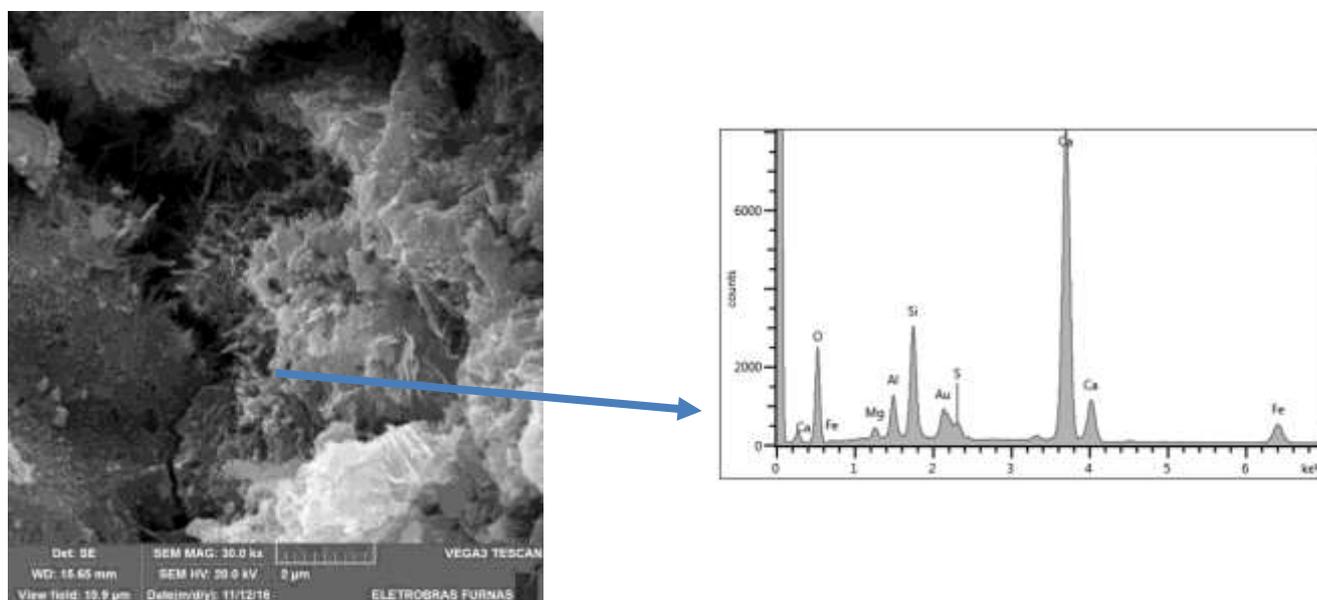


Figura 4. 76 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 100% de cimento CP I. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.

Já nas pastas com 3% de nanossílica coloidal, ocorre maior oferta de sílica reativa, diminuindo a relação C/S média para cerca de 2,1. A nanossílica apresenta elevado teor de sílica no estado amorfo com partículas em escala nanométrica, portanto, demonstra alta

reatividade. Rêgo (2004) também observou uma diminuição da relação C/S e do desvio padrão em relação às pastas com 100% de cimento CP I com a substituição do cimento por cinza de casca de arroz amorfa. A Figura 4.77 mostra a microanálise de raios-X do C-S-H na pasta com 3% de nanossílica coloidal.

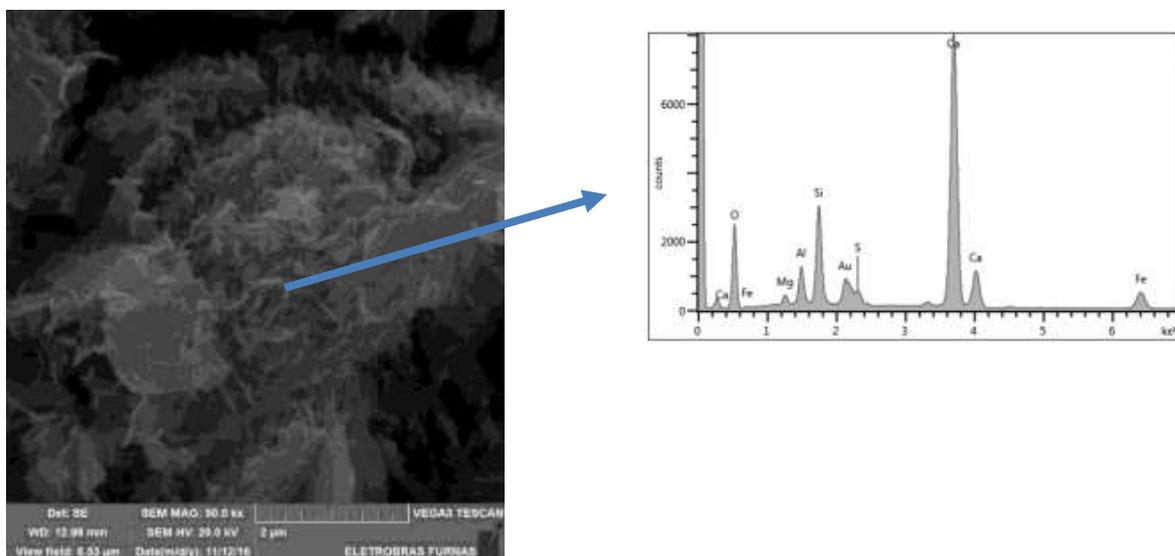


Figura 4. 77 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 3% de nanossílica coloidal. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.

Na pasta com 10% de sílica ativa observa-se a formação de C-S-H com relação C/S menor que a referência e menor que a pasta com 3% de nanossílica (1,7). Observa-se também a diminuição do desvio padrão. Esse comportamento é justificado pela maior oferta de sílica reativa para a formação de C-S-H a mistura com 100% de cimento CPI e a mistura com 3% de nanossílica. Durante as microanálises foi possível detectar a presença de aglomerados de sílica ativa não reagida (Figura 4.79) funcionando somente como filler em todas as pastas com sílica ativa. A Figura 4.78 mostra a microanálise de raios-X do C-S-H da pasta com 10% de sílica ativa.

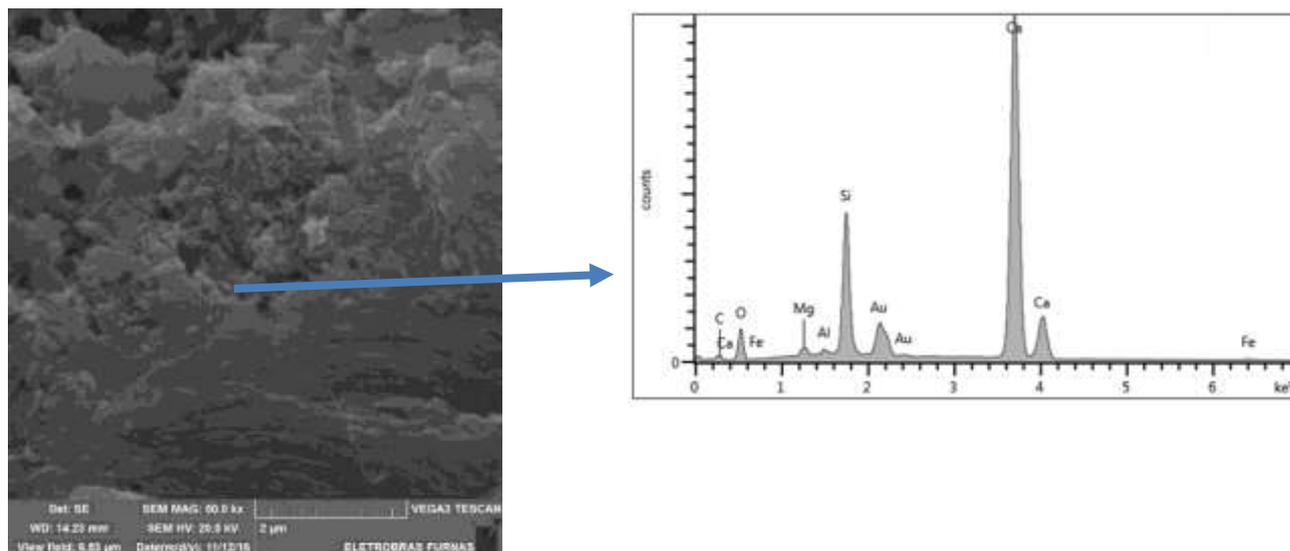


Figura 4. 78 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 10% de sílica ativa. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.

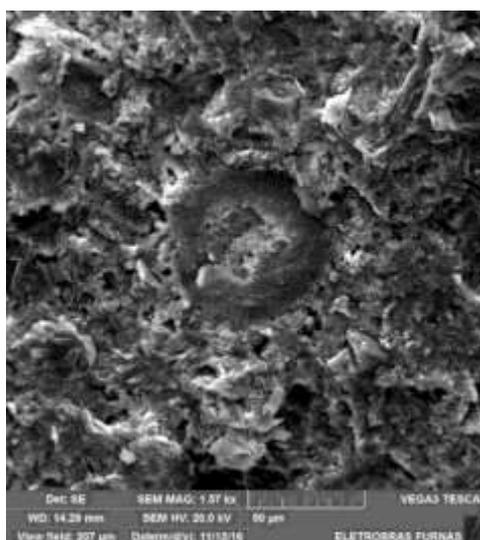


Figura 4. 79 - Aglomerado de sílica não reagida na pasta com 10% de sílica ativa.

Na pasta com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica observa-se a formação de C-S-H com relação C/S menor que a pasta com sílica ativa e sem nanossílica (1,6). Esse comportamento justifica-se pela maior oferta de sílica reativa para a formação de C-S-H proporcionado pela combinação entre a sílica ativa e a nanossílica. Garg et al. (2016) ao investigarem misturas ternárias contendo cimento Portland, sílica ativa e nanossílica verificaram que a relação Ca / Si diminui em amostras contendo sílica ativa e / ou nanossílica. Além disso, os autores comentam que amostras com nanossílica em conjunto com sílica ativa apresentam Ca / Si menor em relação às misturas com estes materiais

utilizados individualmente. Os autores atribuem esse comportamento ao maior conteúdo de C-S-H destas misturas, levando à densificação da matriz cimentícia. Singh et al. (2015) avaliaram a hidratação do C_3S puro e com incorporação de nanossílica. Os autores observaram, por meio da microscopia eletrônica de varredura com microanálise de raio X, que no estágio inicial da hidratação do C_3S a relação Ca / Si do C-S-H é muito alta e vai diminuindo ao longo da hidratação. Com a incorporação de nanossílica o C-S-H formado tem baixa relação Ca / Si em comparação com C_3S hidratado puro. A Figura 4.80 mostra a microanálise de raios-X do C-S-H da pasta com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal

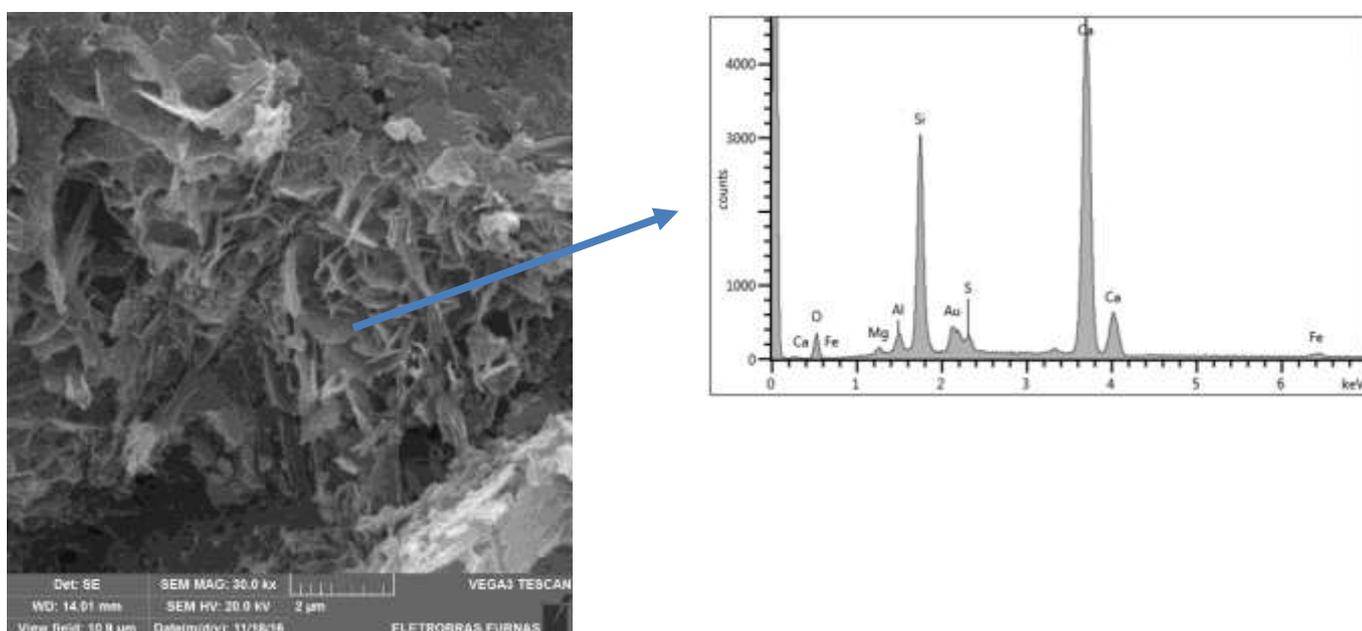


Figura 4. 80 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.

A pasta com 10% de metacaulim apresentou o mesmo valor de relação C/S do C-S-H que a pasta com 10% de sílica ativa (1,7). Embora a sílica ativa tenha mais SiO_2 que o metacaulim, como pode ser observado na análise química, a microestrutura da pasta com sílica ativa apresentou algumas regiões com aglomerados de partículas não reagidas (Figura 4.79), este fator mostra que parte da sílica ativa não reagiu por falta de dispersão durante a mistura, isto explica a o fato das pastas com metacaulim terem apresentado o mesmo valor de relação C/S que as pastas com sílica ativa. A Figura 4.81 mostra a microanálise de raios-X do C-S-H da pasta com 10% de metacaulim.

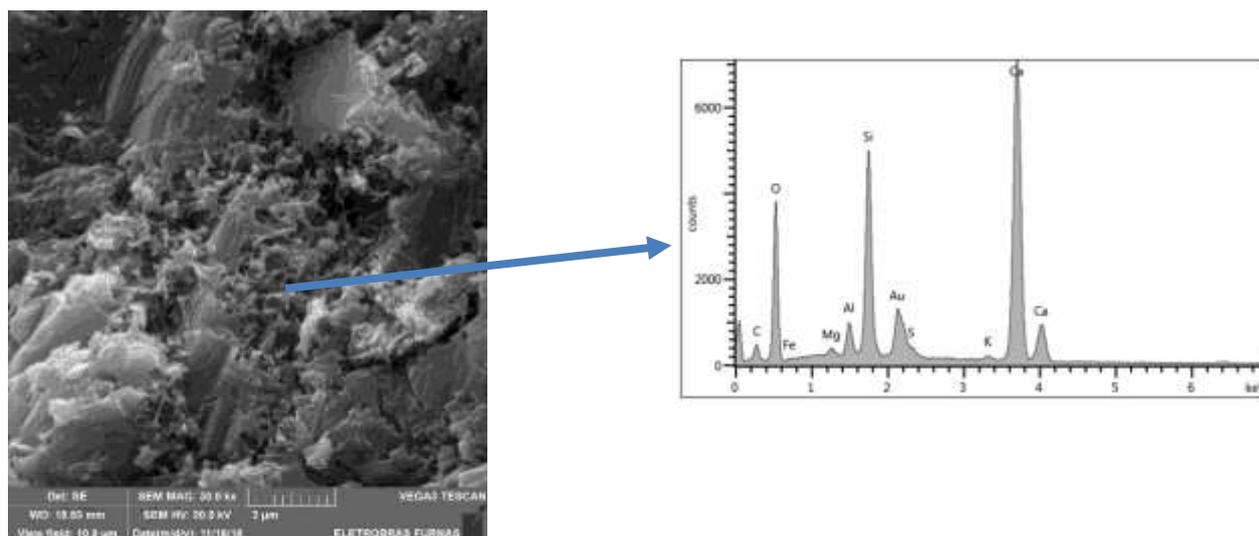


Figura 4. 81 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 10% de metacaulim. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.

Na pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica também observa-se a formação de C-S-H com relação C/S menor que a pasta com metacaulim e sem nanossílica (1,6). Esse comportamento, semelhante à pasta com sílica ativa e nanossílica, justifica-se pela maior oferta de sílica reativa para a formação de C-S-H proporcionado pela combinação entre o metacaulim e a nanossílica. A Figura 4.82 mostra a microanálise de raios-X do C-S-H da pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal.

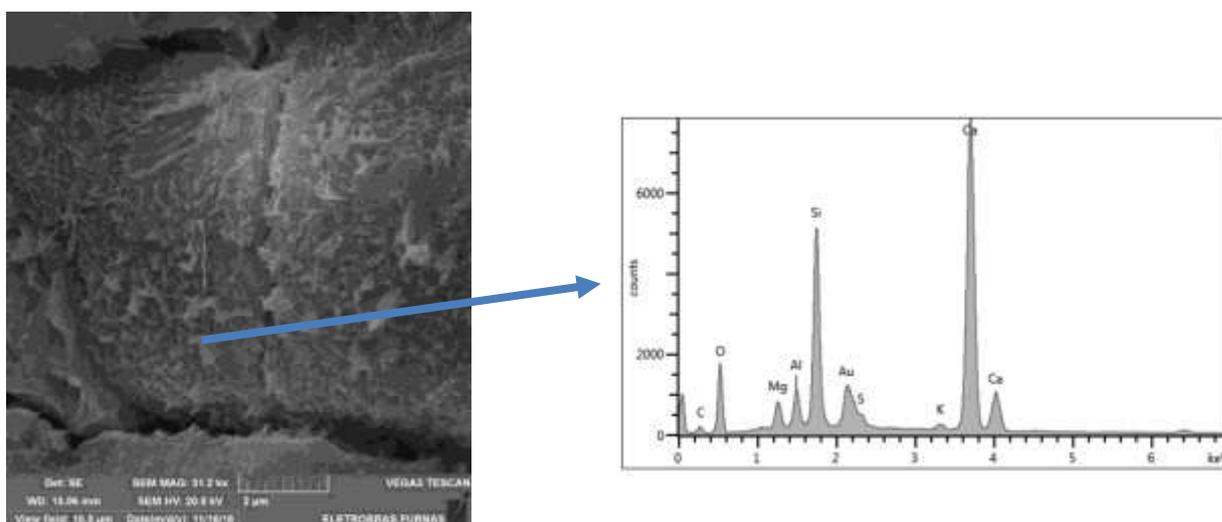


Figura 4. 82 - Microscopia eletrônica de varredura: pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.

Pelos histogramas frequência x relação C/S e pelos valores da relação C/S média, desvio padrão e coeficiente de variação do C-S-H nas pastas com 100% de cimento CP I e das pastas com 10% de sílica ativa ou metacaulim, utilizados individualmente ou com adição de 3% de nanossílica coloidal, aos 91 dias de hidratação, pode-se chegar à conclusão que os resultados da relação C/S das pastas analisadas justificam o comportamento das pastas apresentados pelos ensaios de DRX e TG-DTA. Como comentado anteriormente, as pastas com adição de sílica ativa ou metacaulim, em conjunto com a nanossílica coloidal, apresentaram maior consumo de Ca(OH)_2 em relação às pastas referência e as pastas com estas adições minerais altamente reativas e sem nanossílica coloidal. Dessa maneira o consumo de Ca(OH)_2 pelas adições minerais altamente reativas e pela nanossílica reduz a relação C/S do C-S-H formado com a reação pozolânica quando comparado à pasta com 100% de cimento CP I. A Figura 4.83 mostra poros contendo cristais de hidróxido de cálcio nas pastas referência e MC10%-NS3%, onde é possível perceber a menor quantidade de hidróxido de cálcio na pasta MC10%-NS3%.

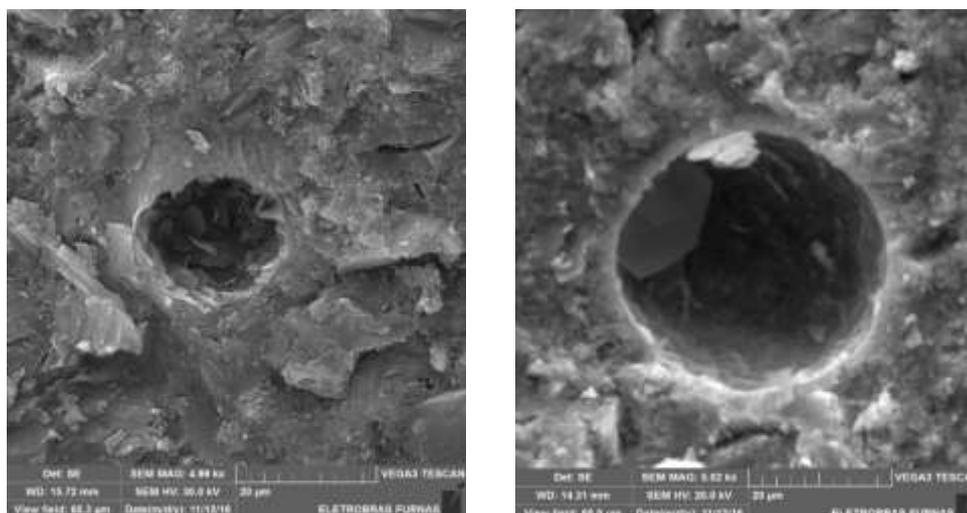


Figura 4. 83 - Microscopia eletrônica de varredura das pastas: a) Referência e b) MC10%-NS3%. É possível perceber a menor quantidade de hidróxido de cálcio na pasta MC10%-NS3%.

É importante ressaltar que apesar da sílica ativa conter maior teor de SiO_2 que o metacaulim, as pastas contendo metacaulim ou sílica ativa, individualmente ou com nanossílica coloidal, apresentaram os mesmos valores de relação C/S do C-S-H. Vale a pena chamar a atenção para o fato de que foram detectados aglomerados de sílica ativa não reagida (Figura 4.83) nas pastas com sílica ativa com ou sem nanossílica, além disto, como dito anteriormente, a reação pozolânica depende da disponibilidade de hidróxido de cálcio

para consumir a sílica amorfa contida nas pastas com adições minerais e nanossílica. Se não houver disponibilidade de hidróxido cálcio a sílica amorfa contida nas adições minerais não será consumida pela reação pozolânica.

Foi realizada também a análise da relação Al/Si do C-S-H nas pastas sem e com a substituição do cimento CP I pela nanossílica coloidal, individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas. Os histogramas frequência x relação Al/Si das 6 pastas analisadas são mostrados no Apêndice deste trabalho. Os resultados de relação C/S média, desvio padrão e coeficiente de variação são apresentados na Tabela 4.34.

Tabela 4. 34 - Relação Al/Si média, desvio padrão e coeficiente de variação das pastas.

Pastas	Relação Al/Si média	Desvio padrão	Coeficiente de variação
Referência	0,24	0,03	0,13
NS3%	0,18	0,02	0,11
SA10%	0,12	0,03	0,25
SA10%-NS3%	0,12	0,04	0,33
MC10%	0,25	0,02	0,08
MC10%-NS3%	0,23	0,02	0,09

Observa-se na Figura 4.84 que a pasta referência, com 100% de cimento CPI, foi a que apresentou o segundo maior valor de relação Al/Si média (0,24). Na pasta com 3% de nanossílica coloidal, ocorre maior oferta de sílica amorfa e menor oferta de alumínio, em função da substituição de cimento Portland por nanossílica, diminuindo a relação Al/Si média para cerca de 0,18. Nas pastas com 10% de sílica ativa, com e sem nanossílica, observa-se a diminuição da relação Al/Si média em relação à pasta referência e em relação à pasta com 3% de nanossílica. A relação Al/Si média destas pastas, que apresentaram o menor valor entre as pastas (0,12), justifica-se pela maior oferta de sílica em relação às outras pastas. A pasta com 10% de metacaulim apresentou o maior valor de relação Al/Si média do C-S-H (0,25). Isto justifica-se pelo fato do metacaulim ter uma elevada concentração de Alumínio, resultando em uma maior incorporação de Al no C-S-H, em relação às outras pastas. Na pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica observa-se a formação de C-S-H com relação Al/Si média levemente menor que a pasta com metacaulim e sem

nanossílica (0,23), porém é importante destacar o desvio padrão (0,2) obtido com os resultados de relação Al/Si do C-S-H destas pastas.

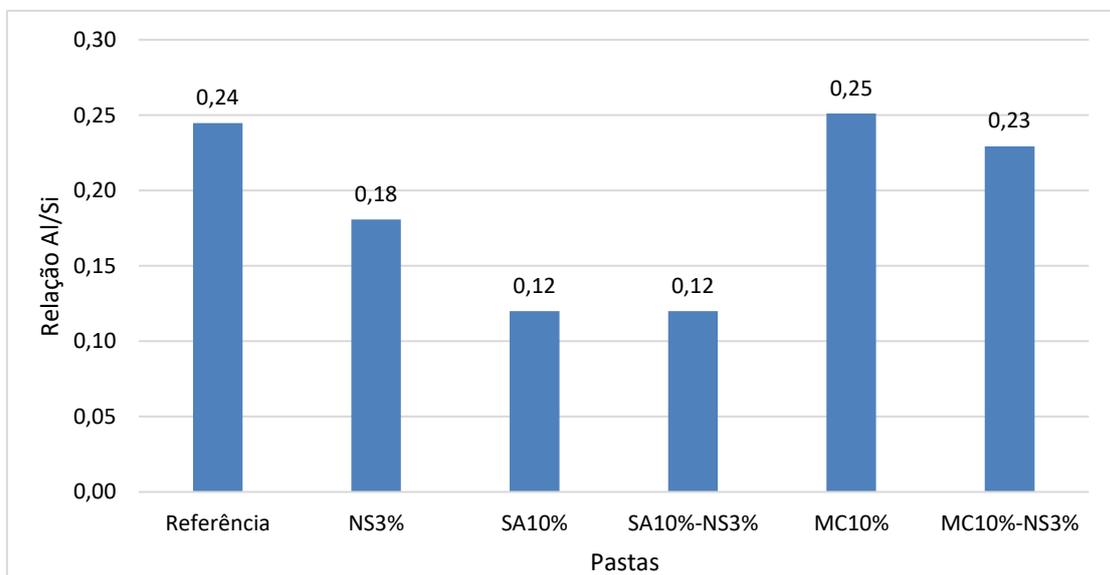


Figura 4. 84 - Relação Al/Si média das pastas.

Foi realizada também a análise da relação Al/Ca do C-S-H nas pastas sem e com a substituição do cimento CP I pela nanossílica coloidal, individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas. Os histogramas frequência x relação Al/Ca das 6 pastas analisadas são mostrados no Apêndice deste trabalho. Os resultados de relação Al/Ca média, desvio padrão e coeficiente de variação são apresentados na Tabela 4.35.

Tabela 4. 35 - Relação Al/Ca média, desvio padrão e coeficiente de variação das pastas.

Pastas	Relação Al/Ca média	Desvio padrão	Coeficiente de variação
Referência	0,10	0,03	0,30
NS3%	0,09	0,03	0,33
SA10%	0,07	0,02	0,29
SA10%-NS3%	0,08	0,03	0,38
MC10%	0,16	0,02	0,13
MC10%-NS3%	0,14	0,02	0,14

Observa-se na Figura 4.85 que pasta com 3% de nanossílica coloidal apresenta uma leve diminuição da relação Al/Ca média em relação à pasta referência (de 0,10 para 0,09). A pasta com 10% de sílica ativa também apresenta uma leve redução da relação Al/Ca média em relação à pasta com 3% de nanossílica (de 0,09 para 0,07). Este comportamento pode ser justificado pelo fato da substituição de cimento Portland por estas adições reduzir a concentração de alumínio no C-S-H destas pastas, porém destacam-se os elevados valores de desvio padrão destas pastas, mostrando elevada variabilidade entre os resultados. A pasta com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica apresentou um leve aumento da relação Al/Ca média em relação à pasta com 10% de sílica ativa e sem nanossílica (de 0,07 para 0,09), entretanto também é importante destacar a elevada variabilidade destes resultados, mostrada pelo desvio padrão. As pastas com 10% de metacaulim, com e sem nanossílica, apresentaram os maiores valores de relação Al/Ca média entre as pastas estudadas, sendo que, a pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica apresentou uma leve redução da relação Al/Ca média em relação à pasta com metacaulim e sem nanossílica. Este comportamento, assim como a relação Al/Si, reflete a elevada concentração de alumínio do metacaulim em relação à demais adições.

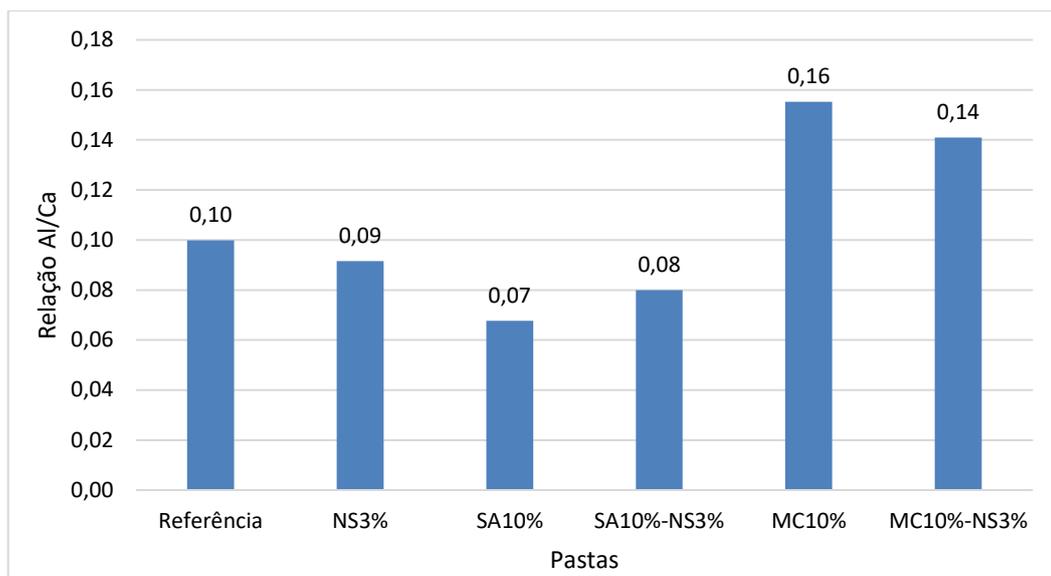


Figura 4. 85 - Relação Al/Ca média das pastas.

3.3.7 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizados com o intuito de caracterizar a porosidade e avaliar a distribuição do tamanho dos poros nas pastas. Os resultados dos ensaios de intrusão de mercúrio são apresentados de duas formas:

- Volume de mercúrio incremental *versus* diâmetro dos poros: indica, por meio do volume de mercúrio intrudido, a quantidade de poros de um determinado diâmetro;
- Volume de mercúrio cumulativo *versus* diâmetro dos poros: mostra a quantidade total de mercúrio intrudido, por unidade de massa da amostra, a um determinado nível de pressão atingida durante o ensaio, representando a porosidade do material até o diâmetro de poro correspondente.

Outro parâmetro importante a ser considerado na porosimetria por intrusão de mercúrio é o diâmetro característico, definido neste trabalho como o tamanho de poros onde se tem o valor máximo de volume intrudido, sendo este valor retirado dos resultados de volume incremental; o diâmetro crítico, definido como a menor dimensão de poro acima da qual se estabelece uma trajetória de poros conectados de uma extremidade a outra da amostra; o diâmetro médio e o volume total de poros. Procurando uma melhor interpretação

dos resultados, realizou-se o agrupamento dos valores de mercúrio intrudido (volume de Hg por unidade de massa de pasta - ml/g) em duas faixas de diâmetro de poros (poros capilares e poros de gel), de acordo com Hoppe Filho (2008). Na Tabela 4.36 é apresentada a descrição de cada tipo de poro, assim como as propriedades dos materiais cimentícios afetadas.

Tabela 4. 36 - Classificação do diâmetro médio dos poros em pastas de cimento hidratadas (HOPPE FILHO, 2008).

Designação	Diâmetro	Descrição	Função da água	Propriedades da pasta afetadas
Poros Capilares	10 μ m – 50 nm	Capilares grandes (macroporos)	Comporta como água de enchimento	Resistência mecânica Permeabilidade
	50 nm ~ 10 nm	Capilares médios (mesoporos)	Gera moderadas forças de tensão superficial	Resistência mecânica Permeabilidade Retração em umidades elevadas
Poros de Gel	10 nm – 2,5 nm	Capilares pequenos (gel)	Gera fortes forças de tensão superficial	Retração em umidade relativa de 50%
	2,5 nm ~ 0,5 nm	Microporos	Forte adsorção de água sem formação de meniscos	Retração Fluência
	< 0,5 nm	Microporos interlamelares	Água ligada por pontes de hidrogênio	Retração Fluência

Segundo a classificação apresentada na Tabela 4.36, a primeira faixa de classificação da estrutura de poros é chamada de poros capilares, composta pelos poros com diâmetro entre 10 μ m e 10nm. Os macroporos compreendem valores entre 10 μ m e 50 nm, já os mesoporos possuem dimensões médias entre 10 nm e 50 nm. Por fim, os poros de gel têm diâmetros menores que 10 nm.

A seguir (Tabela 4.37) são apresentados os resultados obtidos para as pastas com a realização da porosimetria por intrusão de mercúrio aos 91 dias de hidratação. O diâmetro crítico foi calculado pelo método gráfico das tangentes. O diâmetro médio foi associado com um volume de intrusão de mercúrio correspondente ao 50% do valor total intrudido.

Tabela 4. 37 - Resultados obtidos com a porosimetria por intrusão de mercúrio nas pastas com 91 dias de hidratação.

Pastas	Diâmetro característico (µm)	Diâmetro efetivo (µm)	Diâmetro médio (µm)	Diâmetro crítico (µm)	Volume total intrudido (ml/g)	Porosidade total (%)	Redução do diâmetro médio (%)
REFERÊNCIA	0,0936	0,1158	0,0786	122,0	0,1032	19,29	—
NS3%	0,0759	0,0936	0,0644	101,0	0,0979	17,41	18,1
SA10%	0,076	0,4247	0,0717	102,0	0,1186	19,39	8,8
SA10% - NS3%	0,0612	0,1467	0,0533	80,0	0,1050	17,50	32,2
MC10%	0,049	0,0760	0,0357	66,0	0,0943	16,48	54,6
MC10% - NS3%	0,0319	0,0700	0,0349	64,0	0,0859	15,06	55,6
MC15%	0,0612	0,1467	0,0483	97,0	0,1145	19,47	38,5
MC15% - NS3%	0,0319	0,0490	0,0267	52,0	0,0936	16,13	66,0
CCA10%	0,0934	0,2223	0,0766	112,0	0,1117	19,36	2,5
CCA10% - NS3%	0,0612	0,0937	0,0538	92,0	0,1055	19,30	31,6

A figura 4.86 mostra as curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas Referência, NS3%, SA10% e SA10%-NS3% com 91 dias de hidratação. A linha tracejada preta indica os diâmetros de poro de 10nm e 50 nm, que delimitam os poros de gel, mesoporos e os macroporos, respectivamente, segundo Hoppe Filho (2008).

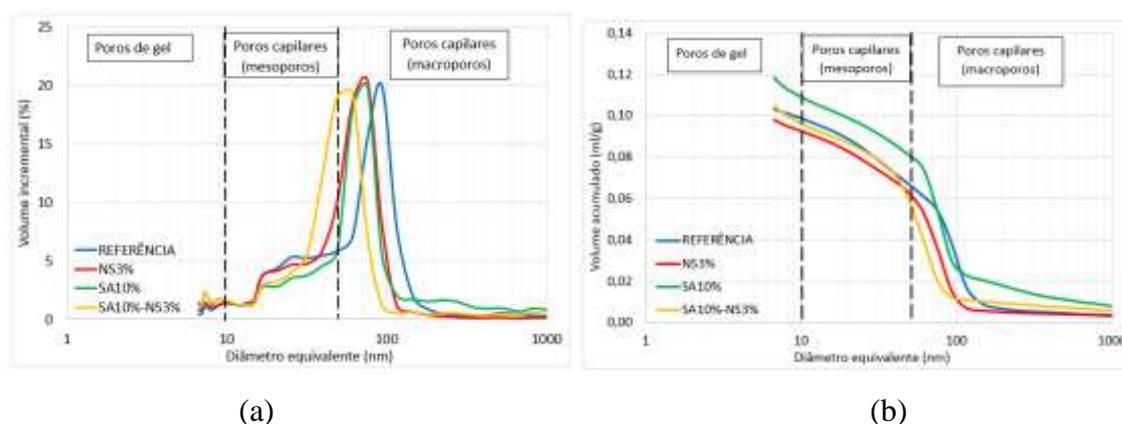


Figura 4. 86 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, NS3%, SA10% e SA10%-NS3%.

Observa-se na Tabela 4.37, analisando o volume de mercúrio intrudido e a porosidade total, que as pastas NS3% e SA10%-NS3% apresentaram menor porosidade que a mistura referência aos 91 dias de hidratação. Embora a mistura SA10% tenha apresentado maior porosidade que a referência, apresentou o refinamento dos poros proporcionado pela adição de 10% de sílica ativa, o que pode ser observado por meio do diâmetro característico e o diâmetro médio de poros. Entre as misturas apresentadas na Figura 4.86 a NS3% foi a

que apresentou menor volume total de poros e a mistura SA10%-NS3% é a que apresentou o maior refinamento da malha porosa em relação à mistura de referência, com redução da quantidade de macroporos acessíveis ao mercúrio. O refinamento da estrutura porosa desta pasta justifica o elevado valor de índice de desempenho, conforme mostrado no item 4.3.1.

Fernández et al. (2013), ao utilizarem a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio para avaliar a influência da nanossílica e um superplastificante a base de policarboxilato em argamassas observaram que a nanossílica proporcionou a diminuição dos diâmetros dos poros em relação à argamassa referência. Além disto, observa-se que ao aumentar o teor de nanossílica de 3% para 6%, em substituição ao cimento Portland, os diâmetros dos poros também diminuíram. Nunes et al. (2016) ao estudarem argamassas com 1,5% de nanossílica observaram que a porosidade nas amostras com nanossílica foi sensivelmente reduzida e a resistência mecânica aumentada. Os autores atribuem esse comportamento à atividade pozolânica da nanossílica que, mesmo em pequenas quantidades, exerce influências significativas na microestrutura dos materiais de base cimentícia. Puentes et al. (2015) observaram, por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio, que a adição de 1% de nanossílica reduziu a porosidade total de amostras de pasta de cimento em cerca de 40%, enquanto a adição de 10% de sílica ativa não alterou de forma significativa a porosidade das pastas. Além disto os autores comentam que a permeabilidade ao vapor de água também foi reduzida com a adição de nanossílica em relação à mistura de referência aos 28 dias de hidratação.

A figura 4.87 mostra as curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas Referência, NS3%, MC10% e MC10%-NS3% com 91 dias de hidratação.

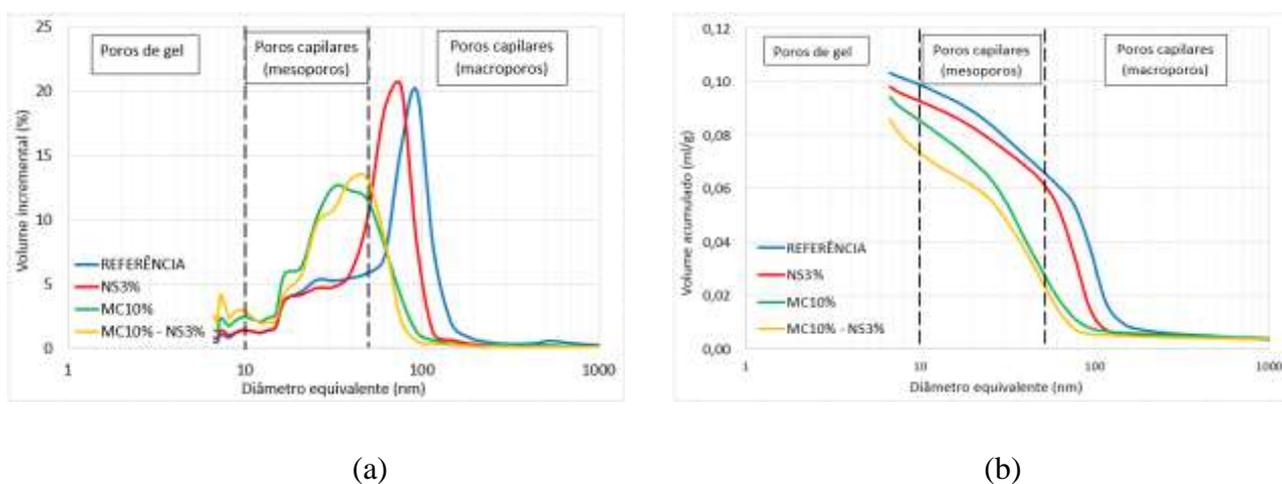


Figura 4. 87 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, NS3%, MC10% e MC10%-NS3%.

Analisando as misturas apresentadas na Figura 4.87, observa-se que a adição de 10% de metacaulim e nanossílica coloidal, individualmente e em conjunto, proporcionaram a redução da porosidade total e o refinamento da malha porosa destas pastas aos 91 dias de hidratação. Entre as misturas apresentadas na Figura 4.87 a MC10%-NS3% foi a que apresentou menor volume total de poros e o maior refinamento da malha porosa em relação à mistura de referência. O refinamento dos poros nestas misturas também ficou evidenciado pelas medidas de diâmetro crítico dos poros, já que estas atingiram os menores valores, como apresentado na Tabela 4.37. O refinamento da estrutura porosa bem, como a redução do volume total de poros também fez com que esta pasta apresentasse elevados valores de índice de desempenho como foi constatado no item 4.3.1.

A figura 4.88 mostra as curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas Referência, NS3%, MC15% e MC15%-NS3% com 91 dias de hidratação.

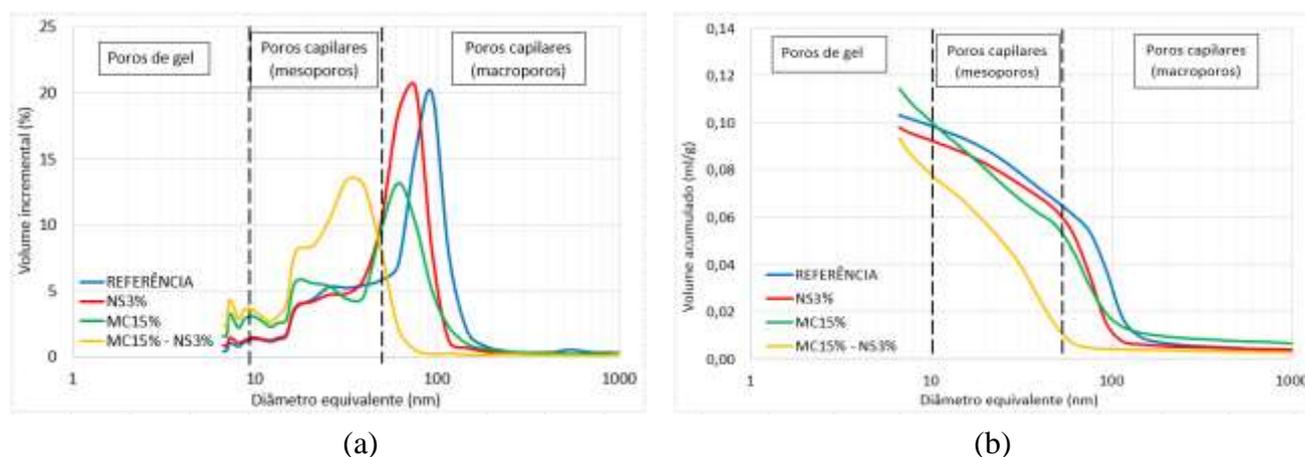


Figura 4. 88 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, NS3%, MC15% e MC15%-NS3%.

Entre as misturas apresentadas na Tabela 4.37, observa-se que as pastas NS3% e MC15%-NS3% apresentaram porosidade total menor que a mistura referência aos 91 dias de hidratação. Embora a mistura MC15% tenha apresentado volume de poros maior que a referência, esta também apresentou o refinamento dos poros proporcionado pela adição de 15% de metacaulim, o que pode ser observado por meio do diâmetro crítico e o diâmetro médio de poros. Entre as misturas apresentadas na Figura 4.88 a MC15%-NS3% foi a que apresentou menor volume total de poros bem como o maior refinamento da malha porosa em relação à mistura de referência. Ressalta-se que esta foi a mistura que apresentou o maior índice de desempenho aos 91 dias de hidratação, conforme mostrado no item 3.8.1.

A figura 4.89 mostra as curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas Referência, NS3%, CCA10% e CCA10%-NS3% com 91 dias de hidratação.

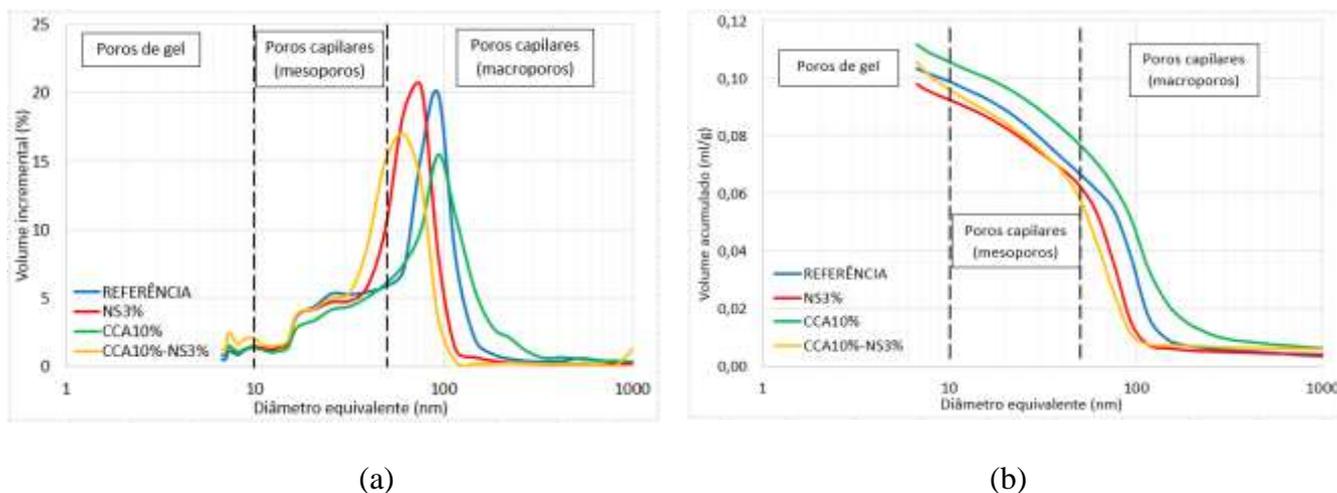


Figura 4. 89 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, NS3%, CCA10% e CCA10%-NS3%.

Entre as misturas apresentadas na Figura 4.89, observa-se que a adição de 10% de cinza de casca de arroz não diminuiu a porosidade total, pois as misturas CCA10% e CCA10%-NS3% apresentaram um volume total de poros e uma porosidade total maior que a mistura referência. Entretanto, estas misturas apresentam o refinamento dos poros evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos observada no programa da Figura 4.89a (volume incremental) e pela diminuição do diâmetro dos poros. Observa-se na mistura CCA10%-NS3% a diminuição da porosidade total, bem como o refinamento dos poros em relação à mistura com 10% de CCA e sem nanossílica, proporcionado pela ação conjunta da cinza de casca de arroz e da nanossílica coloidal.

A figura 4.90 mostra as curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas Referência, SA10%, MC10%, MC15% e CCA10% com 91 dias de hidratação.

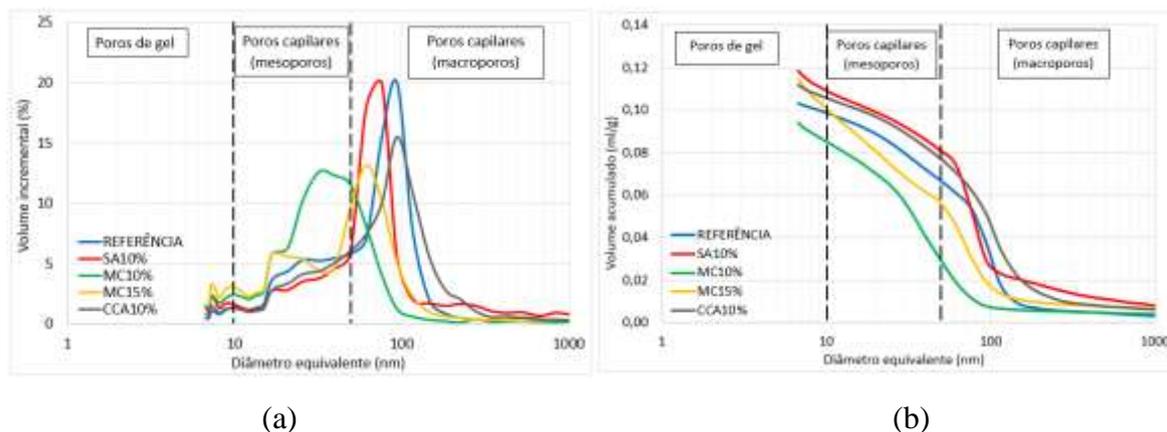


Figura 4. 90 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, SA10%, MC10%, MC15% e CCA10%.

Analisando as curvas de porosimetria das misturas com as adições minerais altamente reativas estudadas, sem a incorporação da nanossílica coloidal (Figura 4.90) observa-se que a única mistura que apresentou porosidade total menor que a referência foi a mistura com 10% de metacaulim. Entretanto, todas as misturas com as adições minerais altamente reativas apresentaram o refinamento da malha porosa, evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos observada no programa da Figura 4.90a (volume incremental) e pela diminuição do diâmetro dos poros. Entre as misturas apresentadas na Figura 4.90a MC10% foi a que apresentou a menor porosidade total e o maior refinamento da malha porosa em relação à mistura referência. É importante ressaltar que, de acordo com a análise estatística dos resultados de resistência à compressão das pastas (item 4.3.8.1), as misturas contendo as adições minerais altamente reativas não apresentaram diferenças significativas entre si em relação às médias dos resultados de resistência, porém apresentaram diferenças significativas em relação à resistência à compressão da mistura referência aos 91 dias.

A figura 4.91 mostra as curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas Referência, NS3%, SA10%-NS3%, MC10%-NS3%, MC15%-NS3% e CCA10%-NS3% com 91 dias de hidratação.

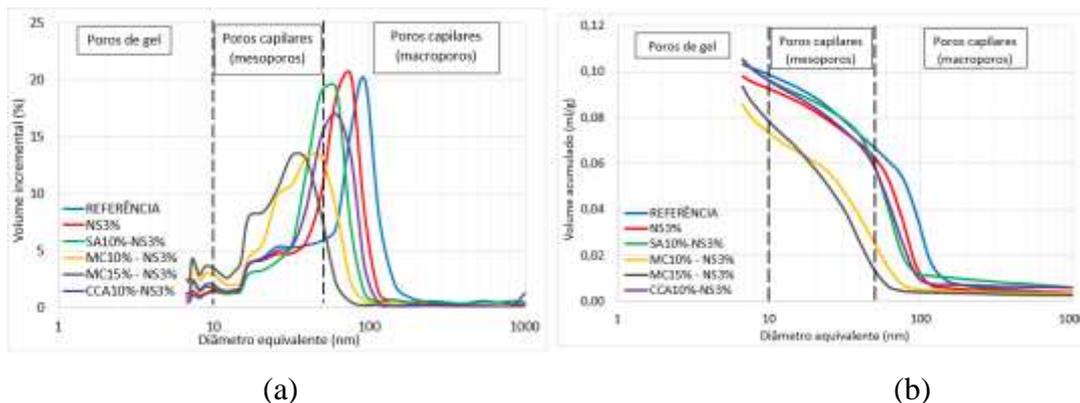


Figura 4.91 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (a) volume incremental; (b) volume cumulativo das pastas Referência, NS3%, SA10%-NS3%, MC10%-NS3%, MC15%-NS3% e CCA10%-NS3%.

Analisando as curvas de porosimetria das misturas contidas na Figura 4.91, observa-se que as misturas com metacaulim e nanossílica proporcionaram a redução da porosidade total em relação a mistura referência e em relação a mistura NS3%, somente com incorporação de nanossílica. As misturas com incorporação sílica ativa e nanossílica e com incorporação de cinza de casca de arroz e nanossílica apresentaram um volume total de poros maior que a mistura NS3%. Entretanto todas as misturas com incorporação de nanossílica em conjunto com adições minerais altamente reativas proporcionaram o refinamento da malha porosa em relação à mistura NS3%, com incorporação de nanossílica individualmente, e em relação à mistura de referência. Entre as misturas apresentadas na Figura 4.91a MC10%-NS3% foi a que apresentou a menor porosidade total e a mistura MC15%-NS3% foi a que apresentou o maior refinamento dos poros. Ressalta-se que esta última foi a que apresentou o maior índice de desempenho aos 91 dias, enquadrando-se no grupo de maior resistência de acordo com a análise estatística das pastas (item 4.3.8.1). Ainda de acordo com a análise estatística dos resultados de resistência das pastas, as misturas MC10%-NS3% e SA10%-NS3% enquadraram-se no segundo grupo de maior resistência e as misturas CCA10%-NS3% e NS3% no terceiro grupo de maior resistência. Entre estas misturas ressalta-se que a resistência à compressão, bem como o índice de desempenho, aumentaram com o refinamento da malha porosa.

A porosimetria por intrusão de mercúrio mostrou-se eficiente para avaliar a estrutura porosa das pastas de cimento. De forma geral, observa-se que as pastas contendo nanossílica coloidal, individualmente ou em conjunto com adições minerais altamente reativas, apresentam um comportamento diferenciado em relação à microestrutura porosa das pastas de cimento. As misturas ternárias, contendo nanossílica e alguma das adições minerais

altamente reativas estudadas, apresentam menor porosidade total e maior refinamento de poros em relação às misturas com nanossílica ou alguma destas adições, utilizadas individualmente. Destacam-se as misturas contendo metacaulim e nanossílica coloidal que apresentaram a menor porosidade total e o maior refinamento de poros entre as misturas estudadas, isto pode ser um indicativo de melhor interação entre a nanossílica e o metacaulim em misturas cimentíceas, comparado as demais misturas ternárias estudadas. Nota-se o refinamento dos poros em todas as misturas estudadas, evidenciado pela redução da intensidade dos picos nos difratogramas (volume incremental) e pela diminuição dos diâmetros de poros. Mesmo nas misturas que apresentaram o aumento da porosidade total, observou-se um refinamento ou densificação da estrutura porosa.

4.3.8 Índice de desempenho das pastas

Os resultados de resistência à compressão aos 3, 7, 28 e 91 dias, para todas as pastas produzidas nessa pesquisa, bem como o índice de desempenho, podem ser observados na Tabela 4.38. É possível observar que todas as misturas que tiveram adição de nanossílica coloidal apresentaram resistência à compressão maior que a mistura referência aos 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação, mostrando que a adição de nanossílica, mesmo em pequenas quantidades, proporcionou o aumento da resistência à compressão das misturas. Segundo TOBON et al. (2012) a nanossílica torna-se muito importante entre o primeiro e sétimo dia de cura, produzindo um forte aumento na taxa de hidratação e na quantidade de fases hidratadas.

Tabela 4. 38 - Resistência à compressão e Índice de desempenho das pastas aos 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação, com relação água / aglomerante 0,35.

PASTAS	3dias				7dias				28dias				91dias			
	CP1	CP2	MÉDIA	ID	CP1	CP2	MÉDIA	ID	CP1	CP2	MÉDIA	ID	CP1	CP2	MÉDIA	ID
REFERÊNCIA	51,8	52,3	52,1	100,0	59,4	58,0	58,7	100,0	78,2	76,4	77,3	100,0	79,0	80,0	79,5	100,0
NS3%	74,8	72,6	73,7	141,6	79,2	79,5	79,4	135,2	100,1	87,8	94,0	121,5	98,0	96,0	97,0	122,0
SA 10%	52,1	49,6	50,9	97,7	65,2	65,0	65,1	110,9	83,7	83,7	83,7	108,3	85,0	82,1	83,6	105,1
SA10%/NS3%	63,7	63,7	63,7	122,4	86,0	82,5	84,3	143,5	98,8	98,8	98,8	127,8	105,0	104,5	104,8	131,8
MC 10%	54,8	56,2	55,5	106,6	62,0	59,4	60,7	103,4	83,5	87,2	85,4	110,4	86,0	87,7	86,9	109,2
MC 10%/NS3%	68,5	63,8	66,2	127,1	77,5	75,0	76,3	129,9	102,9	104,2	103,6	134,0	103,0	103,5	103,3	129,9
MC 15%	45,7	47,8	46,8	89,8	67,0	70,6	68,8	117,2	79,0	87,6	83,3	107,8	86,7	87,7	87,2	109,7
MC 15%/NS3%	59,2	59,7	59,5	114,2	93,4	89,6	91,5	155,9	103,1	105,5	104,3	134,9	112,6	115,9	114,3	143,7
CCA 10%	59,4	50,0	54,7	105,1	62,4	63,0	62,7	106,8	79,0	80,4	79,7	103,1	88,5	90,8	89,7	112,8
CCA10%/NS3%	65,0	56,7	60,9	116,9	85,9	73,2	79,6	135,5	100,3	100,3	100,3	129,8	98,5	100,4	99,5	125,1

A Figura 4.92 mostra que com 3 dias de hidratação a mistura com 10% de sílica ativa e a mistura com 15% de metacaulim apresentaram índice de desempenho menor que 100 com, e as misturas com 10% de metacaulim e 10% de cinza de casca de arroz apresentaram índice de desempenho pouco acima de 100. Pode ser observado também que a adição de nanossílica coloidal em conjunto com as adições minerais altamente reativas proporcionou um aumento do Índice de desempenho, em comparação com as amostras com as adições minerais e sem nanossílica. Observa-se também que as misturas com nanossílica em conjunto com as adições minerais altamente reativas apresentaram menor índice de desempenho em comparação com o índice de desempenho aos 7, 28 e 91 dias. Isto explica-se pelo fato da reação pozolânica depender, além da reatividade das adições minerais, da formação de hidróxido de cálcio advindo da reação de hidratação do cimento e, com isto, nas primeiras idades é possível que não haja hidróxido de cálcio suficiente para o desenvolvimento da reação pozolânica devido aos elevados teores de substituição utilizados nas misturas com adições minerais e nanossílica. Por outro lado, a mistura com 3% de nanossílica, sem adição mineral altamente reativa, apresentou o maior índice de desempenho com 3 dia de hidratação ($I=141,6$), mostrando que a reação pozolânica proporcionada pela nanossílica ocorre de forma mais rápida, em comparação com outras adições minerais altamente reativas.

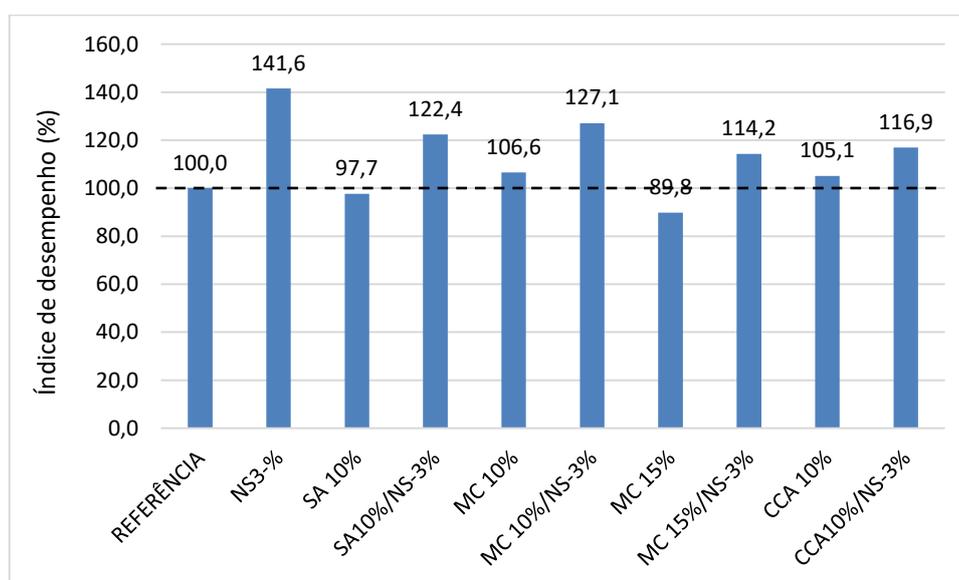


Figura 4. 92 - Índice de desempenho das pastas com 3 dias de hidratação.

Como mostra a Figura 4.93, aos 7 dias todas as misturas com nanossílica coloidal e/ou adições minerais altamente reativas apresentaram índice de desempenho maior que 100. Observa-se também que, a utilização de 3% de nanossílica em conjunto com as adições minerais altamente reativas proporcionou o aumento do índice de desempenho destas misturas, em comparação com o índice de desempenho das misturas com adição mineral, sem nanossílica. A mistura com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 7 dias ($I=155,9$).

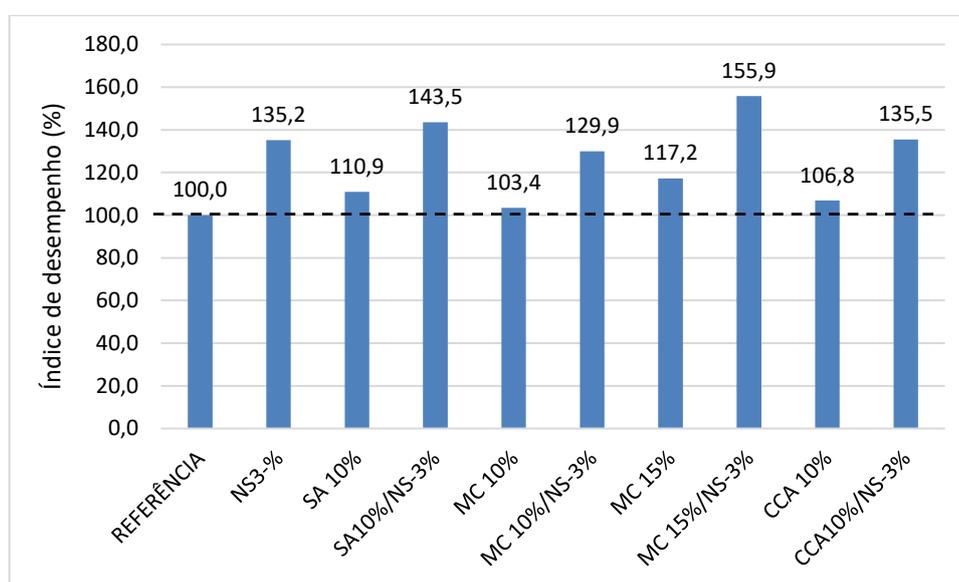


Figura 4. 93 - Índice de desempenho das pastas com 7 dias de hidratação.

Observa-se na Figura 4.94 que aos 28 dias todas as misturas estudadas também apresentaram índice de desempenho maior que 100, sendo que, a utilização da nanossílica proporcionou um aumento do índice de desempenho das argamassas, em relação às misturas com cada uma das adições minerais altamente reativas e sem nanossílica. A mistura com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 28 dias ($I=134,9$).

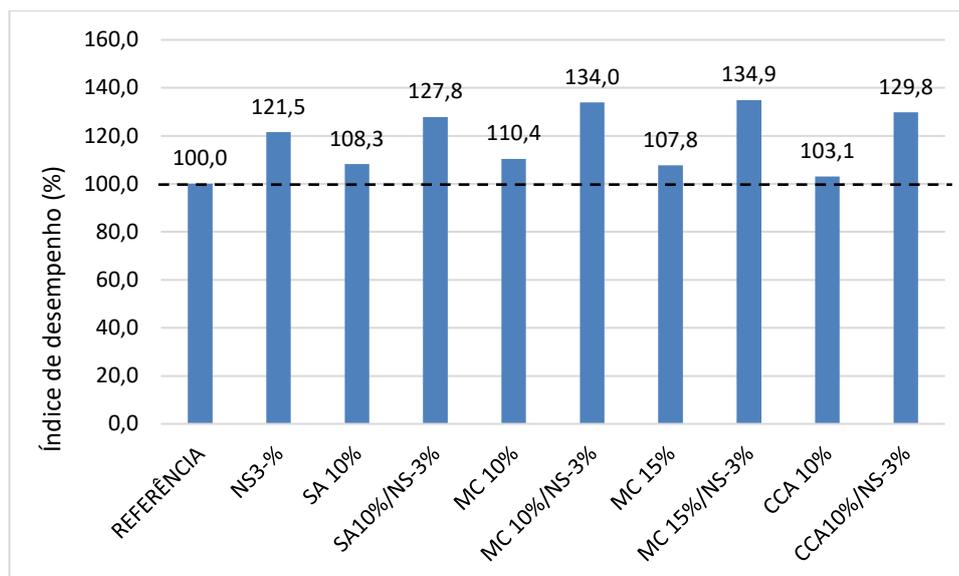


Figura 4. 94 - Índice de desempenho das pastas com 28 dias de hidratação.

Gesoglu et al. (2016) comentam que concretos com 1% de nanossílica apresentaram um comportamento quase igual a concretos com 10% de sílica ativa em relação à resistência à compressão com 90 dias de hidratação. Por outro lado, com 2% de nanossílica os resultados de resistência resultados foram ainda maiores em relação à mistura de referência. Os autores observaram ainda que a combinação entre nanossílica e sílica ativa tem um melhor desempenho nas características do concreto em comparação à incorporação desses materiais individualmente. Li et al. (2015), também constataram o aumento da resistência à compressão em misturas com 1% e 3% de nanossílica, em conjunto com 20% de sílica ativa, aos 28 dias de cura, sendo que, neste caso o teor de 3% apresentou maior eficiência. Amin e El-Hassan (2015) constataram que a nanossílica aumentou a resistência à compressão do concreto de alta resistência, aos 90 dias de hidratação cerca de 21% em relação à mistura de referência e a quantidade ideal de nanossílica é de 3% em massa em relação à quantidade de cimento. Os autores também comentam que o desempenho da nanossílica foi melhor, em relação à resistência à compressão, comparada a uma mistura com 15% de sílica ativa.

A Figura 4.95 mostra que aos 91 dias todas as misturas com nanossílica coloidal e/ou adições minerais altamente reativas apresentaram índice de desempenho maior que 100. De forma idêntica às idades anteriores, observa-se que a utilização de 3% de nanossílica em conjunto com as adições minerais altamente reativas proporcionou o aumento do índice de desempenho destas misturas, em comparação com o índice de desempenho das misturas com

adição mineral, sem nanossílica. A mistura com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 91 dias ($I=143,7$).

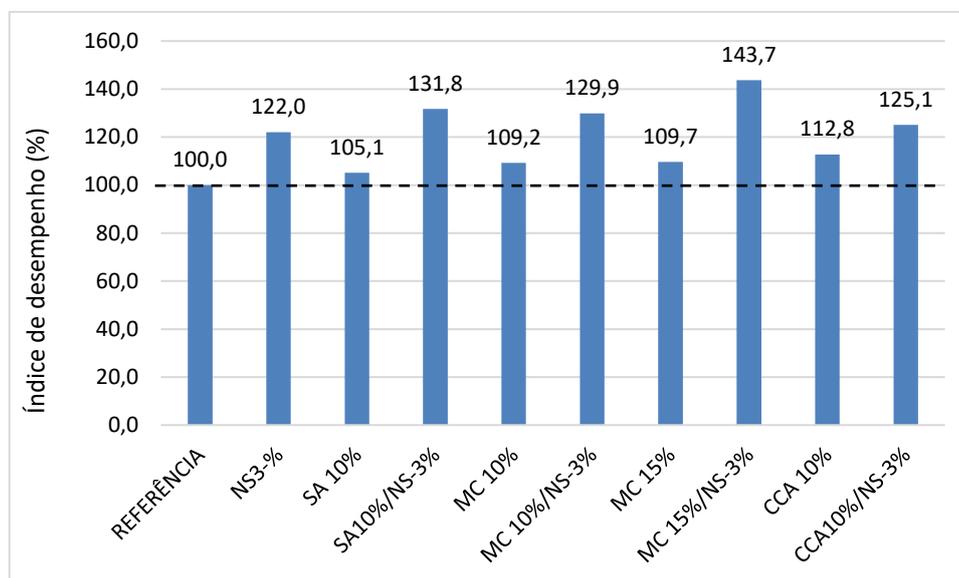


Figura 4. 95 - Índice de desempenho das pastas com 91 dias de hidratação.

Na Figura 4.96 é possível observar que, para a maioria das misturas, com exceção das pastas MC10% e MC10%-NS3%, o Índice de desempenho diminui entre as idades 7 e 28 dias de hidratação. Isso se deve ao fato de que as adições pozolânicas como as adições minerais altamente reativas e a nanossílica dependem do conteúdo de hidróxido de cálcio para produzir C-S-H secundário, dependendo assim do desenvolvimento progressivo da hidratação do cimento Portland. Segundo Hou et al. (2013), embora o processo de hidratação do cimento nas idades iniciais seja significativamente aumentado pela nanossílica, a sua taxa de hidratação nas idades mais avançada é retardada devido à estrutura compacta dos produtos de hidratação pozolânicos da nanossílica. Kong *et al* (2013) constataram que a incorporação de nanossílica tem um efeito mais evidente na resistência à compressão nas primeiras idades o que pode ser explicado pelo fato da reação pozolânica consumir maior parte da sílica amorfa deste material, bem como o hidróxido de cálcio advindo da hidratação do cimento, nas primeiras idades, além da aceleração da hidratação do cimento devido a geração de pontos de nucleação.

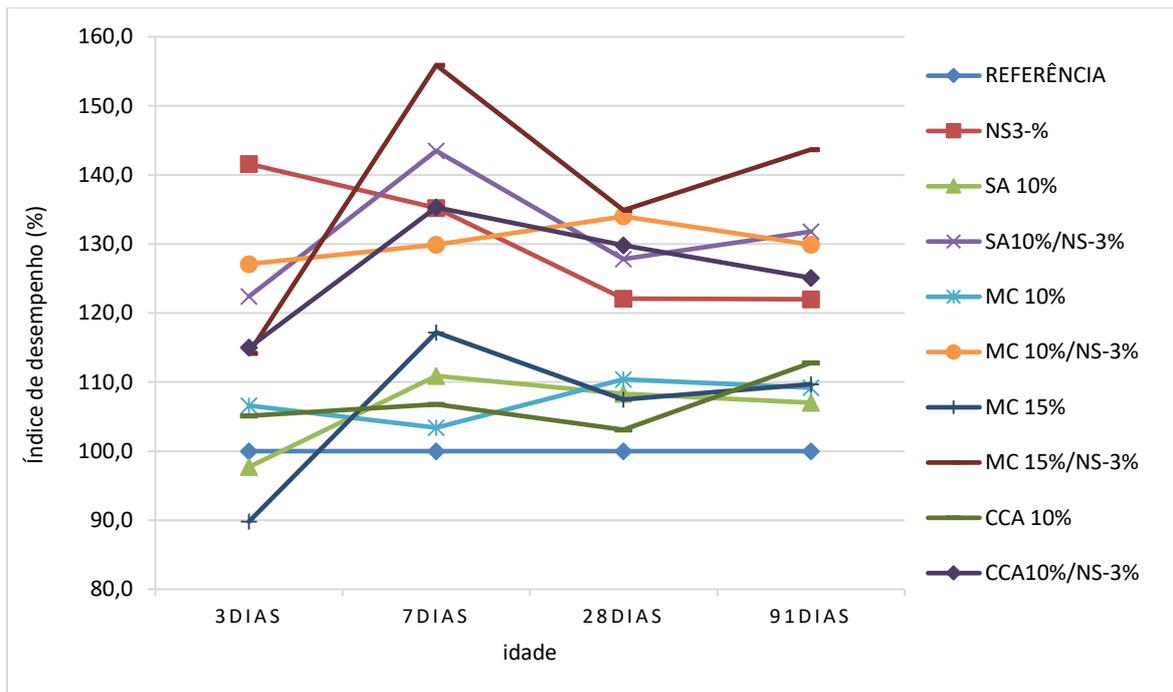


Figura 4. 96 - Índice de desempenho das pastas ao longo da hidratação.

4.3.8.1 Análise estatística dos resultados de resistência à compressão das pastas

Foi realizada a análise de variância para verificar se existem diferenças significativas entre as médias dos resultados de resistência à compressão das pastas aos 91 dias de hidratação. A Tabela 4.39 apresenta os resultados obtidos na análise de variância para os resultados de resistência à compressão das diferentes pastas. Foi considerado um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), com isto, o P-valor (probabilidade de significância) mostra a que nível os resultados são estatisticamente significativos.

Tabela 4. 39 - Resultados da análise de variância para verificação das diferenças entre as médias de resistência à compressão obtidas com as diferentes pastas.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2212,121	9	245,791167	258,5914431	1,21E-10	3,020382947
Dentro dos grupos	9,505	10	0,9505			
Total	2221,626	19				

Onde:

GL= graus de liberdade;

SQ = soma dos quadrados;

MQ = média quadrática;

Valor-P = probabilidade das diferenças entre as médias serem significativas.

Analisando a Tabela 4.39 verifica-se que o valor-P (1,21E-10) é menor que α (0,05). Nesse caso rejeitamos a hipótese H_0 , ou seja, a probabilidade de significância mostra que existem diferenças significativas entre as médias de resistência à compressão obtidas para cada argamassa. Chega-se a mesma conclusão comparando $F_{\text{observado}}$ com $F_{\text{crítico}}$. Como $F(258,5914431)$ é maior que $F_{\text{crítico}} (3,020382947)$, rejeita-se H_0 . O fato das médias de resistência à compressão apresentarem diferenças significativas retrata que a utilização da nanossílica individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas, em substituição parcial ao cimento exerce influência significativa na resistência à compressão dos materiais cimentícios.

Foi realizada a análise das diferenças entre as médias de resistência à compressão para cada composição de pasta. Para esta comparação, utilizou-se o teste de Duncan, para que se separem as variáveis aplicadas ao estudo em grupos homogêneos, agrupando médias estatisticamente semelhantes e separando as médias diferentes. A Tabela 4.40 mostra o desvio padrão e os grupos de valores de resistência à compressão das pastas, aos 91 dias de hidratação, definidos pela comparação múltipla entre médias através do teste de Duncan.

Tabela 4. 40 - Grupos de valores de resistência à compressão das pastas, aos 91 dias de hidratação, pela comparação múltipla de médias através do teste de Duncan.

ARGAMASSA	R. À COMPRESSÃO MÉDIA (MPa)	DESVIO PADRÃO	GRUPO I	GRUPO II	GRUPO III	GRUPO IV	GRUPO V
REFERÊNCIA	79,5	0,5	X				
NS3-%	97,0	1,0			X		
SA 10%	83,6	1,45		X			
SA10%/NS-3%	104,8	0,15				X	
MC 10%	86,9	0,4		X			
MC 10%/NS-3%	103,3	0,1				X	
MC 15%	87,2	0,25		X			
MC 15%/NS-3%	114,3	0,8					X
CCA 10%	89,7	0,55		X			
CCA10%/NS-3%	99,5	0,45			X		

Analisando a Tabela 4.40 percebe-se que as médias de resistência à compressão dividem-se em cinco grupos distintos, levando-se em consideração as diferenças estatísticas entre estas medias obtidas a partir do teste de Duncan. A média de resistência à compressão da pasta Referência apresenta-se no grupo de mais baixo valor (Grupo I). Os resultados obtidos com as pastas com as adições minerais altamente reativas, sem nanossílica coloidal, enquadraram-se no grupo II. As medias de resistência à compressão das pastas NS3% e CCA10%-NS3% enquadram-se no grupo III. As misturas SA10%-NS3% e MC10%-NS3% enquadram-se no grupo IV, e a pasta MC15%-NS3% enquadra-se isoladamente no grupo V. Deve-se atentar que qualquer variação na microestrutura dos materiais cimentícios provoca mudanças na sua resistência à compressão. Assim, observa-se que a incorporação nanossílica coloidal, individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas, proporcionou aumentos significativos na resistência à compressão das pastas, destacando-se a mistura com a incorporação de nanossílica e sílica ativa e as misturas com incorporação de nanossílica e metacaulim, com as maiores médias de resistência à compressão aos 91 dias.

4.3.9 Considerações gerais sobre a microestrutura das pastas

Com a realização da Fase 3 do programa experimental foi possível alcançar o objetivo específico de avaliar a microestrutura de pastas de cimento Portland com

nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas, bem como comparar o comportamento da nanossílica coloidal utilizada individualmente ou em conjunto com diferentes adições minerais altamente reativas (sílica ativa, metacaulim e cinza de casca de arroz) nas propriedades mecânicas, microestrutura e na hidratação dos materiais cimentícios.

Constatou-se por meio da calorimetria isotérmica que a adição de nanossílica coloidal e / ou adições minerais altamente reativas causou a aceleração da cinética da reação de hidratação nas primeiras horas, visto que o fluxo de calor do primeiro pico da curva de calorimetria, ou calor de molhagem, e os valores da taxa de aceleração destas pastas foram maiores em comparação com a mistura de referência. Esse comportamento, mais evidente nas misturas ternárias, está associado à elevada reatividade das adições minerais altamente reativas e principalmente da nanossílica, e ao fato da incorporação de nanossílica gerar pontos de nucleação, causando a aceleração da dissolução do cimento. Observou-se também um deslocamento para a direita do segundo pico calorimétrico nas misturas que tiveram os maiores teores de aditivo superplastificante, ou seja, um incremento no tempo de início de pega destas pastas.

Por meio das técnicas de difração de raios-X e análise termogravimétrica foi possível constatar que a nanossílica apresentou um elevado consumo de hidróxido de cálcio, devido a reação pozolânica, nas primeiras idades de hidratação. Por outro lado, as adições minerais altamente reativas apresentaram um consumo mais elevado de CH principalmente em idades posteriores aos 7 dias. As misturas ternárias foram as que apresentaram os maiores consumos de CH, observando-se efeito sinérgico, com a nanossílica apresentando maior consumo de CH nas primeiras idades e as adições minerais altamente reativas em idades mais avançadas. Por meio da análise termogravimétrica também foi possível observar uma tendência de aumento das porcentagens de C-S-H total nas misturas com nanossílica e / ou adições minerais altamente reativas, e uma tendência de aumento de C-S-H secundário e diminuição de C-S-H primário, sendo este efeito mais pronunciado também nas misturas ternárias.

Com a espectroscopia no infravermelho constatou-se que a intensidade relativa da banda correspondente ao C-S-H (975 cm^{-1}) é maior para as misturas com nanossílica e / ou adições minerais altamente reativas, principalmente para as misturas ternárias. Observou-se também que o pico correspondente ao CH (3645 cm^{-1}) é mais intenso na amostra de referência e menos intenso nas misturas ternárias. A mistura com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal, demonstrou o menor pico para o CH, reforçando os resultados de DRX e TG/DTG.

Os resultados de RMN ^{29}Si mostram um aumento dos picos referentes aos desvios Q1 e Q2 nas amostras com nanossílica coloidal e / ou adições minerais altamente reativas, sendo este efeito mais intenso nas misturas ternárias. Com isto é possível concluir que as cadeias de silicato de gel de C-S-H nas pastas com nanossílica coloidal e / ou adições minerais altamente reativas são mais longas, principalmente nas misturas ternárias.

A microscopia eletrônica de varredura combinada com a espectrometria por energia dispersiva de raios-X mostra que existe uma tendência de diminuição da relação Ca/Si do C-S-H com a adição de nanossílica, individualmente ou em conjunto com as adições minerais altamente reativas. Estes resultados reforçam os resultados obtidos com os ensaios de DRX e TG-DTA, pois o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela nanossílica e / ou adições minerais altamente reativas tende a formar C-S-H com menor relação C/S.

Com a porosimetria por intrusão de mercúrio, de forma geral, pôde ser observado que as pastas com nanossílica coloidal e / ou adições minerais altamente reativas apresentaram maior refinamento de poros em relação à mistura de referência, sendo este efeito também mais pronunciado nas misturas ternárias. Destaca-se a misturas contendo 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal que apresentou a menor porosidade total e o maior refinamento de poros entre as misturas estudadas.

A incorporação de nanossílica e / ou adições minerais altamente reativas demonstra uma tendência de aumento da resistência à compressão das pastas, sendo esse efeito mais pronunciado nas misturas ternárias. Além disso, constatou-se que a nanossílica tem um efeito mais evidente na resistência à compressão nas primeiras idades, e as adições minerais altamente reativas em idades mais avançadas. Assim como observado nas argamassas, as pastas com misturas ternárias também demonstraram um efeito combinado entre cimento Portland, nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas, que apresentaram maior resistência à compressão do que as misturas binárias.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

- A sílica ativa apresentou maior finura, entre as adições minerais altamente reativas, de acordo com a granulometria a laser, seguida do metacaulim e da cinza de casca de arroz;
- A nanossílica apresentou a maior área superficial específica, devido ao seu reduzido tamanho de partículas. A cinza de casca de arroz apresentou uma área superficial específica maior que a das demais adições minerais altamente reativas, o que pode ser explicado pela existência de poros intersticiais em sua morfologia, conforme observado com a microscopia eletrônica de varredura;
- Observou-se uma tendência de aglomeração das partículas das adições minerais altamente reativas de acordo com o MEV, sendo esta tendência mais intensa no caso da sílica ativa;
- A nanossílica coloidal apresentou o maior teor de sílica amorfa, seguida da sílica ativa, cinza de casca de arroz, e o metacaulim que apresentou o menor teor de sílica amorfa livre.
- A RMN (^{29}Si) mostrou que o metacaulim, além de grupos siloxanos, possui grupos silanois, compostos por espécies Q3. Estes estão diretamente associados à reatividade das pozolanas.

5.2 ÍNDICE DE DESEMPENHO COM CIMENTO PORTLAND

- Com o aumento dos teores de nanossílica ou adições minerais observou-se uma tendência de aumentando na demanda por aditivo superplastificante, sendo este efeito mais intenso nas misturas ternárias.

- Observou-se uma tendência geral da nanossílica proporcionar o aumento da resistência à compressão das argamassas nas primeiras idades, enquanto as adições minerais altamente reativas proporcionam o aumento da resistência após os 7 dias. Constatou-se um efeito sinérgico nas misturas ternárias, que apresentaram maior resistência à compressão do que as misturas binárias;
- Para a Fase 3 do Programa Experimental foram escolhidos os teores 10% de sílica ativa, 10% e 15% de metacaulim e 10% de cinza de casca de arroz, por apresentarem os melhores resultados de índice de desempenho, e 3% de nanossílica coloidal, por apresentar aumento significativo no índice de desempenho sem que a demanda por aditivo superplastificante ultrapassasse o teor recomendado pelo fabricante.

5.3 MICROESTRUTURA DAS PASTAS

- Uma vez que a nanossílica coloidal tem uma área superficial maior do que as adições minerais altamente reativas, as pastas produzidas com nanossílica coloidal requerem uma maior quantidade de aditivo superplastificante para manter a mesma trabalhabilidade e consistência, em relação à mistura referência. O uso de pastas de cimento ternárias aumentou a demanda de aditivo superplastificante;
- De acordo com a calorimetria isotérmica de condução a incorporação de nanossílica coloidal e / ou adições minerais altamente reativas causou a aceleração da cinética das reações de hidratação nas primeiras horas, sendo esse comportamento mais evidente nas misturas ternárias;
- De acordo com os resultados de DRX e TG/DTA, a reação pozolânica da nanossílica consome mais hidróxido de cálcio, até 3 dias de hidratação, enquanto o efeito da atividade pozolânica das adições minerais altamente reativas é observado principalmente a partir de 7 dias de hidratação. Quando a nanossílica é utilizada em conjunto com as adições minerais altamente reativas observou-se um efeito combinado em relação ao consumo de hidróxido de cálcio, até 3 dias e após 7 dias;
- As misturas com nanossílica e / ou adições minerais altamente reativas mostram uma tendência de aumento de C-S-H total, bem como o aumento de C-S-H secundário e

diminuição de C-S-H primário, sendo este efeito mais pronunciado também nas misturas ternárias.

- As misturas ternárias apresentaram uma maior quantidade de C-S-H aos 91 dias do que as misturas binárias. Esse fato pode ser observado pelo aumento no pico em torno de 975cm^{-1} nos espectros de infravermelho, sendo a pasta com 3% de nanossílica e 15% de metacaulim a que apresentou a maior quantidade de C-S-H.
- As pastas com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas mostraram C-S-H com maior grau de polimerização e tamanho da cadeia, bem como uma redução da relação Ca / Si em relação ao C-S-H formado nas outras pastas;
- As pastas com metacaulim mostraram um aumento nas proporções Al / Si e Al / Ca do C-S-H, em relação às outras pastas. Isso indica o aumento da incorporação de Al nas cadeias do C-S-H;
- A pasta com 3% de nanossílica coloidal apresentou a maior resistência à compressão aos 3 dias de hidratação, enquanto a pasta com 3% de nanossílica e 15% de metacaulim apresentou a maior resistência à compressão aos 7, 28 e 91 dias, corroborando os resultados obtidos com TG/DTA e espectroscopia no infravermelho;
- As misturas ternárias apresentaram maior refinamento de poros do que as misturas binárias. Isto explica os resultados de resistência à compressão e mostra que as adições minerais altamente reativas e a nanossílica têm um efeito sinérgico na hidratação das pastas de cimento. Destaca-se a mistura com 3% de nanossílica e 15% de metacaulim que apresentou o maior refinamento de poros entre as misturas estudadas;
- A avaliação da microestrutura e das propriedades mecânicas das misturas cimentícias estudadas neste trabalho mostra que a nanossílica coloidal parece ter uma melhor interação com o metacaulim do que com as demais adições minerais altamente reativas;
- Com os resultados obtidos neste trabalho se evidencia o potencial de se utilizar tanto misturas binárias quanto misturas ternárias, pois a incorporação de nanossílica e / ou adições minerais altamente reativas proporcionou o melhoramento da microestrutura e da resistência mecânica das pastas de cimento. Ressalta-se ainda o grande potencial

das misturas de cimento ternárias para a produção de concretos de alta resistência, destacando-se a mistura com 3% de nanossílica coloidal e 15% de metacaulim;

- Destaca-se ainda a importância de mais investigações no futuro para avançar no conhecimento do comportamento das misturas ternárias como: comportamento reológico das misturas, diferentes relações nanossílica / adições minerais altamente reativas, ensaios de durabilidade, dentre outros.

5.4 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Com o objetivo de complementar o presente trabalho e continuar o desenvolvimento da temática abordada são sugeridas algumas pesquisas futuras:

- Estudar o comportamento de concretos de alto desempenho com a utilização das pastas estudadas nesta pesquisa;
- Análise da microestrutura das pastas com nanossílica e adições minerais altamente reativas com utilização de diferentes teores em relação aos utilizados nesta pesquisa e uma relação água / cimento diferente de 0,35;
- Estudar a microestrutura e a resistência à compressão de misturas cimentícias com nanossílica e adições minerais altamente reativas em idades superiores a 91 dias;
- Avaliação do comportamento reológico das misturas cimentícias com nanossílica e adições minerais altamente reativas, inclusive com a observação do comportamento reológico com a utilização de superplastificantes;
- Estudo da durabilidade dos concretos com nanossílica e adições minerais altamente reativas: reação álcali-agregado, corrosão de armaduras (carbonatação e cloretos), ataques ácidos;
- Estudos com outras adições minerais combinadas com nanossílica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLLAHNEJADA, Z.; HLAVACEKB, P. MIRALDOA, S.; PACHECO-TORGALA, F.; AGUIARC, J. L. B. Compressive Strength, Microstructure and Hydration Products of Hybrid Alkaline Cements. *Materials Research*, 2014.

ABREU, G. B.; COSTA, S.M. M.; GUMIERI, A.G.; CALIXTO, J. M. F.; FRANÇA, F.C.; SILVA, C.; QUINÔNES, A. D. Mechanical properties and microstructure of high performance concrete containing stabilized nano-silica. *Revista Matéria* V.22, N.02, artigo e11824, 2017.

AGOPYAN, V. Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento: uso de fibras vegetais. São Paulo, 1991. 204p. Tese (LivreDocência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

AGREDO, J. T.; GUTIÉRREZ, R. M.; ARJONA, S. D. Effect of metakaolin percentages in the final properties of blended concrete. *Colômbia*, p. 77-90, 2011.

APRIANTI, E. et al. Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes : a review. *Construction and Building Materials*, v. 74, p. 176-187, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: Materiais Pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro, 2015.

_____. NBR 15895: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle Modificado. Rio de Janeiro, 2010.

_____. NBR 13276-5: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2005.

_____. NBR 13956-1: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Requisitos. Rio de Janeiro, 2012.

_____. NBR 13956-3: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias. Rio de Janeiro, 2012.

_____. NBR 15894-1: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.

_____. NBR 15894-2: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Determinação do índice de desempenho com cimento aos 7 dias. Rio de Janeiro, 2010.

_____. NBR 5739: Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos de concreto. Rio de Janeiro, 2007.

_____. NBR 7222: Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2011.

_____. NBR 5752: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

_____. NBR 6457: Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 1986.

_____. NBR 7181: Solo - Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1988.

_____. NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento — Especificação. Rio de Janeiro, 2012.

_____. NBR 5732: Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

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

_____. NBR NM 43: Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2003.

_____. NBR 11578: Cimento Portland composto – Especificação. Rio de Janeiro, 1997.

_____. NBR 13276: Argamassa para assentamento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2005.

_____. NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro 2001.

_____. 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.

_____. NBR 11579: Cimento Portland — Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200). Rio de Janeiro, 2013.

_____. NBR 11582: Cimento Portland - Determinação da expansibilidade Le Chatelier. Rio de Janeiro 2016.

_____. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro 1997.

AHARI, R. S.; ERDEM, T. K.; RAMYAR, K. Effect of various supplementary cementitious materials on rheological properties of self-consolidating concrete. Elsevier, *Construction and Building Materials*, 2015.

ÄITCIN, P. C. *Concreto de alto desempenho*. São Paulo: Pini, 2000.

ALONSO-DOMÍNGUES, D.; ÁLVAREZ-SERRANO, I.; REYES, E.; MORAGUES, A. New mortars fabricated by electrostatic dry deposition and microsilica additions: Enhanced properties. Elsevier – *Construction and Building Materials* 135 (2017) 186 – 193.

ANDERSEN, M. D., JAKOBSEN, H., SKIBSTED, J. Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the sodium aluminate by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 15, 2004.

ANDRADE, D. S.; SILVA, D. A. GEYER, A. L. B. O comportamento do concreto de alto desempenho com sílica ativa e metacaulim como adições químicas minerais quanto à sua resistência à compressão utilizando agregados provenientes da região metropolitana de Goiânia – GO. 53º Congresso Brasileiro do Concreto, Florianópolis-SC, 2011.

ANDRADE, D. S.; RÊGO, J. H. S. Avaliação do índice de desempenho com cimento Portland da nanossílica coloidal em diferentes concentrações. *Anais do 57º Congresso Brasileiro do Concreto*. Bonito – MS, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete. ASTM C 618, Philadelphia, 1991.

AMIN, M.; EL-HASSAN, K. A.; Effect of using different types of nano materials on mechanical properties of high strength concrete. *Construction and Building Materials* 80 (2015) 116–124.

ARBI, K., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-GIMENEZ, A. Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag. *Ceramic International* Vol. 39, 2013.

BAIJA, Z.; DRIDI, W.; DARQUENNES, A.; BENNACER, R. BESCOP, P. L. Influence of Slurried Silica Fume and Water Content on the Microstructure and Diffusion Parameters of Cement Pastes. Fourth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. Las Vegas, USA, August 7-11, 2016.

BANSAL, V.; AHMAD, A.; SASTRY, M. Fungus Mediated Biotransformation of Amorphous Silica in Rice Husk to Nanocrystalline Silica. *Journal of American Chemical Society*, v. 128, p. 14059-14066, 2006.

BARLUENGA, G.; PALOMAR, I.; PUENTES, J. Hardened properties and microstructure of SCC with mineral additions. *Construction and Building Materials* 94 (2015) 728–736.

BEAUDOIN, J. J., MARCHAND, J. Pore structure. In: Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (eds), *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology – Principles, techniques, and applications*, New Jersey, 2001.

BEHROOZ, F. T.; MAHER, B. M.; SHOKRIEH, M. M. Mechanical properties modification of a thin film phenolic resin filled with nano silica particles, *Comput. Mater. Sci.* 96 (2015) 411–415.

BENTZ, D. P.; GARBOCZI, E.J. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model. *Cement and Concrete Research*, Amsterdam, v. 21, 1991.

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

BETIOLI, A. M. Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland. Florianópolis, 2007. 188f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

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

BIGNO, Izabella Castro. Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agroindustriais. Tese (Doutorado). Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2008.

BIRICIKA, B.; SARIERB. Comparative Study of the Characteristics of Nano Silica–, Silica Fume– and Fly Ash–Incorporated Cement Mortars. *Materials Research*. 2014; 17(3): 570-582.

BJORNSTROM, J.; MARTINELLI, A.; MATIC, A.; BORJESSON, L.; PANAS, I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement, *Chemical Physical Letters*. 392 (2004) 242 - 248.

BREUGEL, K. Solar Radiation Effect of solar radiation on the risk of cracking in young concrete." IPACS Document, Subtask 4.2. 2001.

BRYKOV, A.; KRASNOBAEVA, S.; MOKEEV, M. Hydration of Portland Cement in the Presence of Highly Reactive Metakaolin. *Scientific Research Publishing - Materials Sciences and Applications*, 2015, 6, 391-400.

BUSTOS, A. M. G. Multi-scale analysis of cement pastes with nanosilica addition. Institution of Civil Engineers. *Advances in Cement Research - Volume 26*, Pg 271-280, 2014.

BYUNG, W. J. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. Elsevier. *Construction and Building materials*, 2007.

CARMO, J. B. M.; PORTELLA, K. F. Estudo comparativo do desempenho mecânico da sílica ativa e do metacaulim como adições químicas minerais em estruturas de concreto. Curitiba, 2008.

CARNEIRO, M. E. Obtenção de nanossílica de Equisetum arvenses L. e a sua utilização na modificação de lâminas de madeira de Schizolobium amazonicum (Huber ex Ducke) Barneby Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Curitiba - PR, 2013.

CARRASCO, M. F.; MENÉNDEZ, G.; BONAVETTI, V.; IRASSAR., E.F. Strength optimization of “tailor-made cement” with limestone filler and blast furnace. Cement and Concrete Research. V. 35, pp. 1324 – 1331, 2005.

CASTRO, A. L. A importância da avaliação reológica de pastas com e sem sílica ativa para produção de concretos estruturais com cimento Portland para obras marítimas. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – USP. São Carlos/SP, 2012.

CASTRO, B. I. Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agroindustriais. Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro: IME, 2008.

CERVANTES, M. P. Performance of Chlorides Penetration and Corrosion Resistance of Mortars with Replacements of Rice Husk Ash and Nano-SiO₂. International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE. V 10, Pg 332 – 346, 2015.

CHAKRAVERTI, A.; MISHRA, P.; BANERJEE, H.D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. Journal of Materials Science, v. 23, p. 21-24, 1988.

CHANDRASEKHAR, S., PRAMADA, P. N.; PRAVEEN, L., “Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica”, Journal of Materials Science, v. 40, pp. 6535-6544, 2005.

CHEN, Y.; DENG, Y.; LI, M. Influence of Nano-SiO₂ on the Consistency, Setting Time, Early-Age Strength, and Shrinkage of Composite Cement Pastes. Hindawi Publishing Corporation, Advances in Materials Science and Engineering, (2016) Article ID 5283706, 8 pages.

CHIK, F. A. W.; BAKAR, B. H. A.; JOHARI, M A. M.; JAYA R. P. PROPERTIES OF CONCRETE BLOCK CONTAINING RICE HUSK ASH SUBJECTED TO GIRHA. IJRRAS 8 (1), July 2011.

COLLEPARDI, M. Admixtures-enhancing concrete performance. In: 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, U.K, 2005.

COLLEPARDI, M.; OLAGOT, O.; SKARP, J. J. e TROLI, R., Influence of amorphous colloidal silica on the properties of selfcompacting concretes. Proceedings of the international conference in concrete constructions-innovations and developments in concrete materials and constructions, Dundee, Scotland, UK, 2002.

COLLEPARDI, S., BORSOI, A., OLAGOT, J. J. O., TROLI, R., COLLEPARDI, M. e CURSIO, A. Q. Influence of nano-sized mineral additions on performance of SCC. 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, U.K, 2005.

CORDEIRO, G. C. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)-COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, G. C. et. al. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. Química Nova – versão on-line. vol.32 no.1 São Paulo, 2009.

CORDEIRO, G. C.; DÉsir, J. M. Estudo da potencialidade de metacaulim para utilização em concreto de alto desempenho, agosto, 2001. In: REUNIÃO ANUAL DO IBRACON, 43, 2001. Anais..., Foz do Iguaçu, Brasil: IBRACON, CD-Room.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural – Concreto: ensino, pesquisa e realizações. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

DANTAS, M. H. O. Avaliação dos efeitos da adição nanossílicas em pó e coloidal em pastas de cimento Portland. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-graduação em Engenharia civil e ambiental, 2013.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos groindustriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. Revista Cerâmica Industrial, 2005.

DEL BOSQUE, I. F.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; BLANCO-VARELA, M.T. Calorimetric study of the early stages of the nanosilica tricalcium Silicate hydration. Effect of temperature. *Materiales de Construcción*, Vol 65, N° 320 (2015).

DIAMOND, S. Cement paste microstructure – an overview at several levels. In: CONFERENCE ON HYDRAULIC CEMENT PASTES: THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES, 1986, Slough, U.K. Proceedings...Slough: Cement and Concrete Association, 1976.

DIAMOND, S., The Microstructure of Cement Paste in Concrete, In: Congr. Int. de Química do Cimento, Rio de Janeiro, Brasil, 8, v. 1, 1986.

DUANA, P.; SHUIA, Z.; CHENA, W.; SHENB, C. Enhancing microstructure and durability of concrete from ground granulated blast furnace slag and metakaolin as cement replacement materials. Elsevier - J. MATER. RES. TECHNOL. 2013;2(1):52-59.

EL-GAMAL, S. M. A.; AMIN, M. S.; RAMADAN, M. Hydration characteristics and compressive strength of hardened cement pastes containing nano-metakaolim. Housing and Building National Research Center (2017) 13, 114 – 121.

EL-ALFI, E.A.; RADWAN, A. M.; EL-NAGA, H. A. Influence of substitution ordinary Portland cement by silica fume on the hydration of slag-portland cement pastes. National Research Centre, Dokki-Cairo, Egypt - *Ceramics – Silikáty*. Vol 55 (2), Pg 147-152, 2011.

FAVERO, M., DALCONI, M.C., 2011. ISOTHERMAL CALORIMETRY AND X-RAY DIFFRACTION: A USEFUL TOOL TO EVALUATE CEMENT KINETICS. Scuola di Dottorato in Scienze della Terra, Dipartimento di Geoscienze, Università degli Studi di Padova. Italy, 2011.

FEDUMENTI, M. B. Avaliação da influência da cinza de casca de arroz no comportamento de concretos em relação a propriedades mecânicas e de durabilidade, com ênfase no transporte de íons cloreto. Dissertação (mestrado) — Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2013.

FERNANDEZ. J. M; DURAN. A; NAVARRO-BLASCO. I; LANAS. J; SIRERA. R; ALVAREZ. J. I. Influence of nanosilica and polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. *Cement and Concrete Research*. 43. 2013. p. 12 – 24.

FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A. PALOMO, A. Mid-infrared spectroscopy studies of alkali-activated fly ash structure, *Microporous and Mesoporous Materials*. 86 (2005), 207 - 214.

GALVÃO, S. P. Estudo microestrutural de pastas de cimento modificadas por emulsões de base acrílica e acrílica-estirenada. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciências de materiais. Recife, 2011.

GARCIA, D. C. S.; SOARES, M. M. N. S.; BEZERRA, A. C. S.; AGUILAR, M. T. P.; FIGUEIREDO, R. B. Microstructure and hardness of cement pastes with mineral admixture. *Revista matéria*, V. 22 N. 02, 2017.

GARCÍA-TAENGUA, E.; SONEBI, M.; HOSSAIN, K. M. A.; LACHEMI, M.; KHATIB, J. Effects of the addition of nanosilica on the rheology, hydration and development of the compressive strength of cement mortars. *Elsevier - Composites Part B* 81 (2015) 120e129.

GARG, R.; BANSAL, M.; AGGARWAL, Y. Strength, Rapid Chloride Penetration and Microstructure Study of Cement Mortar incorporating Micro and Nano Silica. *International Journal of Electrochemical Science*. 11 (2016) 3697 – 3713.

GESOĞLU, M.; GÜNEYİSİ, E.; ÖZTURAN, T.; MERMERDAŞ, K. Permeability properties of concretes with high reactivity metakaolin and calcined impure kaolin. *Materials and Structures*. 2014, 47, Issue 4, p. 709-728. DOI: 10.1617/s11527-013-0090-9.

GESOGLU, M.; GUNYISİ, E.; ASAAD, D. S.; MUHYADDIN, G. F. Properties of low binder ultra-high performance cementitious composites: Comparison of nanosilica and microsilica. *Elsevier - Construction and Building Materials* 102 (2016) 706–713.

GLEIZE, P. J. P. Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios. In: ISAIA, G. C. (Ed.). *Concreto: ciência e tecnologia*. 1. ed. São Paulo: Ibracon, 2011.

GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia e materiais de construção. In: ISAIA, G. C. (Ed.). *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. 1.ed. São Paulo: Ibracon, 2007.

GOBBI, A. ATIVIDADE POZOLÂNICA DE ADIÇÕES MINERAIS PELAS NBR 5751/2012 E NBR 5752/2012: UMA ANÁLISE CRÍTICA A PARTIR DE MÉTODOS COMPLEMENTARES. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Construção Civil – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2014.

GOBBO, L. A. Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland. Tese de Doutorado Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GUERRERO, A.; GOÑI, J. S. Modifications of the C-S-H gel by alkaline hydrothermal activation, *ACI Mater. J.* 106 (2009). 138-43S.

GÜNEYISI, E.; GESOĞLU, M.; KARAOĞLU, S.; MERMERDAŞ, K. Strength, permeability and shrinkage cracking of silica fume and metakaolin concretes. *Construction and Building Materials*, v. 34, p. 120-130, 2012.

GUYEN, V. T.; YE, G.; VAN, B. K. BUI, D. D. Study the Hydration and the Microstructure of Cement Blended with Rice Husk Ash in Comparison with Silica Fume. *JOURNAL OF WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY*. Vol. 32 No. 17, 2010.

HANNA, R. A., BARRIE, P. J., CHEESEMAN, C. R., HILLS, C. D., BUCHLER, P. M., PERRY, R., 1995, “Solid state ²⁹Si and ²⁷Al NMR FTIR study of cement pastes containing industrial wastes and organics”, *Cement and Concrete Research*, 1995.

HARPARYK, N. P. Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado / Nicole Pagan Hasparyk (2005). Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre - RS, 2005.

HASSAN, K. E., CABRERA, J. G., MALIEHE, R. S. The effect of mineral admixture on the properties of high-performance concrete. *Cement and Concrete Composites*, v. 22, p. 267-271, 2012.

HAY, J. L., PHARR, G. M., “Instrumented Indentation Testing”, In: Kuhn H., Medlin, D. (eds), *ASM Handbook Volume 8: Mechanical Testing and Evaluation*, 10 ed., chapter 20, Ohio, ASM International, 2000.

HEIKAL, M.; AL-DUAIJ, O. K.; IBRAHIM, N. S. Microstructure of composite cements containing blast-furnace slag and silica nano-particles subjected to elevated thermally treatment temperature. *Construction and Building Materials* 93 (2015) 1067–1077.

HELENE, P. Estudo da Influência do MetacaulimHP como adição de alta eficiência em concretos de cimento Portland. Relatório técnico, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 2003.

HELENE, P. LACERDA, C. S. A durabilidade de concretos de alto desempenho com metacaulim frente à penetração de íons cloreto. Dissertação (Mestrando). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo PCC.USP. São Paulo-SP, 2011.

HERMANN, A.; LANGARO, E. A.; SILVA, S. H. L.; KLEIN, N. S. Empacotamento de partículas de cimento e sílica ativa em pastas pelo uso de modelo analítico. Revista Ibracon de estruturas e materiais, v. 9, n. 1, p. 48-65, fev. 2016.

HEWLETT, P. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Technology Books, 4. Ed. 2004.

HOPPE FILHO, J. Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo – SP, 2008.

HOU, P.; KAWASHIMA, S.; KONG, D.; CORR, D. J.; QIAN, J.; SHAH, S. P. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. Elsevier, Composites: Part B, 2013.

HOU, P.; QIAN, J.; CHENG, X.; SHAH, S. P. Effects of the pozzolanic reactivity of nanoSiO₂ on cement-based materials. Elsevier - Cement & Concrete Composites 55 (2015) 250–258.

HUSSAIN, S. T.; SASTRY, K. V. S. G. K. Study of strength properties of concrete by using micro silica and nano silica. International Journal of Research in Engineering and Technology. V. 3, Issue 1, 2014.

ILER, R.K. The Chemistry of Sol-Gel Science. Wiley, New York, 1979.

INDIAN STANDARDS INSTITUTION (IS). Specification for burnt clay pozzolan. IS 1344, New Delhi, 1968.

ISAIA, G., GASTALDINI, A. Effects on durability of HPC with very high levels of mineral additions and hydrated lime. In: MALHOTRA, V. M. (ed). International ACI/CANMET Conference on Quality of Concrete Structures, 4th, Olinda, 2005.

ISFAHANI, F. T.; REDAELLI, E.; LOLLINI, F.; LI, W.; BERTOLINI, L. Effects of Nanosilica on Compressive Strength and Durability Properties of Concrete with Different Water to Binder Ratios. Advances in Materials Science and Engineering. v. 2016, Article ID 8453567, 16 pages, 2016.

JALAL, M.; PAULADKHAN, A.; HARANDI, O. F.; JAFARI, D. Comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and sílica fume on properties of high performance self compacting concrete. Elsevier - Construction and Building Materials 94 (2015) 90–104.

JANKOVIC, K.; STANKOVIC, S.; BOJOVIC, D.; STOJANOVIC, M. ANTIC, L. The influence of nano-silica and barite aggregate on properties of ultra high performance concrete. Construction and Building Materials 126 (2016) 147–156.

JAWED, I., SKANLY, J., YOUNG, J. F., Hydration of Portland Cement. In: Barnes, P. (Ed.). Structure and performance of cement. 1983.

JENKINS, B. M., BAXTER, L. L., MILES Jr., T. R., MILES, T. R., 1998, "Combustion properties of biomass", Fuel Processing Technology, v. 54, n. 1, 1998.

JO, B; KIM. C. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. Construction and Building Materials. 21. 2007. p. 1351 – 1355.

JOHANSSON, K., LARSSON, C., ANTZUTKIN, O. N., FORSLING, W., RAO KOTA, H., RONIN, V., 1999, "Kinetics of hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement ²⁹Si magic-angle-spinning NMR study", Cement and Concrete Research, v. 29, n. 10, 1999.

JUENGER, M. C. G. Quantifying microstructural variations in cement pastes: implications on drying shrinkage, Ph.D., Northwestern University, Illinois, 1999.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. Elsevier - Cement and Concrete Research 78 (2015) 71–80.

KONG, D.; CORR, D. J.; HOU, P.; YANG, Y.; SHAK, S. P. Influence of colloidal silica sol on fresh properties of cement paste as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale. Elsevier - Cement and Concrete Composites 63 (2015) 30 e 41.

KANNING, R. C. UTILIZAÇÃO DA CINZA DE FOLHA DE BANANEIRA COMO ADIÇÃO EM ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND. Universidade Federal do Paraná. Tese de Doutorado. Curitiba, 2013.

KHALOO, A.; MOBINI, H. M.; HOSSEINI, P. Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete. Elsevier. Construction and Building Materials, 113 (2016) 188–201.

KHOMICH, V. A.; EMRALIEVA, S. A.; TSYGULEVA, M. V. Nanosilica modifiers for cement mortars. Elsevier - International Conference on Oil and Gas Engineering, OGE. Procedia Engineering 152 (2016) 601 – 607.

KISSMANN, K. G. 2.ed. São Paulo: BASF, v.1. p.825, 1997.

KIRCHHEIM, A. P.; SOUZA, R.B.; DAL MOLIN, D. C. C.; MONTEIRO, P. J. M. Alcalis incorporados ao aluminato tricálcio: efeitos na hidratação. Ambiente construído. V. 10, n. 1, p 177 – 189. Porto Alegre – RS, 2010.

KLIMESCH, D, LEE, G. S. H., RAY, A., WILSON, M. A., 1998, "Metakaolin additions in autoclaved cement-quartz pastes: a ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR study", Advances in Cement Research, v. 10, 1998.

KONG, D.; SU, Y.; DU, XIANGFEI.; YANG, Y.; WEI, S. SHAH, S. P. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. *Construction and Building Materials*. Elsevier, 2013.

KRESHKOV, A. P.; CHIVIKOVA, A. N.; ZAGOROVSKAVA, A. A. A rapid method for determining free amorphous sílica in clay. *J. Anal. Chem. URRS* 20, 1965, 1295-1296.

LAND, G.; STEPHAN, D. Controlling cement hydration with nanoparticles. *Cement & Concrete Composites* 57 (2015) 64–67.

LEA, F. M. *The Chemistry of Cement and Concrete*. London: Chemical Publishing Company, 3. Ed. 2004.

LI, G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*. 2004.

LI, H., XIAO, H. OU, J. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research*. 2004.

LI, H., ZHANG, M. H.; OU, J.P. Abrasion Resistance of Concrete Containing Nanoparticles for Pavement, *Wear Journal*, 2006.

LI, H., ZHANG, M. H.; OU, J.P. Flexural Fatigue Performance of Concrete Containing Nano-particles for Pavement, *International Journal of Fatigue*, 2007.

LI, H.; XIAO, H.; OU, J. A study on mechanical and pressuresensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research*, n. 34, p. 435-438, 2004.

LI, H.; XIAO, H.; YUAN, J.; OU, J. Microstructure of cement mortar with nano-particle. *Composites: Part B*. 35. 2006. p. 185 – 189.

LI, W.; HUANG, Z.; CAO, F.; SUN, Z.; SHAH, S. P. Effects of nano-silica and nano-limestone on flowability and mechanical properties of ultra-high-performance concrete matrix. *Construction and Building Materials* 95 (2015) 366–374.

LIU, X.; DU, S.; DU, H. Durability performances of concrete with nano-silica, *Constr. Build. Mater.* 73 (2014) 705–712.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER K.; HOOTON, R.D. Supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1244–1256.

LODEIRO, G.; JIMÉNEZ, A.F.; PALOMO, A. Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker. *Revista ALCONPAT*. versión On-line ISSN 2007-6835. Vol.5 no.1 Mérida ene./abr. 2015.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 1244-1256, 2011.

LUCAS, S. S. Novos materiais de construção com tecnologias avançadas. *Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis*. Guimarães, Portugal, 2014.

LYRA, J. S. Estudo da influência de policarboxilato comercial na hidratação, reologia e físico-química de superfície do cimento. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP. São Paulo, 2010.

MALHOTRA V. M.; MEHTA P. K. Pozzolanic and cementitious materials – advances in concrete technology, vol.1, Gordon and Breach, Amsterdam, Holanda, 1996.

MALLAMANN. P. F. Concreto de pós reativos: Adição de nanossílica. Trabalho de diplomação. UFRGS. Porto Alegre – RS, 2013.

MANZANO, M. A. R. Estudo Experimental de Materiais Cimentícios de Alta Resistência modificados com Polímeros Superabsorventes (PSAs) como Agentes de Cura Interna. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2016.

MARDANI-AGHABAGLOU, A.; SEZER, G. I.; RAMYAR, K. Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point. *Construction and Building Materials*. v. 70, p. 17-25, 2014.

MASSE, S. ZANNI, H., LECOURTIER, J., ROUSSEL, J. C., RIVEREAU, A., 1993, “²⁹Si solid state NMR study of tricalcium silicate and cement hydration at high temperature”, *Cement and Concrete Research*, v. 23, n. 5, 1993.

MECHTCHERINE, V.; SECRIERU, E.; SCHROFL, C. Effect of superabsorbent polymers (SAPs) on rheological properties of fresh cement-based mortars - Development of yield stress and plastic viscosity over time. *Cement and Concrete Research*, v. 67, p. 52–65, 2015.

MEDINA, E. A. Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 2011.

MENG, T. Effect of nano-TiO₂ on the mechanical properties of cement mortar. Elsevier, *Construction and Building Materials*, 2012.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais, Ed. IBRACON, 3^a. Edição, São Paulo, Brasil, 2014.

MILANI, A. P. S. Avaliação Física, Mecânica e Térmica do Material Solo- Cimento-Cinza de Casca de Arroz e seu Desempenho como Parede Monolítica. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola. Campinas – SP, 2008.

MLINÁRIK, L.; KOPECKÝ, K. Impact of metakaolin - a new supplementary material - on the hydration mechanism of cements. First International Conference for PhD Students in Civil Engineering. *Acta Technica Napocensis: Civil Engineering & Architecture* Vol. 56, No. 2 (2013).

MOHSENI, E.; NASERI, F.; AMJADI, R.; KHOTBEHSARA, M. M.; RANJBAR, M. M. Microstructure and durability properties of cement mortars containing nano-TiO₂ and rice husk ash. *Construction and Building Materials* 114 (2016) 656–664.

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

MOON, J.; TAHA, M. M.R.; YOUM, K.; KIM, J.J. Investigation of Pozzolanic Reaction in Nanosilica-Cement Blended Pastes Based on Solid-State Kinetic Models and ²⁹Si MAS NMR. *MDPI, Materials* 2016, 9,99.

MORAES. R.C. Efeito Físico e Pozolânico das Adições Minerais sobre a Resistência Mecânica do Concreto. Santa Maria:UFSM, 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Maria, 2001.

MORAES, M. Q. Contribuição aos estudos da influência da nanossílica nas propriedades mecânicas e na trabalhabilidade de concretos para produção em centrais e para fabricação de pré-moldados. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Goiás. Goiânia – GO, 2013.

MORSY, M. S. Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar. Elsevier, *Construction and Building Materials*, 2011.

MUKHARJEE, B.B Barai, S. V. Compressive Strength of Nano-Silica Incorporated Recycled Aggregate Concrete. *International Journal of Advanced Research in Civil, Structural, Environmental and Infrastructure Engineering and Developing*. V 2, 2014.

MULLER, A. C. A.; SCRIVENER, K. L.; SKIBSTED, J.; GAJEWICZ, A. M.; McDONALD, P. J. Influence of sílica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from H NMR relaxometry. Elsevier – *Cement and Concrete Research* 74 (2015) 116-125.

MUNIR, M. J.; QAZI, A. U.; KAZMI, S. M. S.; KITHAB, A.; ASHIQ, S. Z.; AHMED, I. literature review on alkali silica reactivity of concrete in Pakistan. *Pakistan Journal of Science*, v. 68, n. 01, p. 53-62, 2016.

NAIR, D. G.; FRAAIJ, A.; KLAASSEN, A. A. K.; KENTGENS, A. P. M. “A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes.” *Cem. Concr. Res.*, 38(6), 861–869, 2008.

NAJIGIVI, A.; KHALOO, A.; IRAJIZAD, A.; RASHID, S. A. Investigating the effects of using different types of SiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of binary blended concrete. Elsevier. *Composites*, 2013.

NAVARRO-BLASCO, I.; PEREZ-NICOLAS, M.; FERNANDEZ, J.M.; DURAN, A.; SIRERA, R.; ALVAREZ, J. I. Assessment of the interaction of polycarboxylate

superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives. Elsevier - Construction and Building Materials 73 (2014) 1–12.

NAZARI, A, RIAHI, S. Microstructural, thermal, physical and mechanical behavior of the self compacting concrete containing SiO₂ nanoparticles. Materials Science and Engineering A. 2010.

NAZARI, A, RIAHI, S. The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete. Composites: Part B. 2011.

NELSON, E.; GUILLOT, D. Well cementing. 2. ed. Sugar Lands: Schlumberger, 2006.

NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. CREMONINI, R. A. (Trad.). 5. ed., Porto Alegre: Bookman, 2016. 888 p.

NILI, M.; EHSANI, A.; Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. Elsevier - Materials and Design 75 (2015) 174–183.

NITA, Clóvis; JOHN, Vanderley Moacyr. Materiais pozolânicos: o metacaulim e a sílica ativa. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

NÓBREGA, A.K. Formulação de pastas cimentícias com adição de suspensões de quitosana para cimentação de poços de petróleo. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

NOCHAIYA, T.; CHAIPANICH, A. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. Applied Surface Science, Elsevier, 2010.

NUNES, C.; SLIZKOVÁ, Z.; STEFANIDOU, M.; NEMECEK, J. Microstructure of lime and lime-pozzolana pastes with nanosilica. Elsevier - Cement and Concrete Research 83 (2016) 152–163.

OESMAN, M.; HARYADI. Production and Application of Olivine Nano-Silica in Concrete. 5th International Conference on Nanomaterials and Materials Engineering. Materials Science and Engineering 204 (2017).

OLTULU, M.; SAHIN, R. Pore structure analysis of hardened cement mortars containing silica fume and different nano-powders, Constr. Build. Mater. 53 (2014) 658–664.

PAES, I. N. L. Avaliação do Transporte de Água em Revestimentos de argamassa nos momentos Iniciais Pós-Aplicação. Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Distrito Federal, 2004.

PAIVA, H.; VELOSA, A.; CACHIM, P.; FERREIRA, V. M. Effect of metakaolin dispersion on the fresh and hardened state properties of concrete. Cement and Concrete Research, v. 42, p. 607-612, 2012.

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

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; MELLADO, A.; ORDOÑEZ, L. M. Determination of amorphous sílica in rice husk ash by a rapid analytical method. Grupo de Investigación en Química de los Materiales (GIQUIMA), Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Valencia 46071, Spain, 2001.

PAYÁ, J. La transmutación sostenible de los residuos para nuevas materias primas en el ámbito del concreto. Dyna edición especial, Medellin, v. 79, n. 175, p. 38-47, 2012.

PENG, Z.; KONG, L. X.; LI, S.; CHEN, Y. HUANG, M. F. Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization. Composites Science and Technology, v. 67, 2007.

PÉREZ, G.; GUERRERO, A.; GAITERO, J. J.; GOÑI, S. Structural Characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra. Journal Mater Science. V 49, Pg 142 – 152, 2014.

POLOJU, K. K.; ANIL, V.; MANCHIRRYAL. Impact of nano silica on strength and durability properties of self-compacting concrete. International Journal of Advanced and Applied Sciences, 4(5) 2017, Pages: 120-126.

POUEY, M. T. F. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Porto Alegre – RS, 2006.

POURJAVADI, A.; FAKOORPOOR, S. M.; KHALOO, A.; HOSSEINI, P. Improving the performance of cement-based composites containing superabsorbent polymers by utilization of nano-SiO₂ particles. Elsevier, Material and Design, 2012.

POWERS, T. C., 1958, “Structure and physical properties of hardened Portland cement paste, Journal of American Ceramic Society, v. 41, n. 1, 1958.

PRATT P.L. Current Developments in Cement and Concrete Microstructure. International Journal of Building Pathology and Adaptation. Engineering Foundation, 1986.

PUNTES, J.; BARLUENGA.; PALOMAR. Effect of silica-based nano and micro additions on SCC at early age and on hardened porosity and permeability. Elsevier - Construction and Building Materials 81 (2015) 154–161.

PULIGILLA, S.; MONDAL, P. Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FTIR spectral subtraction, Cement and Concrete Research. 70 (2015) 39 - 49.

QING, Y. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. Elsevier. Construction and Building materials, 2012.

QING, Y.; ZENAN, Z.; Li, S.; RONGSHEN, C.; WUHAN, J. Univ. Technol.: Materials Science. Ed. 21 2008.

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

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

QUERCIA, G.; BROUWERS, H. J. H. Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures. In: FIB INTERNATIONAL PHD SYMPOSIUM IN CIVIL ENGINEERING, 8th, 2010, Kongens Lyngby. Proceedings. Lausanne: The International Federation for Structural Concrete, 2010.

QUERCIA, G.; SPIESZ, P.; HÜSKEN, G.; BROUWERS, J. EFFECTS OF AMORPHOUS NANO-SILICA ADDITIONS ON MECHANICAL AND DURABILITY PERFORMANCE OF SCC MIXTURES. Internacional Congress And Durability of Concrete (ICDC), 2012.

QUERCIA, G.; SPIESZ, P.; HÜSKEN, G.; BROUWERS, H. J. H. SCC modification by use of amorphous nano-silica. Cement and Concrete Composites. v. 45, p. 69-81, 2014.

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

RAMACHANDRAN, V. S. Thermal analysis. In: Handbook of Analytical Techniques in Concret Science and Technology. Editores: RAMACHANDRAN, V.S. BEAUDOIN; J. Buiding Material series. 2001.

RAMLI, M. B.; RICHARD, A. O. Characterization of metakaolin and study on early age mechanical strength of hybrid cementitious composites. Elsevier - Construction and Building Materials 121 (2016) 599–611.

RANGEL, G. W. A.. Difração de Raios-X para análise do concreto. Uberlândia: UFB, 2011. 32 p.

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. Construction and Building Materials, Amsterdam, v. 41, p. 303–318, abr. 2013.

RATO, V. N. P. M. Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2006.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLERE, A.M.; DRON, R. Appréciation de l'activité pouzzolannique des constituants secondaires. In: Congrès International de la Chimie des Ciments 7°, Paris 1980. Pv.III, IV-36/41.

REDDY, A. N.; MEENA. A COMPREHENSIVE OVERVIEW ON PERFORMANCE OF NANO SILICA CONCRETE. *International Journal of Pharmacy & Technology – IJPT* (2017) Vol. 9, No.1 | 5518-5529.

RÊGO, J. H. S. As cinzas de casca de arroz (CCAs) cristalina e amorfa amorfa como adição mineral ao cimento – Aspectos da microestrutura das pastas. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2004.

RÊGO, J. H. S.; NEPOMUCENO, A. A.; FIGUEIREDO, E. P.; HASPARYK, N.P.; BORGES, L.D. Effect of Particle Size of Residual Rice-Husk Ash in Consumption of Ca(OH)₂. *Jornal Materials Civil Engineer. American Society of Civil Engineers - 04014178-2*, 2014.

RÊGO, J. H. S.; NEPOMUCENO, A. A.; FIGUEIREDO, E. P.; HASPARYK. Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. *Elsevier - Construction and Building Materials*. 80 (2015) 56–68, 2015.

REGOURD, M., L'hydratation du ciment Portland, em *Le Béton Hydraulique*, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Ed. BARON J. E SAUTEREY R., Paris, 1982.

REPETTE, W. L. Concretos de última geração: presente e futuro, In: ISAIA, G.C. (ed.). *Concreto: ensino, pesquisa e realizações*, v. 2, cap. 49, pp. 1509-1550, São Paulo, IBRACON, 2005.

RICHARDSON, I.G.; GROVES, G.W.. Microstructure and Microanalysis of Hardened Ordinary Portland Cement Pastes”, *Jornal of Materials Science*, v.28, 1993.

ROCHA, G.G.N. Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Engenharia metalúrgica e de Minas, Belo Horizonte-MG, 2005.

ROHAN, J.; DEBNAT, N. C. Computation of X-ray powder diffractograms of cement components and its application to phase analysis and hydration performance of OPC cement. *Indian Academy of Sciences*. India, 2011.

ROJAS, M. F.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. CABRERA, J. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. *Cement and Concrete Research - Journal - Elsevier*, vol 30 (2000) 209 - 216.

ROJAS, M. F.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. Influence of metastable hydrated phases on the pore size distribution and degree of hydration of MK-blended cements cured at 60°C. *Cement and Concrete Research - Journal - Elsevier*, Vol 35 (2005) 1292 - 1298.

ROJAS, M. F. MARTINEZ-RAMIREZ, S.; BLASCO, T.; RODRIGUEZ, M. F. Evolution of Mineralogical Phases by ²⁷Al and ²⁹Si NMR in MK-Ca(OH)₂ System cured at 60°C. *Journal of American Ceramic Society*. 96 7 (2013) 2306 - 2310.

ROJAS, M. F.; RODRIGUEZ, O.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials: A review, *Construction and Building Materials - Journal - Elsevier*, vol 74 15 (2015) 37-48.

RONCERO, J., 2000, Effect of superplasticizers on the behavior of concrete in the fresh and hardened states: implications for high performance concretes. Doctoral Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España, 2000.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. Elsevier, *Construction and Building Materials*, 2010.

SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I.; RIVERA, J.; ROJAS, M. F. Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate. *Cement and Concrete Research - Journal - Elsevier*, vol. 29 (1999) 945-949.

SANTOS, T. A. C. E. Estudo da adição de polímero superabsorvente e nano partículas de sílica para melhorar propriedades de concretos de alta resistência. Dissertação de Mestrado—Brasília: Universidade de Brasília - UnB, 2016.

SARKAR, S. L., AIMIN, X., JANA, D., 2001, “Scanning electron microscopy X-ray microanalysis of concretes”. In: Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (eds), *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology – Principles, techniques, and applications*, New Jersey: Noyes Publications, 2001.

SEEKKUARACHCHIA, I. N., TANAKA, K., KUMAZAWA, H. Dispersion mechanism of nano - particulate aggregates using a high pressure wet - type Jet Mill. *Chemical Engineering Science*, n. 63, 2008.

SEFFF, L. Efeito da adição de micro e nanossílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento. Tese de Doutorado. UFSC, Florianópolis- SC, 2009.

SEFFF, L., LABRINCHA, J.A, FERREIRA, V. M, HOTZA, D, REPETTE, W. L. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building materials*, 2009.

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

SILVA, E. J. Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia – UNESP. Ilha Solteira – SP, 2009.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHAH, S.P.; SHARMA, U. Studies on Hydration of tricalcium Silicate Incorporating Silica Nano-particles. Springer International Publishing Switzerland. *Nanotechnology in Construction*, 2015.

SINGH, L.P.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHAH, S. P.; MISHRA, G.; AHALAWAT, S.; SHARMA, U. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating sílica nanoparticles. *Elsevier - Construction and Building Materials* 74 (2015) 278–286.

SINGH, L. P.; ALI, D.; SHARMA, U. Studies on optimization of silica nanoparticles dosage in cementitious system. Elsevier - Cement and Concrete Composites 70 (2016) 60 - 68.

SIVAKUMAR, G. Investigation on the Hydration Properties of the Rice Husk Ash Cement Using Ftir and Sem. Applied Physics Research. V. 01, N. 02, 2009.

SOARES, A. L. M. Efeito da adição de nanosilica nas propriedades mecânicas e microestruturais de argamassas para construção. Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2014.

SOBOLEV, K.; FLORES, I.; HERMOSILLO, R.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M. Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites. In: ACI SESSION ON NANOTECHNOLOGY OF CONCRETE: RECENT DEVELOPMENTS AND FUTURE PERSPECTIVES, 2006.

SOLDADO, E.; LOURENÇO, C.; COSTA, H. Influência da adição de nano-partículas no desempenho da matriz de betão. 5ª Jornada Portuguesa de Engenharia de Estruturas. Portugal, 2014.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia das argilas – Volume 1, 2 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1989.

SOUZA, J. Estudo da durabilidade de argamassas utilizando cinzas e casca de arroz no traço. Tese de doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Campina Grande – PB, 2008.

SOUZA, L. M. S. Estudo de Hidratação e Nanoindentação de Pastas de Cinza da Casca de Arroz e Cinza do Bagaco de Cana-de-Açúcar com Hidroxido de Calcio. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

STEFANIDOU, M; PAPAYIANNI, I. Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes. Elsevier, Composites, 2012.

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

TASHIMA, M. M. Cinza de Casca de Arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual Paulista – Ilha Solteira – SP, 2006.

TASHIMA, M. M.; FIORITI, C. F.; AKASAKI, J. L.; PAYÁ, J.; SOUZA, L. C.; MELGES, J. L. P. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa método de produção e atividade pozolânica. Ambiente Construído, São Paulo, v. 12, n. 2, p. 151-163, 2012.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. 3rd ed.; Thomas Telford: London, UK, 1997.

TEODORO, R.; CASCUDO, O.; CARASEK, H. Avaliação da durabilidade do concreto com diferentes tipos de metacaulim. In: 2º encontro luso-brasileiro de degradação de estruturas de betão. Anais... Laboratório Nacional de Engenharia Civil: Lisboa, 2016.

TOBÓN, J. I.; PAYÀ, J.J.; BORRACHERO, M.V.; RESTREPO, O. J. Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. *Construction and Building Materials* 36. 736–742. 2012.

TOBÓN, J. I.; RESTREPO, O. J.; PAYÁ, J. COMPARATIVE ANALYSIS OF PERFORMANCE OF PORTLAND CEMENT BLENDED WITH NANOSILICA AND SILICA FUME. *Dyna*, year 77, Nro. 163, pp. 3746. Medellin, September, 2010. ISSN 00127353.

TOBÓN, J. I.; PAYÁ, J.; RESTREPO, O. J. Study of durability of Portland cement mortars blended with silica nanoparticles. *Construction and Building Materials*. v. 80, p. 92-97, 2015.

TORKAMAN, J., ASHORI, A., MOMTAZI, A.S (2014). Using wood fiber waste, rice husk ash, and limestone powder waste as cement replacement materials for lightweight concrete blocks. *Construction and Building Materials*, Amsterdam, v. 50, p. 432-436, 2014.

TORRES, D.; FERNANDEZ-CARRASCO, L. J.; MARTINEZ-RAMIREZ, S. C-S-H gels in Blended Cements: Study by Infrared Spectroscopy. In: Proc. 14th International Congress on the Chemistry of Cement. Beijing/China. 2015. ICCC. [CD-ROM].

TUAN, N. V.; YE, G.; BREUGEL, K. V.; COPUROGLU, O. Hydration and microstructure of ultra high performance concrete incorporating rice husk ash. *Elsevier – Cement and Concrete Research* 41 (2011) 1104 – 1111.

TUTIKIAN, B. F.; ISAIA, G. C.; HELENE, P. Concreto de Alto e Ultra-Alto Desempenho. In: ISAIA, G. C. (Ed.). *Concreto: ciência e tecnologia*. 1. ed. São Paulo, 2003.

UGHEOKE, I. B.; MAMAT, O. A critical assessment and new research directions of rice husk silica processing methods and properties. *Maejo International Journal of Science and Technology*, 2012, 6(03), 430-448.

VÁSQUEZ, T. G. P. BIOSÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA A PARTIR DE CINZA DA CASCA DE ARROZ USANDO O FUNGO *Fusarium oxysporum*. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

YALCIN, N.; SEVINC, V. Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics International*, v. 27, p. 219-224, 2001.

YANG, R. Y., YU, A. B., CHOI, S. K., COATES, M. S. e CHAN, H. K. Agglomeration of fine particles subjected to centripetal compaction. *Powder Technology*, v. 184, 2008.

YAZICI, S.; AREL, H. S.; ANUK, D. Influences of metakaolin on the durability and mechanical properties of mortars. *Arabian Journal for Science & Engineering*, v.39. 8585-8592, 2014.

YU, A. B., STANDISH, N. e LU, L. Coal agglomeration and its effect on bulk density. *Powder Technology*, v. 82, 1995.2.

ZANNI, H., CHEYREZY, M., MARET, V., PHILIPPOT, S., NIETO, P., 1996, "Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RPC) using ^{29}Si NMR", *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 1, 1996.

ZAPATA, L. E. Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano- SiO_2 additions. Elsevier. *Construction and Building Materials*. V 41, Pg 708–716, 2013.

ZAHEDI, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; RAMEZANIANPOUR, A. A. Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration. Elsevier - *Construction and Building Materials* 78 (2015) 354–361.

ZHANG, M. H.; ISLAM, J.; PEETHAMPARAN, S. Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. Elsevier, *Cement & Concrete Composites*, 2012.

ZHAO, L.; GUO, X.; LIU, Y.; GE, C.; GUO, L.; SHU, X.; LIU, J. Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites. *The Royal Society of Chemistry* (2017), 7, 16688–16702.

ZHURAVLEV, L. T. Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas. *Langmuir*, v. 3, 1987.

ZULKIFLI, N.S.C.; RAHMAN I.; MOHAMAD, D.; HUSEIN, A. Green sol–gel route for the synthesis of structurally controlled sílica particles from rice husk for dental composite filler, *Ceramics International*, v. 39, n. 4, p. 4559-4567, 2012.

APÊNDICES

APÊNDICE A - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS PASTAS COM 7, 28 E 91
DIAS DE HIDRATAÇÃO

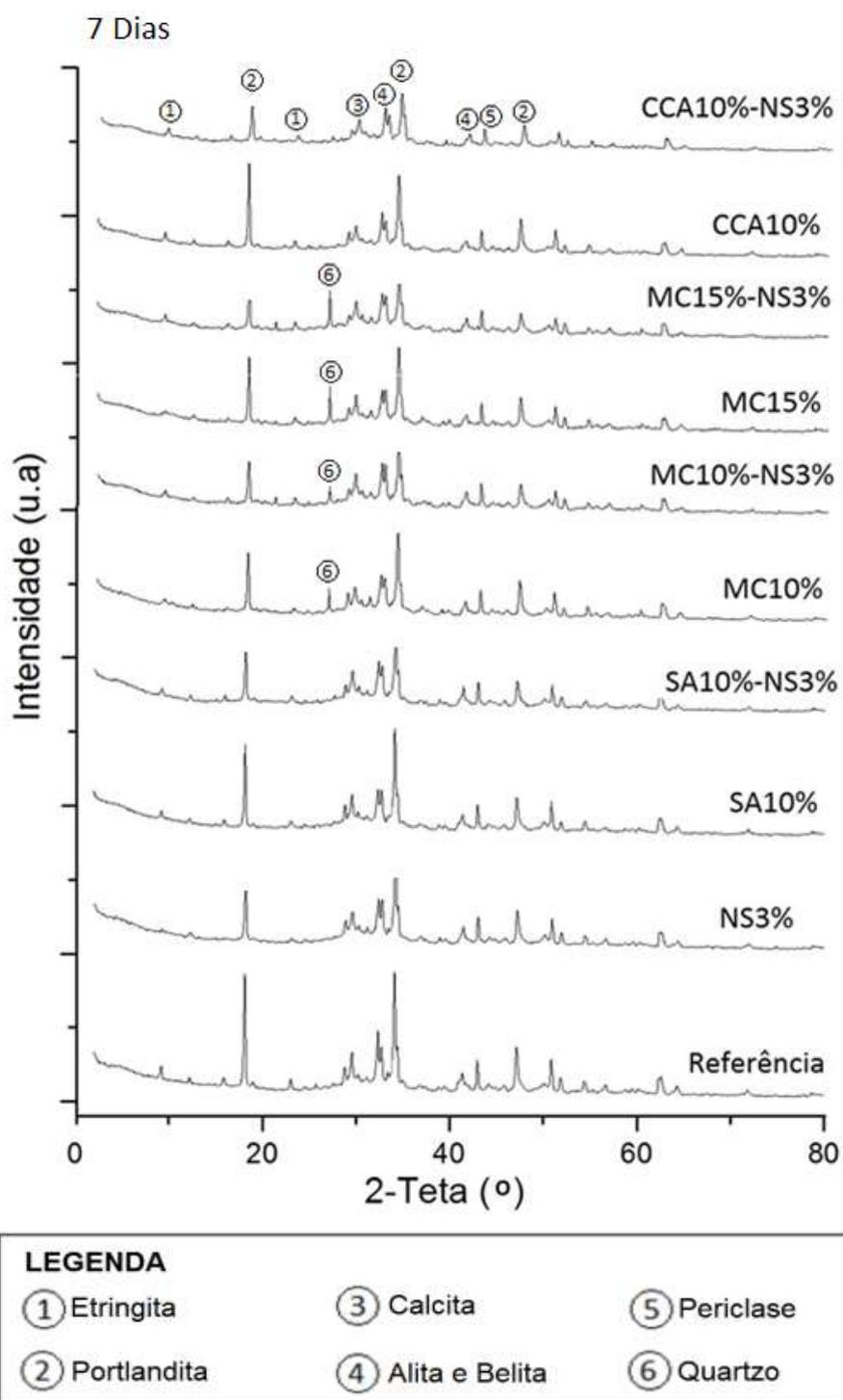


Figura A1 - Difratoogramas de Raios-X das pastas estudadas com 7 dias de hidratação.

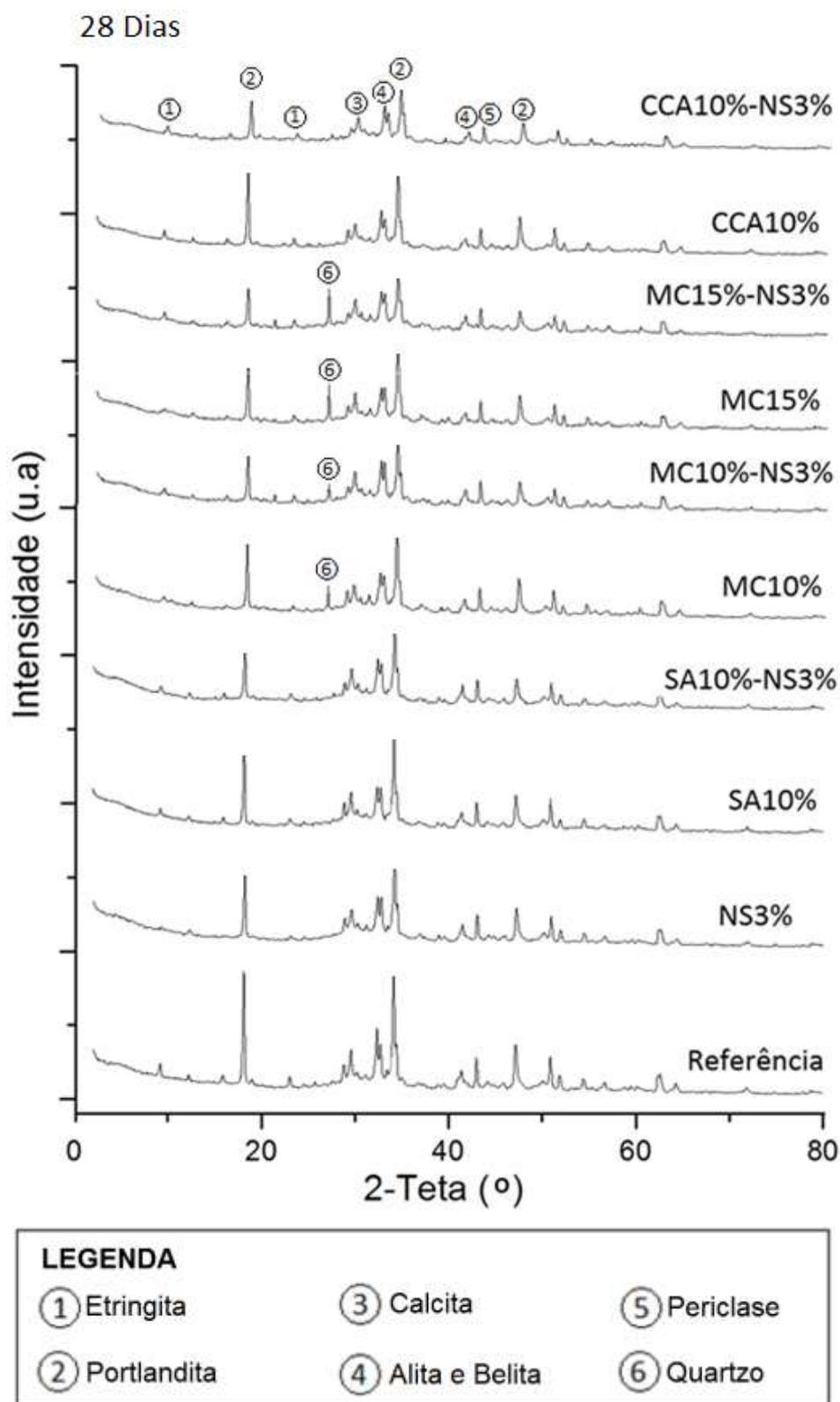
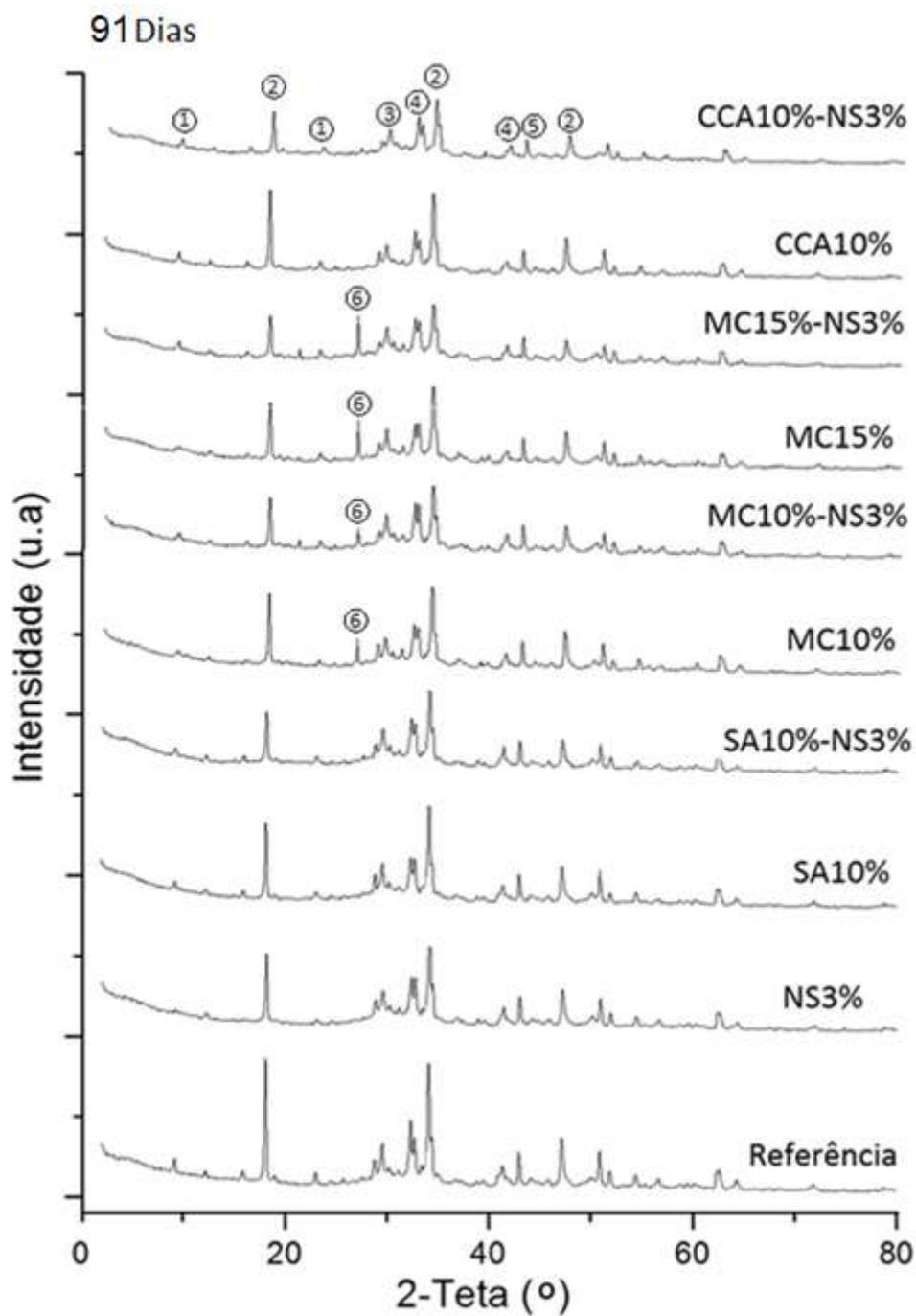


Figura A2 - Difratoformas de raios-X das pastas estudadas com 28 dias de hidratação.



LEGENDA		
① Etringita	③ Calcita	⑤ Periclase
② Portlandita	④ Alita e Belita	⑥ Quartzo

Figura A3 - Difratoogramas de raios-X das pastas estudadas com 91 dias de hidratação.

Tabela B3 - Compostos identificados por DRX para as pastas estudadas com 91 dias de hidratação.

AMOSTRAS	COMPOSTOS CONSTITUENTES						
	Etringita	Portlandita	Alita	Belita	Calcita	Periclase	Quartzo
REFERÊNCIA	X	X	X	X	X	X	-----
NS3-%	X	X	X	X	X	X	-----
SA 10%	X	X	X	X	X	X	-----
SA10%/NS-3%	X	X	X	X	X	X	-----
MC 10%	X	X	X	X	X	X	X
MC 10%/NS-3%	X	X	X	X	X	X	X
MC 15%	X	X	X	X	X	X	X
MC 15%/NS-3%	X	X	X	X	X	X	X
CCA 10%	X	X	X	X	X	X	-----
CCA10%/NS-3%	X	X	X	X	X	X	-----

APÊNDICE C - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS PASTAS COM 3, 7, 28 E 91 DIAS DE HIDRATAÇÃO

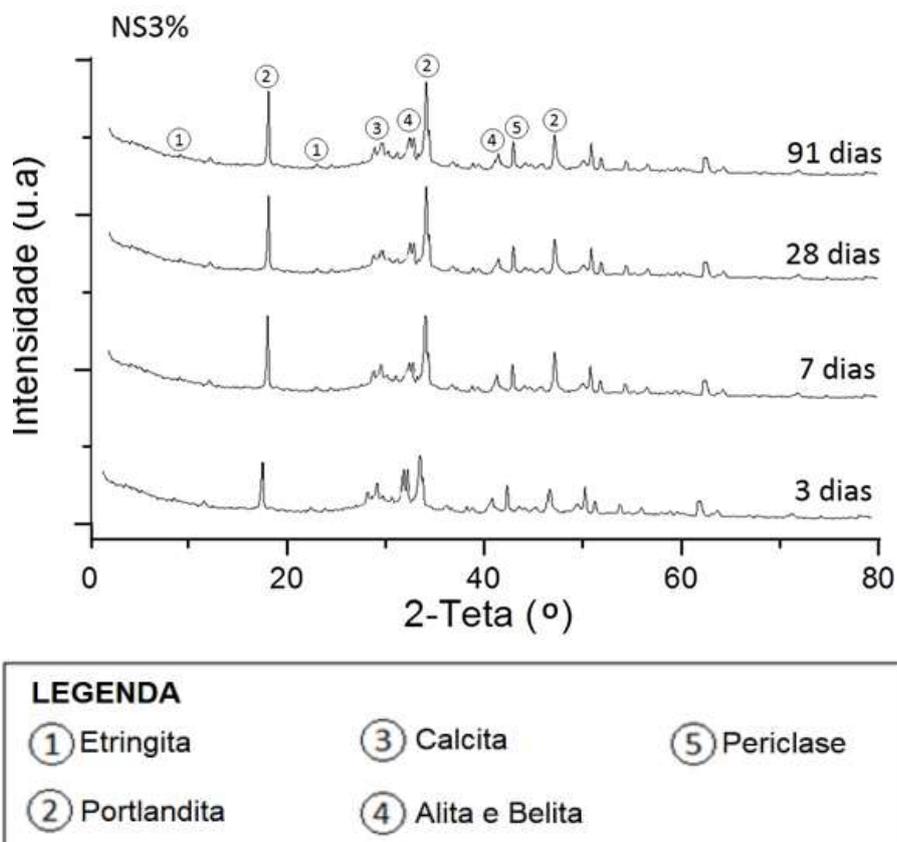


Figura C1 - Difratogramas de raios-X da pasta com 3% de nanossílica coloidal para as idades, de baixo para cima, de 3, 7, 28 e 91 dias.

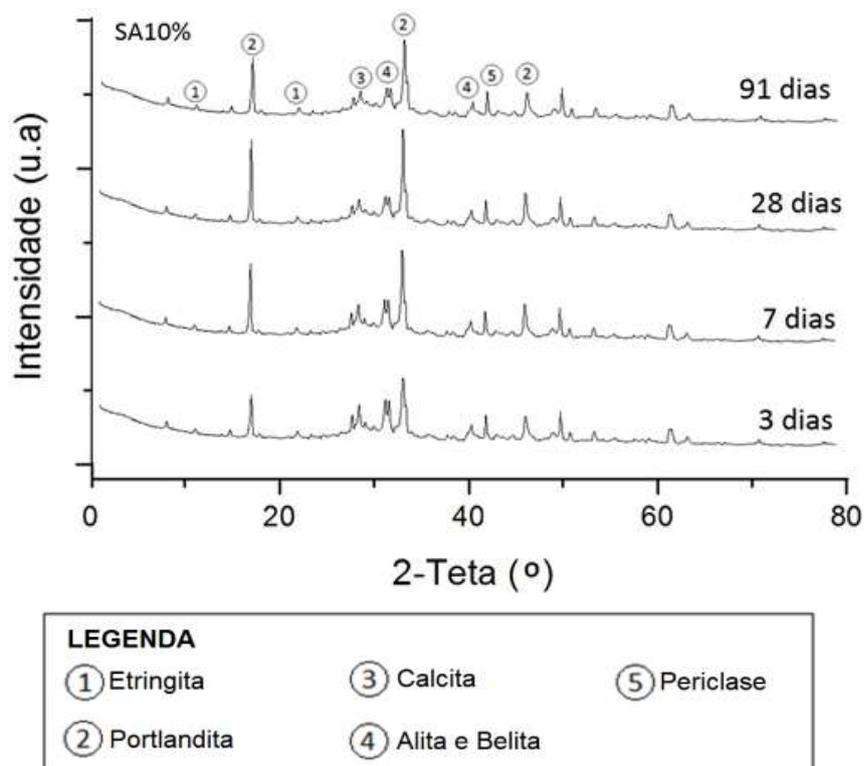


Figura C2 - Difratomogramas de raios-X da pasta com 10% de sílica ativa para as idades, de baixo para cima, de 3, 7, 28 e 91 dias.

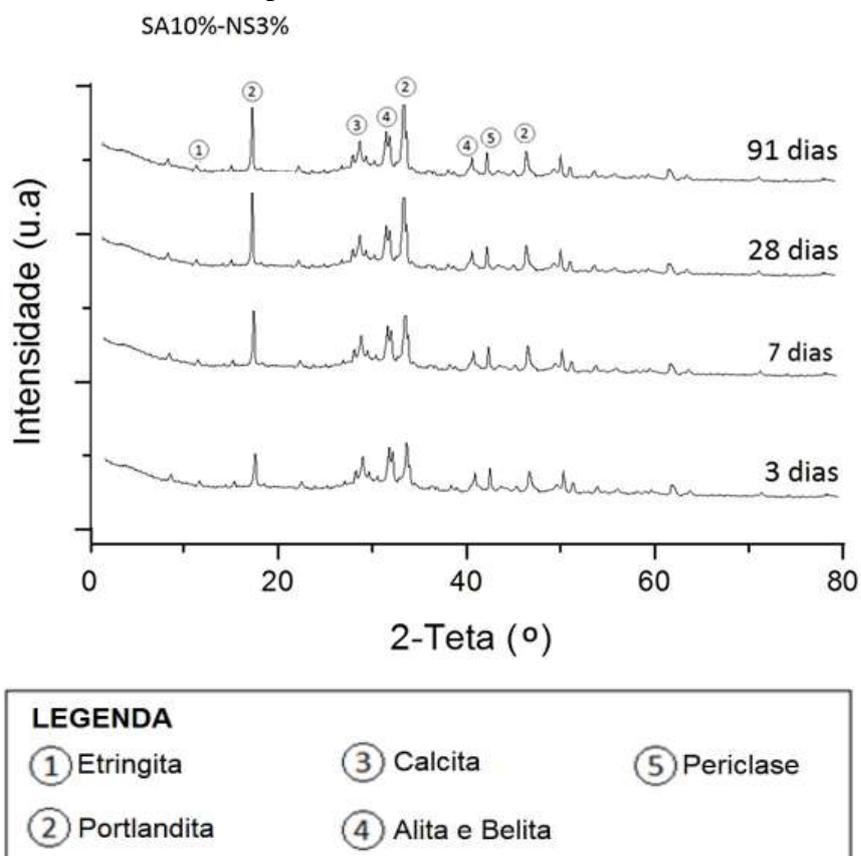


Figura C3 - Difratomogramas de raios-X da pasta com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal para as idades, de baixo para cima, de 3, 7, 28 e 91 dias.

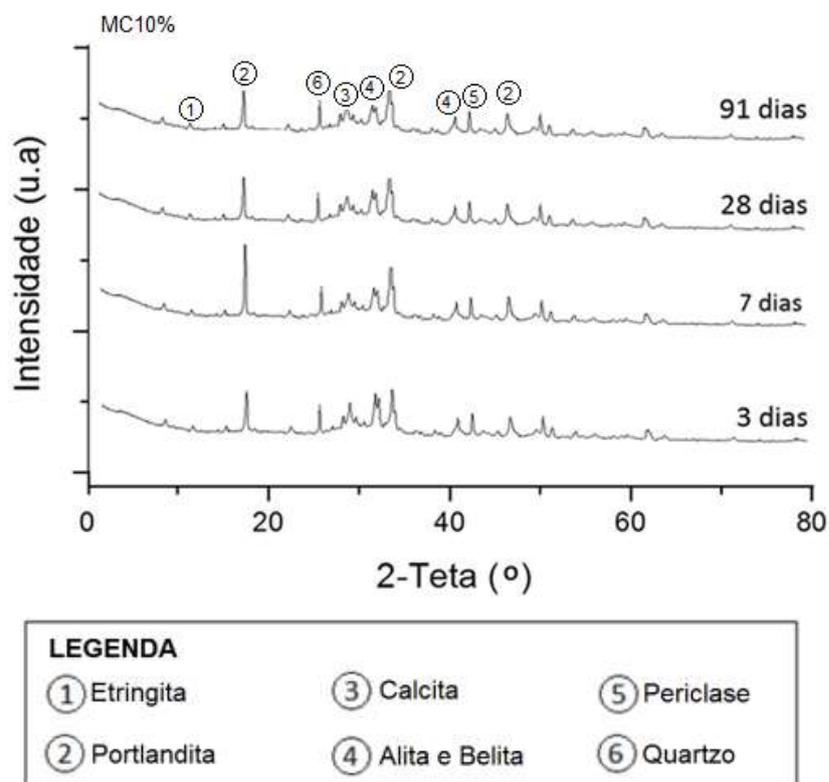


Figura C4 - Difratoogramas de raios-X da pasta com 10% de metacaulim para as idades, de baixo para cima, de 3, 7, 28 e 91 dias.

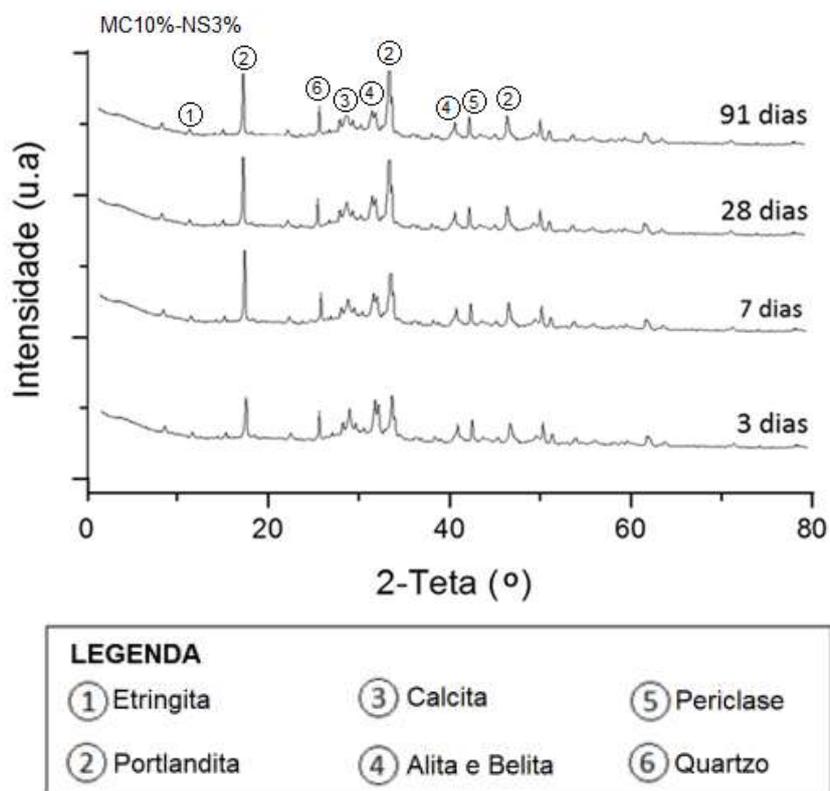


Figura C5 - Difratoogramas de raios-X da pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal para as idades, de baixo para cima, de 3, 7, 28 e 91 dias.

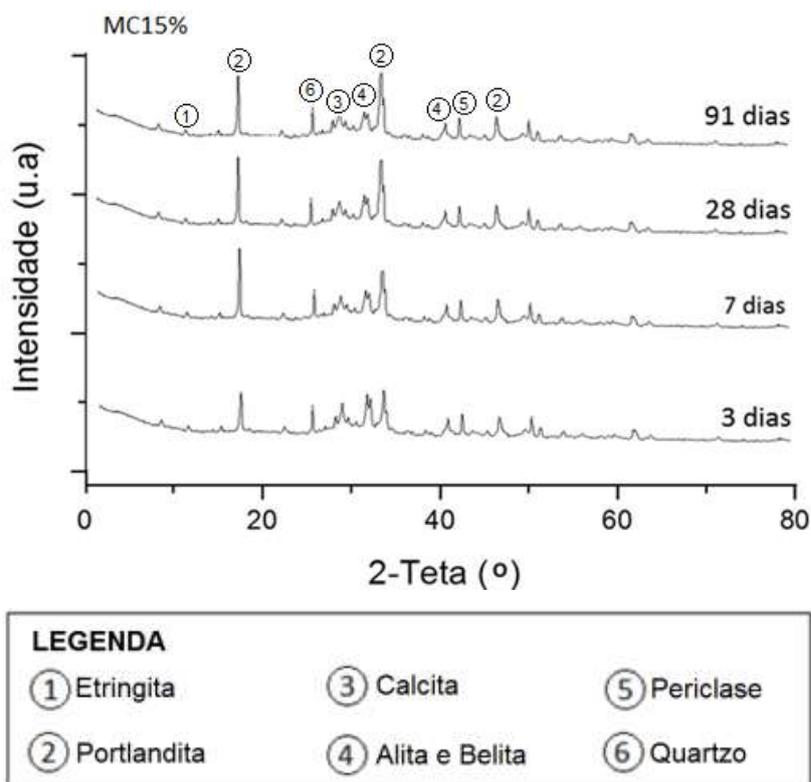


Figura C6 - Difratoogramas de raios-X da pasta com 15% metacaulim para as idades, de baixo para cima, de 3, 7, 28 e 91 dias.

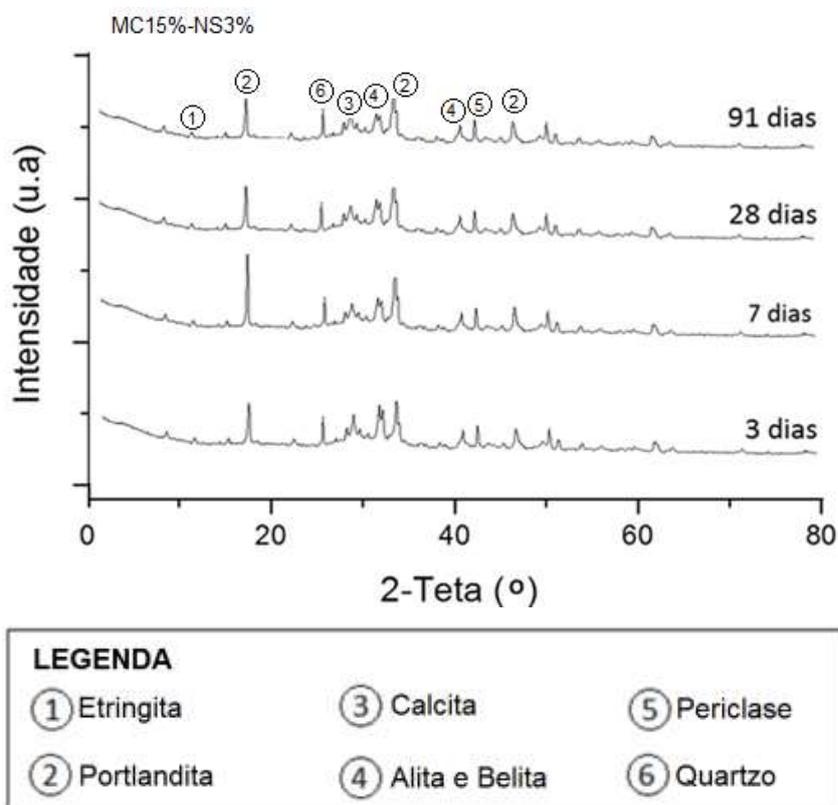


Figura C7 - Difratoogramas de raios-X da pasta com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal para as idades, de baixo para cima, de 3, 7, 28 e 91 dias.

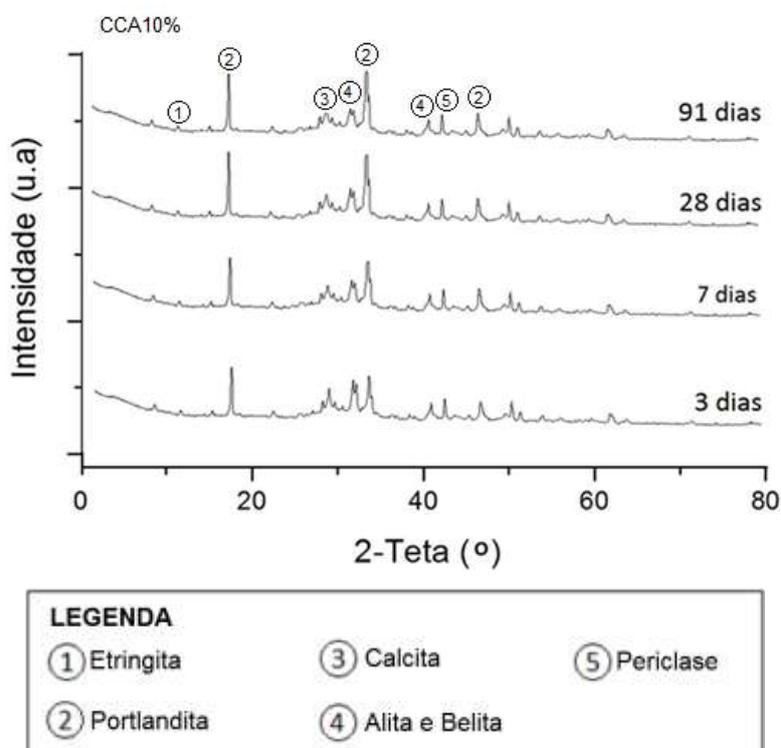


Figura C8 - Difrátogramas de raios-X da pasta com 10% de cinza de casca de arroz para as idades, de baixo para cima, de 3, 7, 28 e 91 dias.

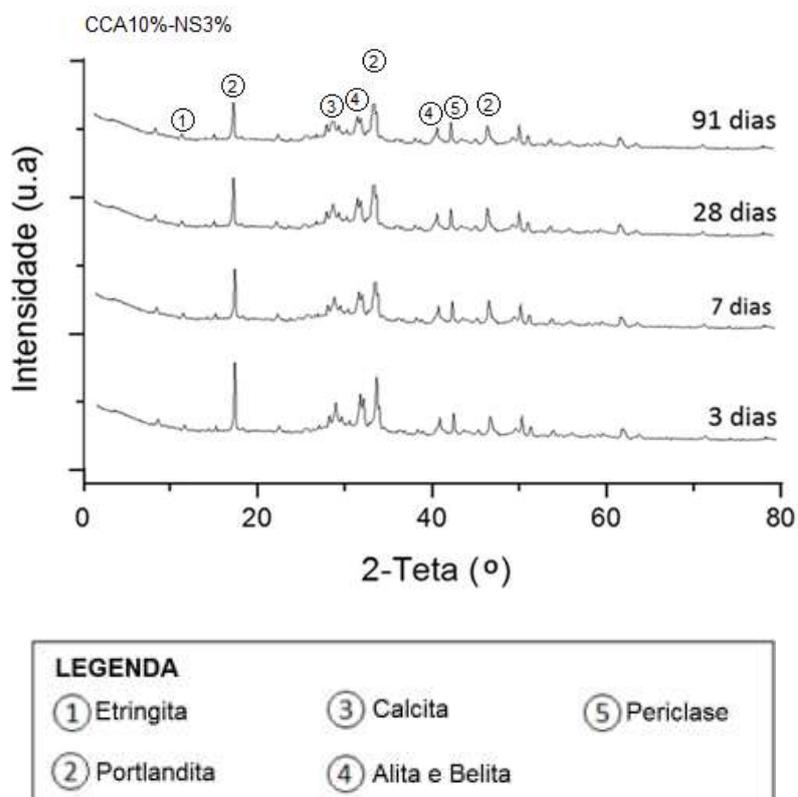


Figura C9 - Difrátogramas de raios-X da pasta com 10% de cinza de casca de arroz e 3% de nanossílica coloidal para as idades, de baixo para cima, de 3, 7, 28 e 91 dias.

APÊNDICE D - ANÁLISE TERMODRAVIMÉTRICA (TG/DTA) DAS PASTAS AOS 7, 28 E 91 DIAS DE HIDRATAÇÃO.

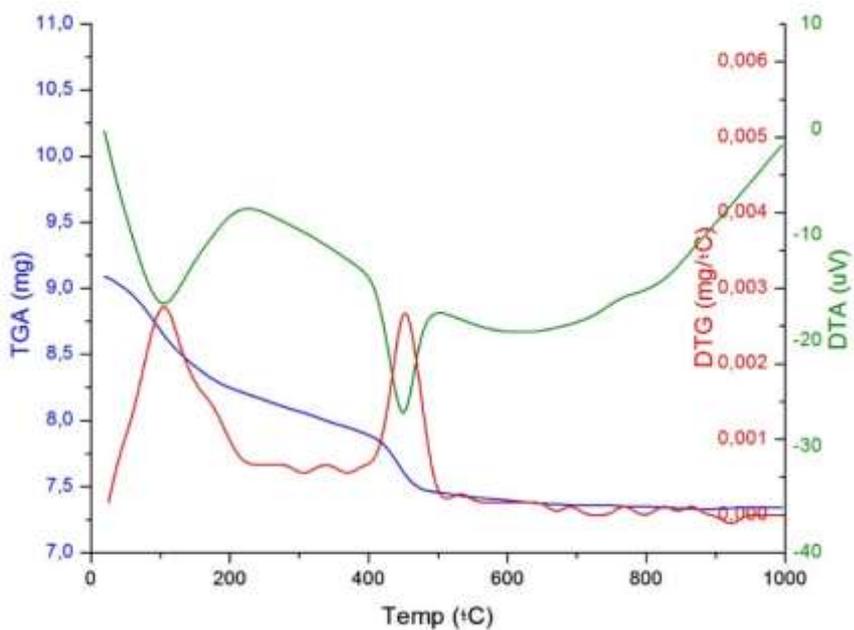


Figura D1 – Análise termogravimétrica da pasta referência com 7 dias de hidratação.

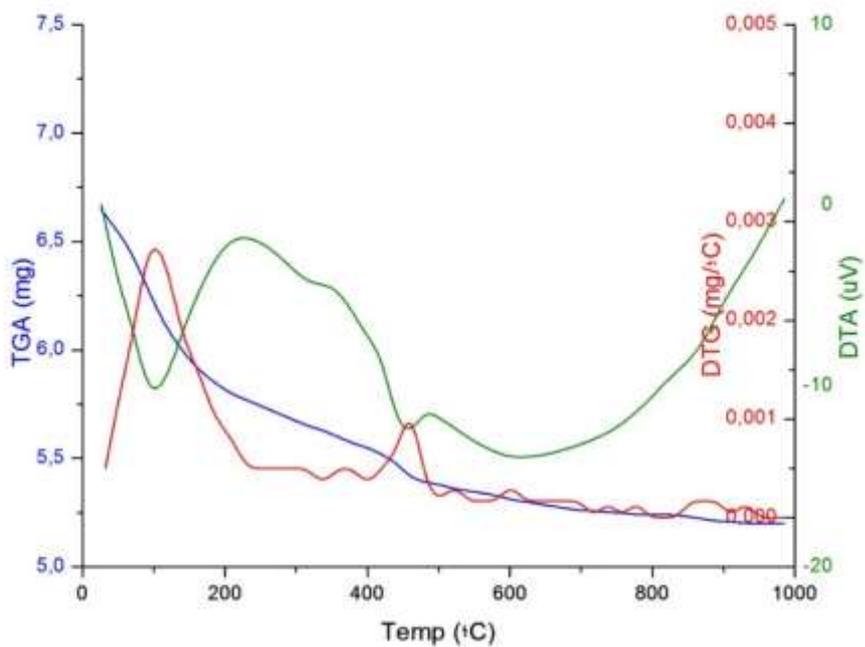


Figura D2 – Análise termogravimétrica da pasta NS3% com 7 dias de hidratação.

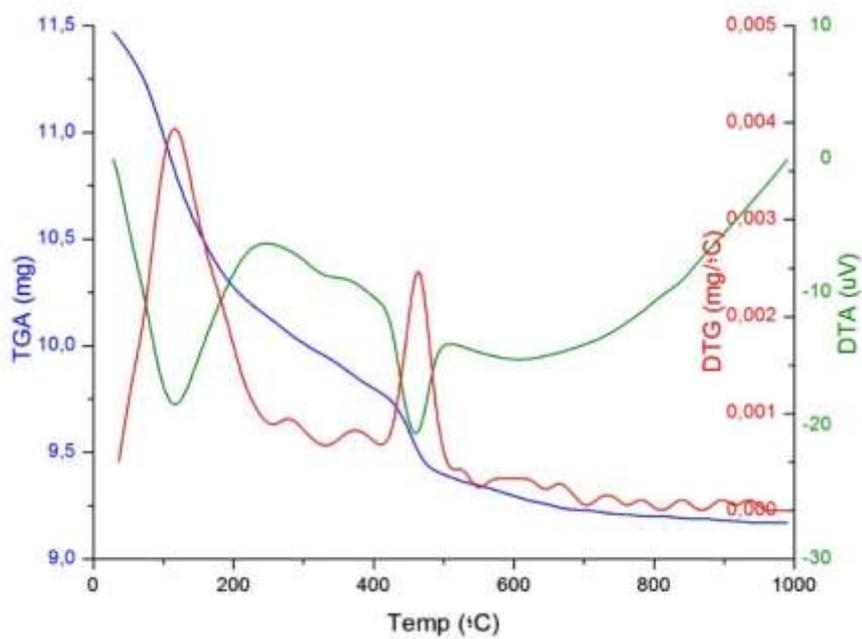


Figura D3 – Análise termogravimétrica da pasta SA10% com 7 dias de hidratação.

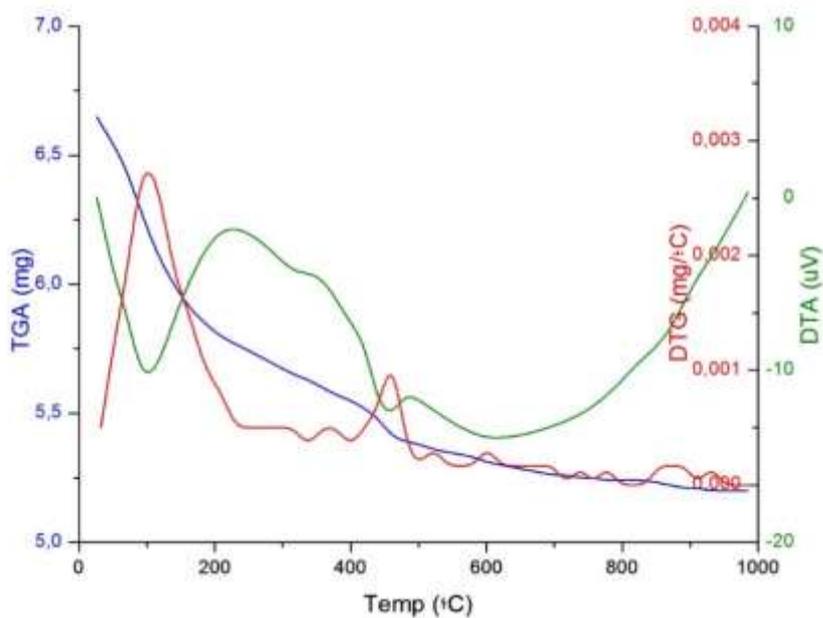


Figura D4 – Análise termogravimétrica da pasta SA10%-NS3% com 7 dias de hidratação.

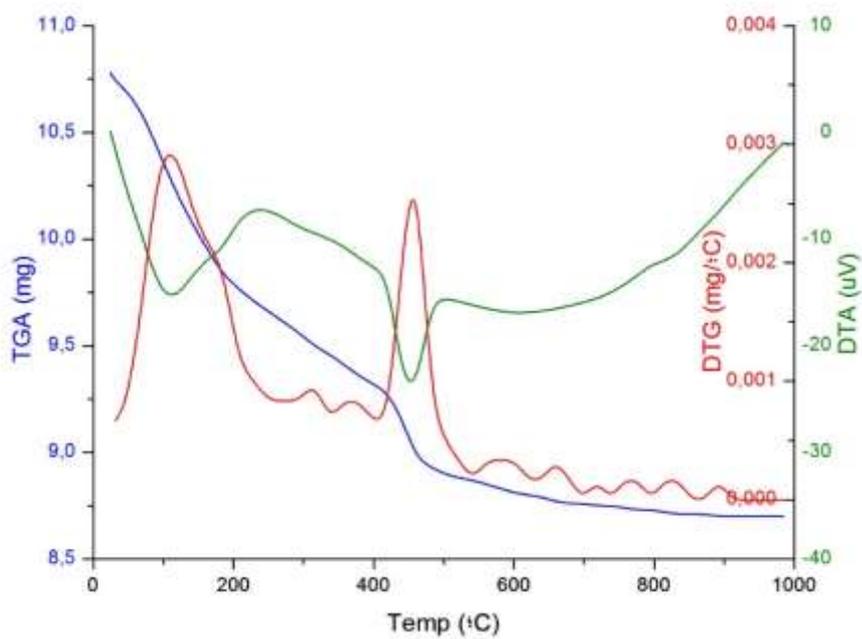


Figura D5 – Análise termogravimétrica da pasta MC10% com 7 dias de hidratação.

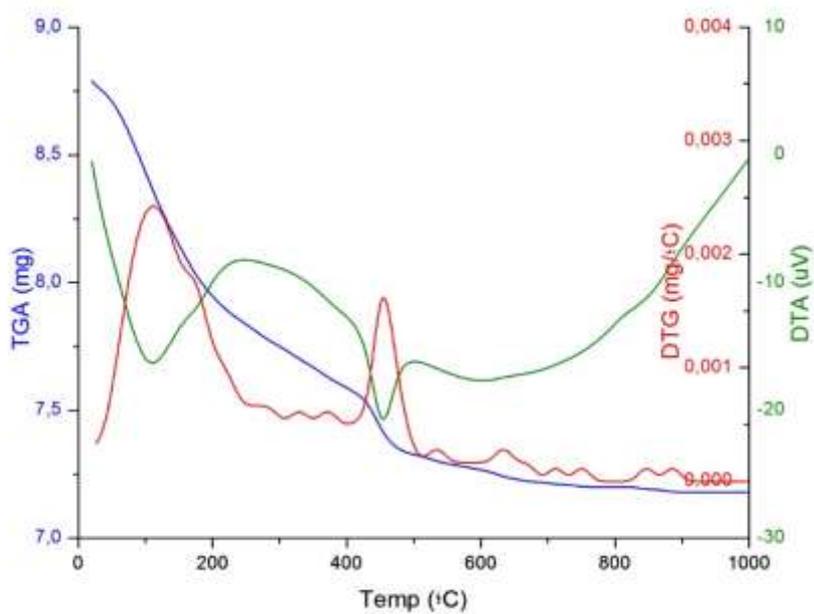


Figura D6 – Análise termogravimétrica da pasta MC10%-NS3% com 7 dias de hidratação.

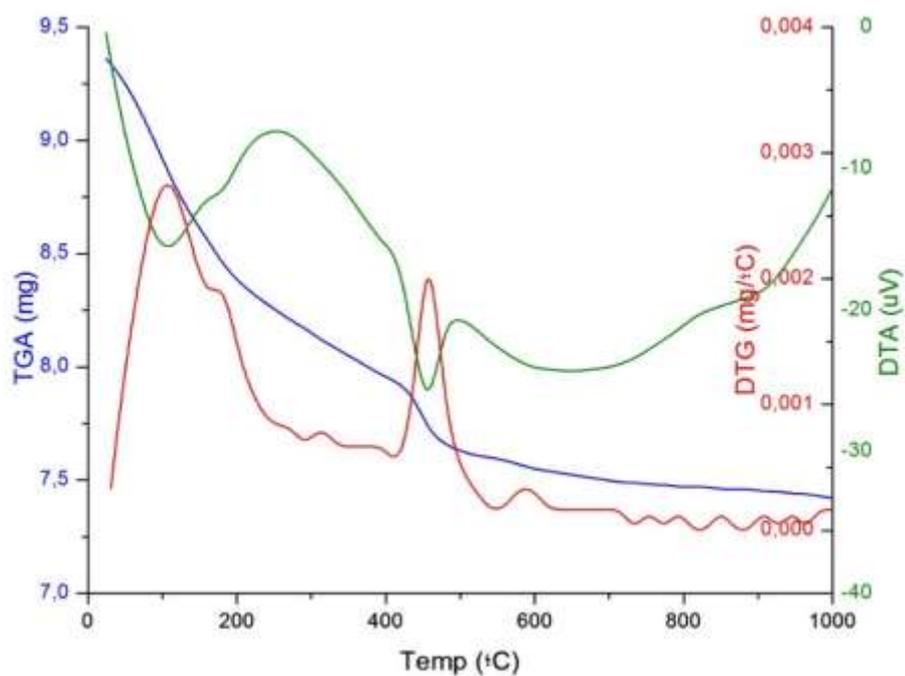


Figura D7 – Análise termogravimétrica da pasta MC15% com 7 dias de hidratação.

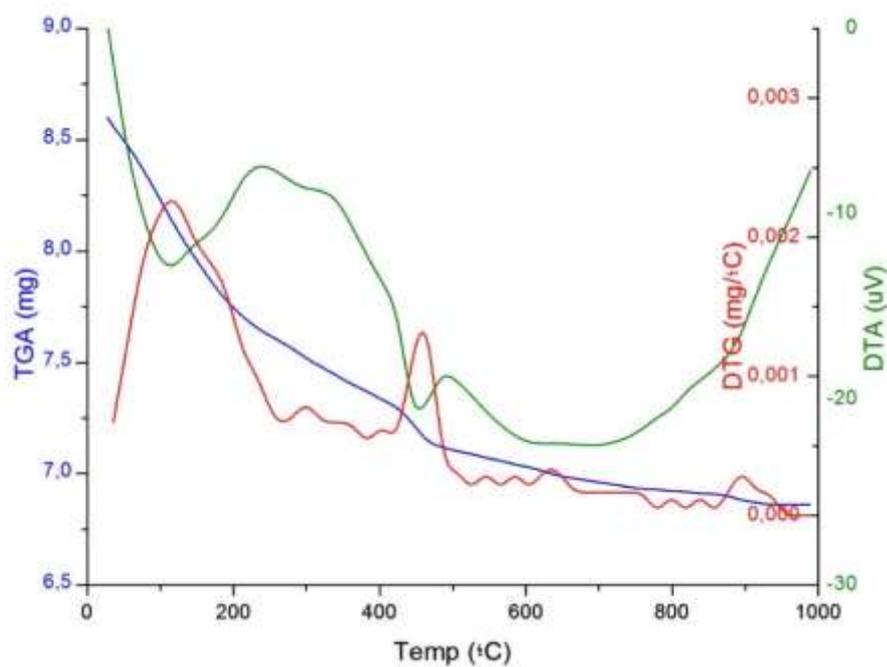


Figura D8 – Análise termogravimétrica da pasta MC15%-NS3% com 7 dias de hidratação.

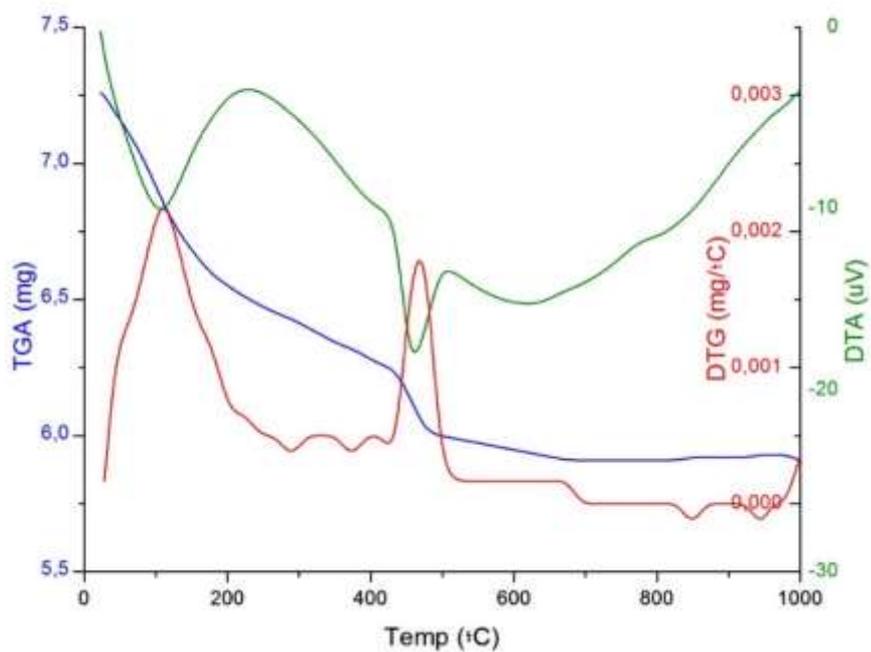


Figura D9 – Análise termogravimétrica da pasta CCA10% com 7 dias de hidratação.

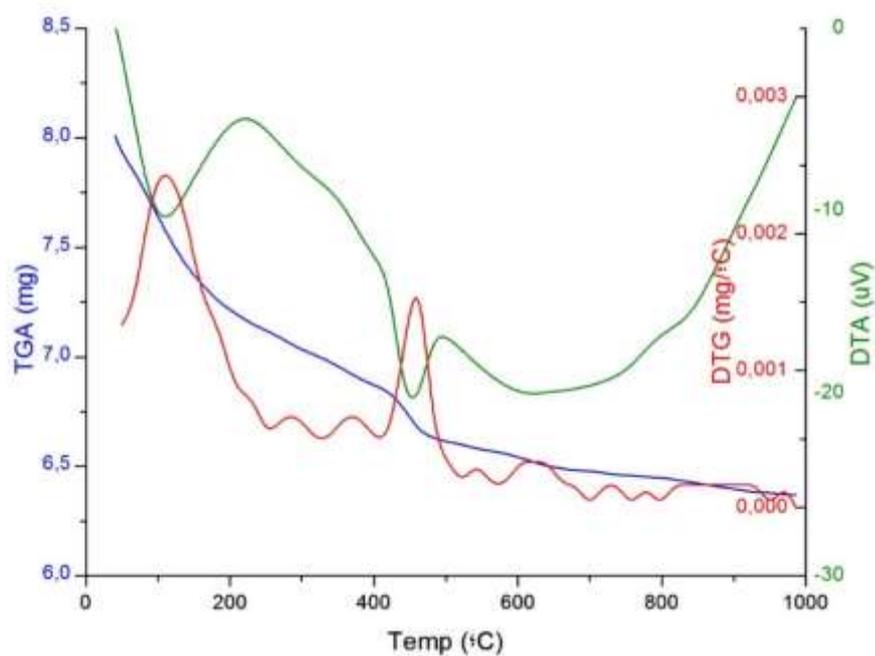


Figura D10 – Análise termogravimétrica da pasta CCA10%-NS3% com 7 dias de hidratação.

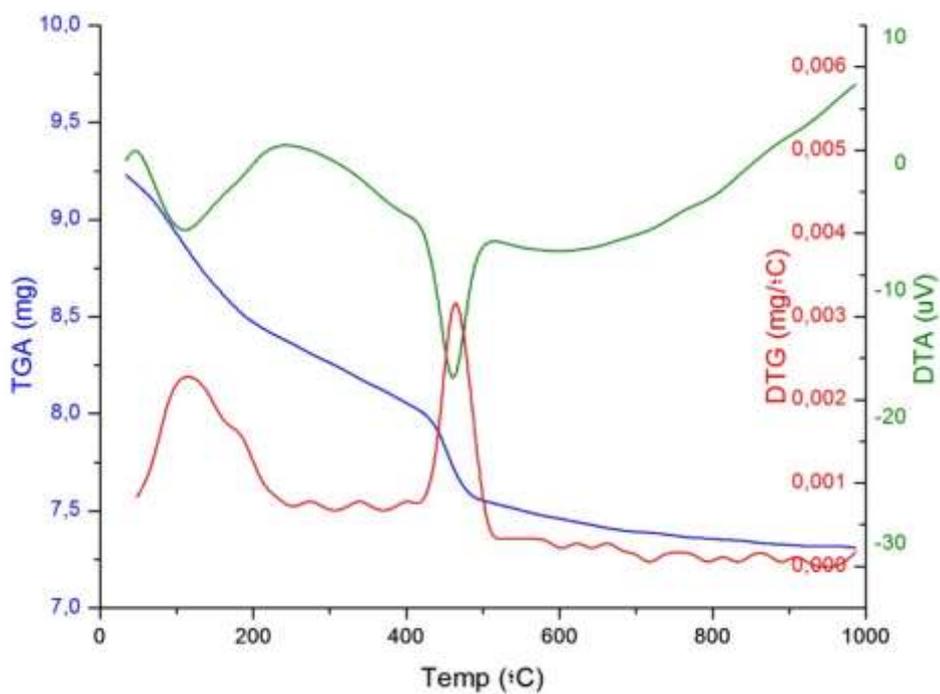


Figura D11 – Análise termogravimétrica da pasta referência com 28 dias de hidratação.

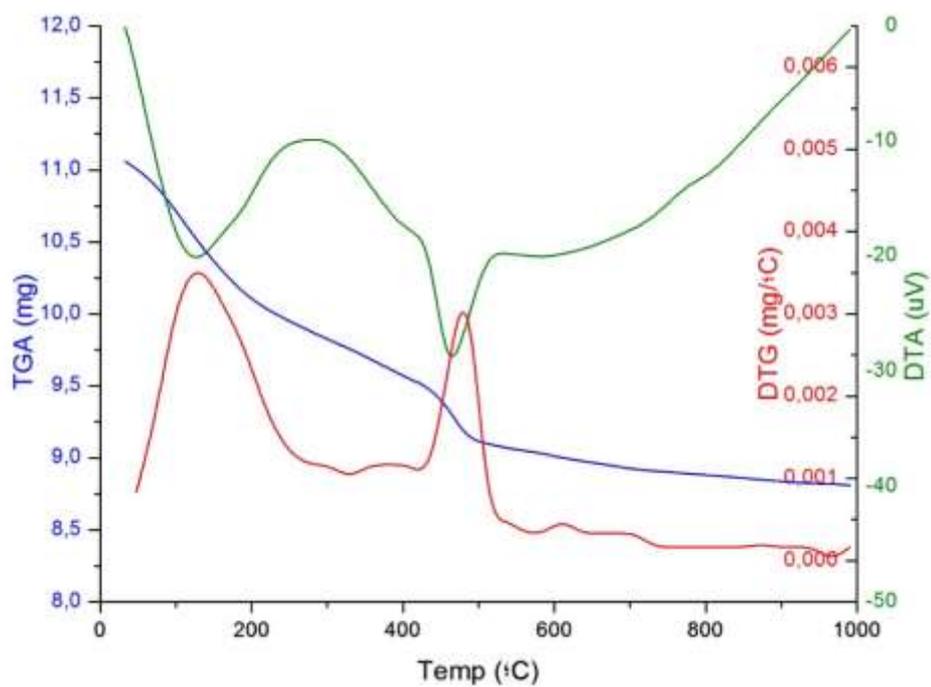


Figura D12 – Análise termogravimétrica da pasta NS3% com 28 dias de hidratação.

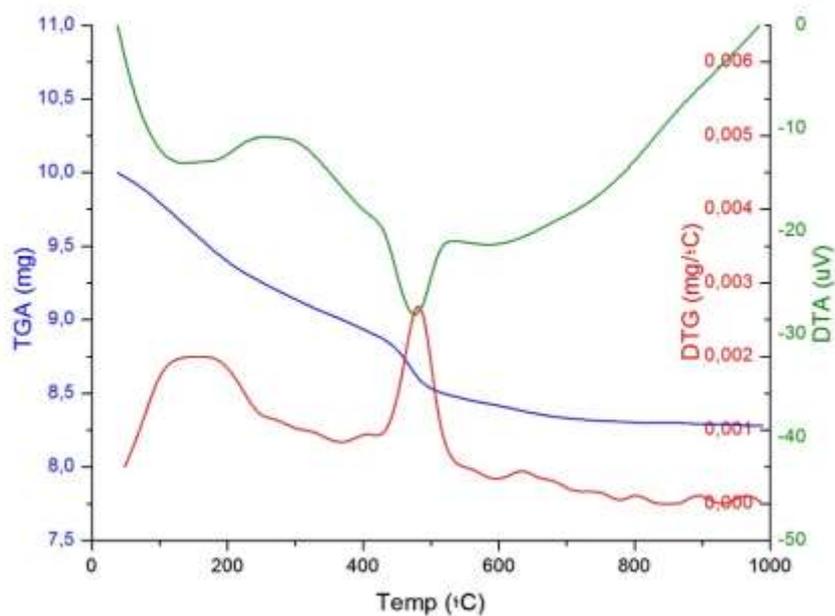


Figura D13 – Análise termogravimétrica da pasta SA10% com 28 dias de hidratação.

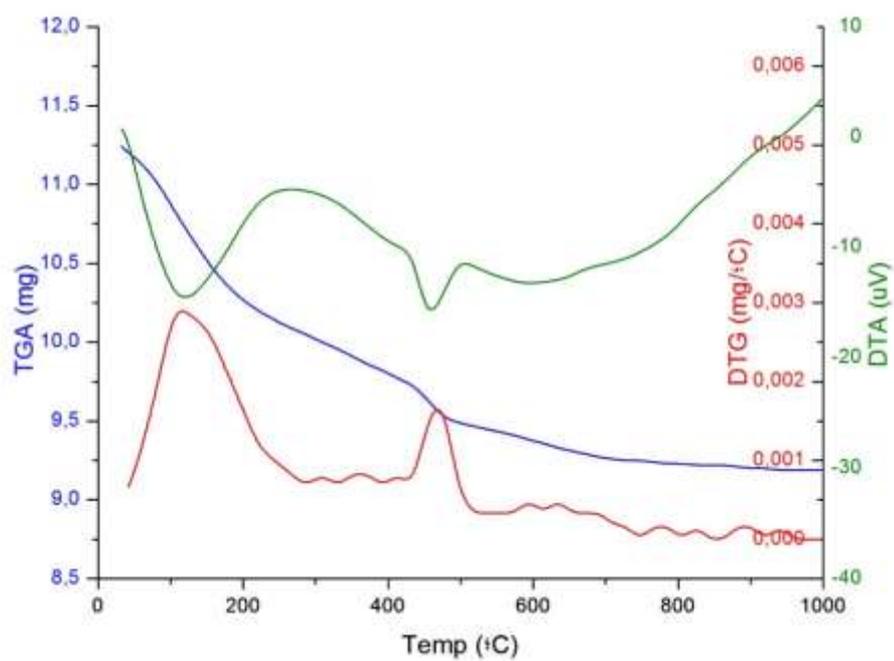


Figura D14 – Análise termogravimétrica da pasta SA10%-NS3% com 28 dias de hidratação.

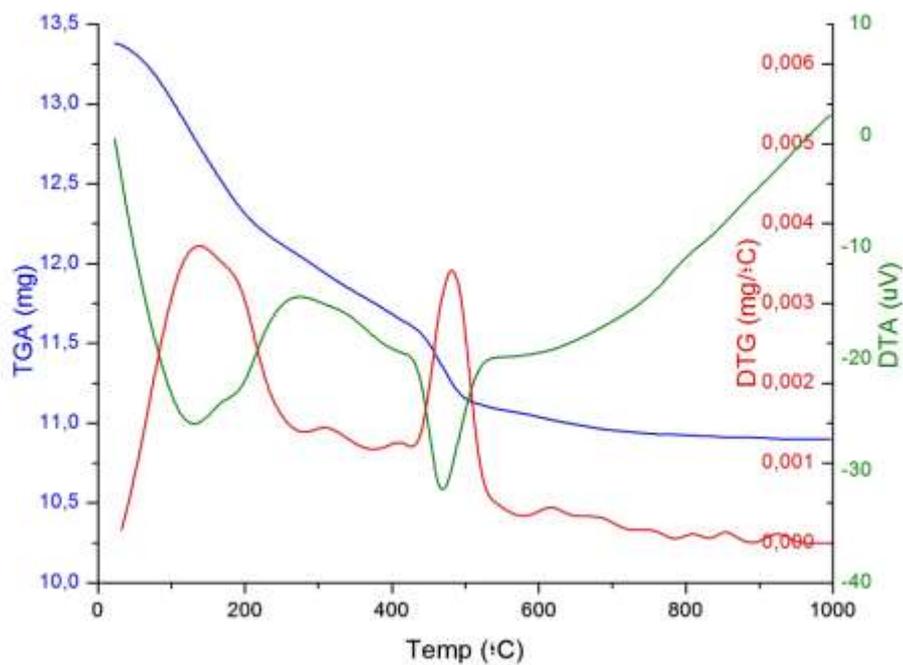


Figura D15 – Análise termogravimétrica da pasta MC10% com 28 dias de hidratação.

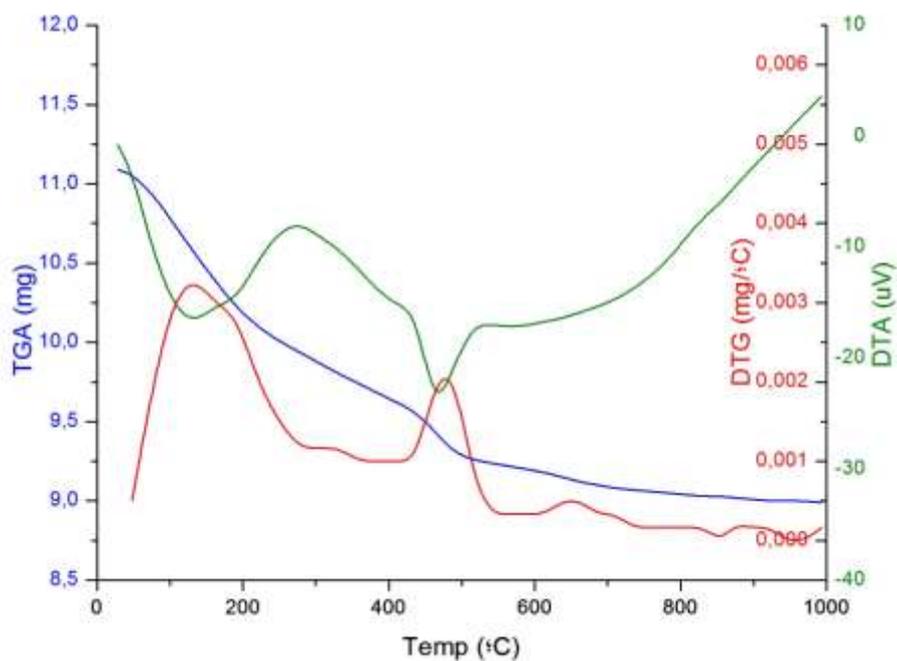


Figura D16 – Análise termogravimétrica da pasta MC10%-NS3% com 28 dias de hidratação.

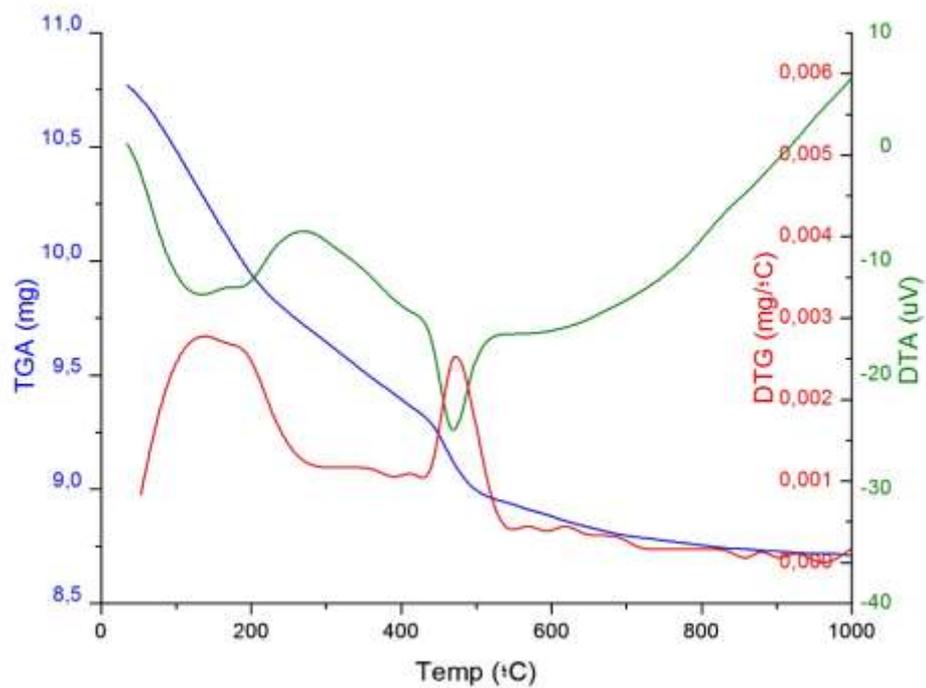


Figura D17 – Análise termogravimétrica da pasta MC15% com 28 dias de hidratação.

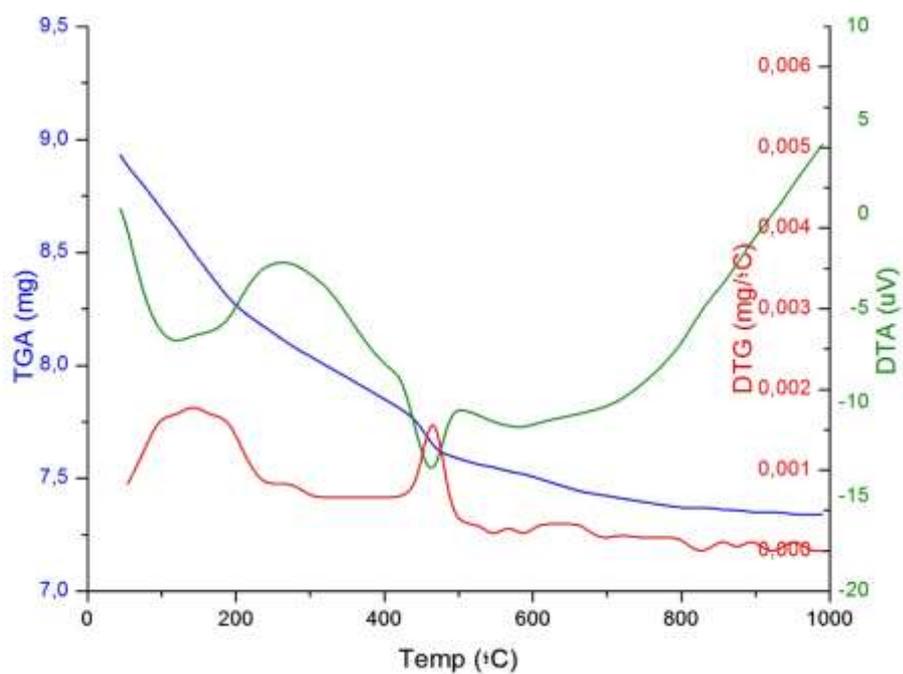


Figura D18 – Análise termogravimétrica da pasta MC15%-NS3% com 28 dias de hidratação.

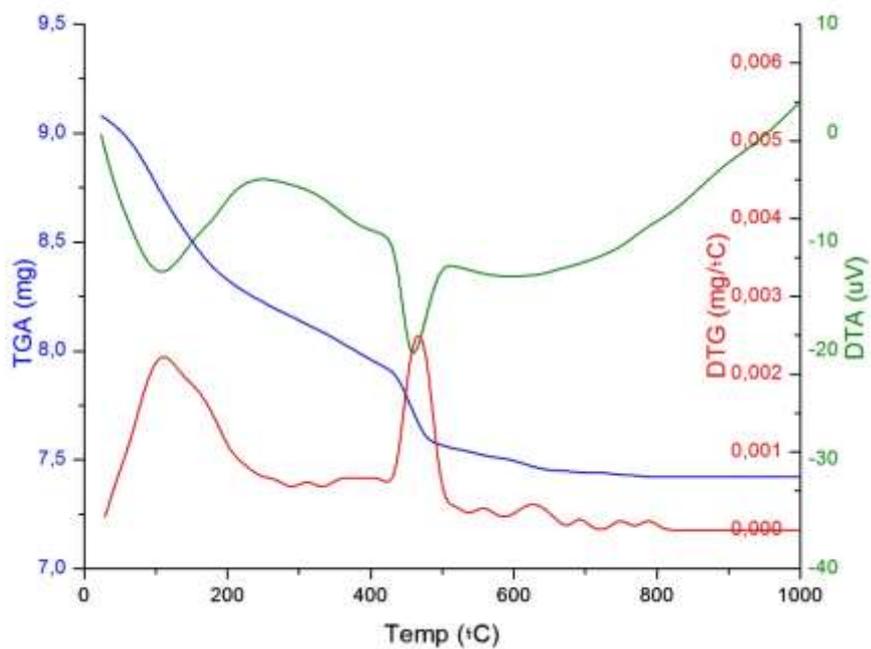


Figura D19 – Análise termogravimétrica da pasta CCA10% com 28 dias de hidratação.

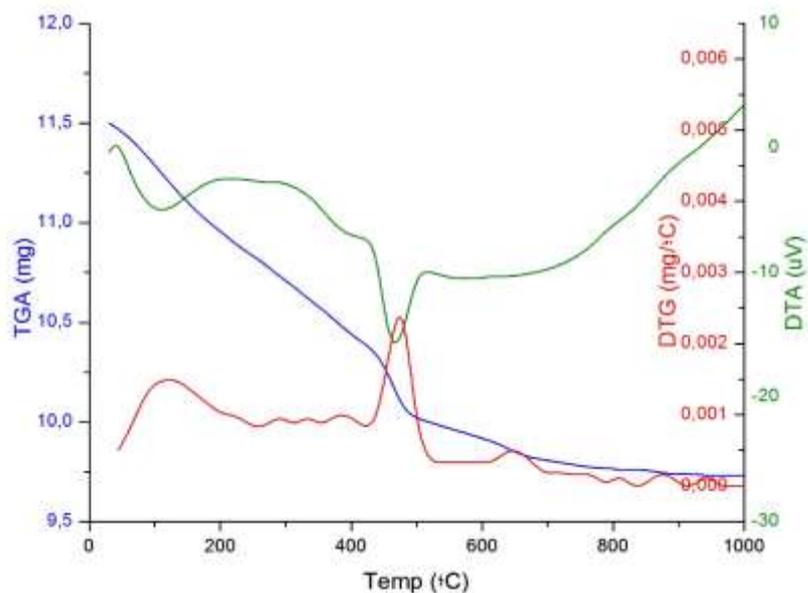


Figura D20 – Análise termogravimétrica da pasta CCA10%-NS3% com 28 dias de hidratação.

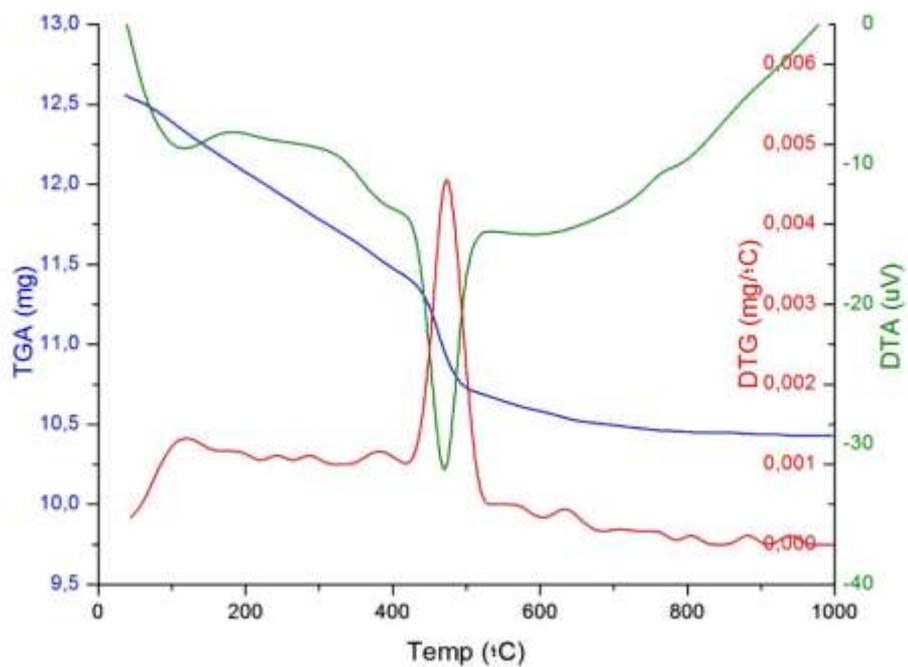


Figura D21 – Análise termogravimétrica da pasta referência com 91 dias de hidratação.

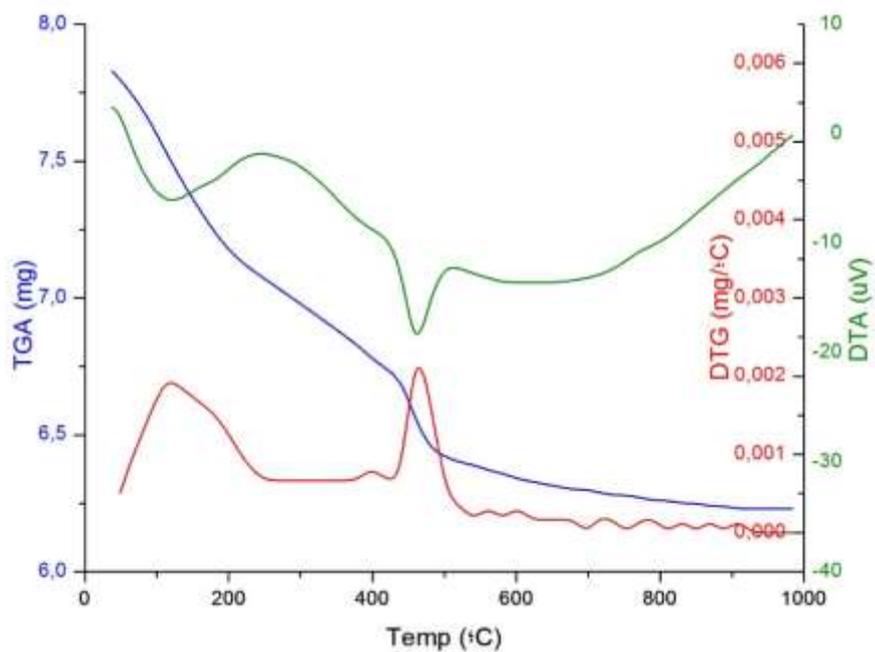


Figura D22 – Análise termogravimétrica da pasta NS3% com 91 dias de hidratação.

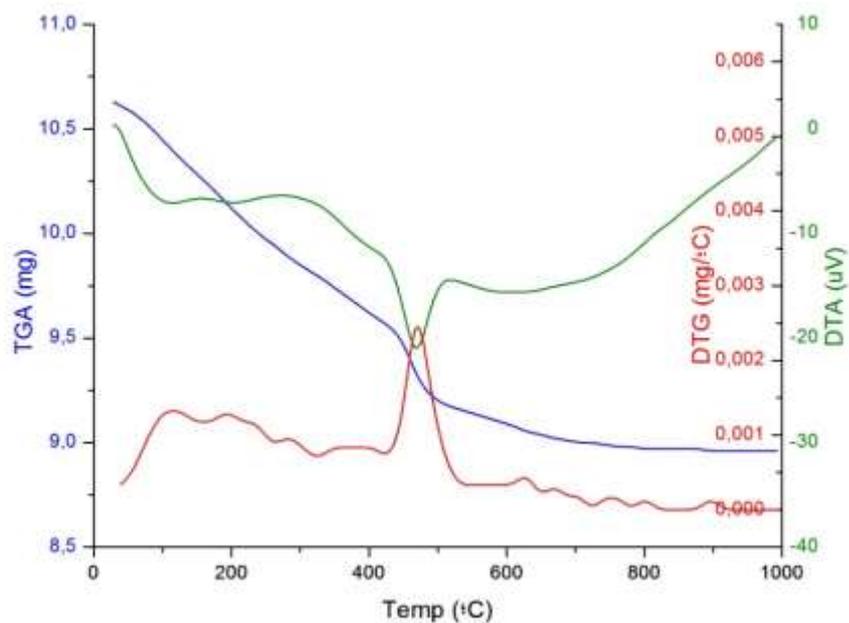


Figura D23 – Análise termogravimétrica da pasta SA10% com 91 dias de hidratação.

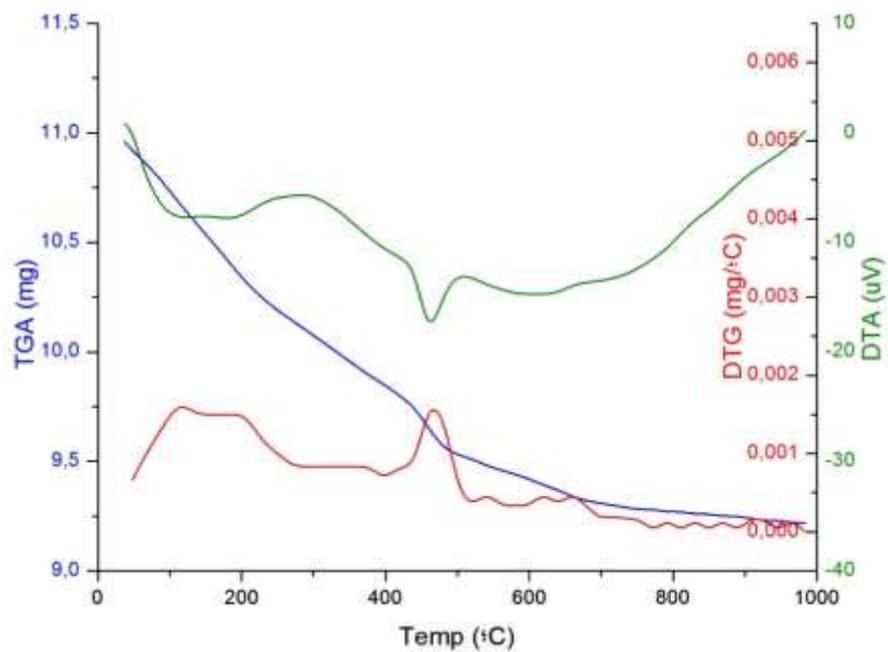


Figura D24 – Análise termogravimétrica da pasta SA10%-NS3% com 91 dias de hidratação.

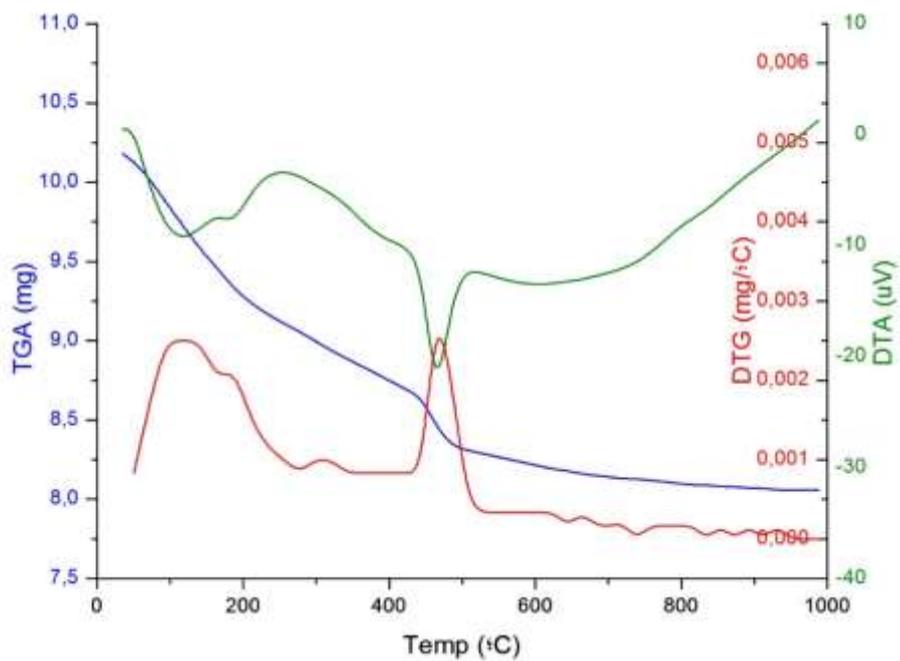


Figura D25 – Análise termogravimétrica da pasta MC10% com 91 dias de hidratação.

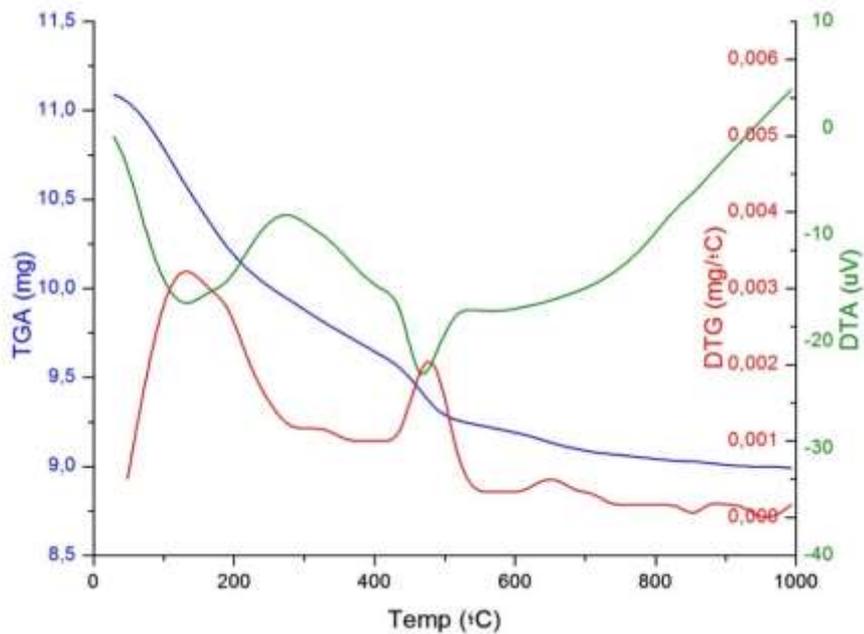


Figura D26 – Análise termogravimétrica da pasta MC10%-NS3% com 91 dias de hidratação.

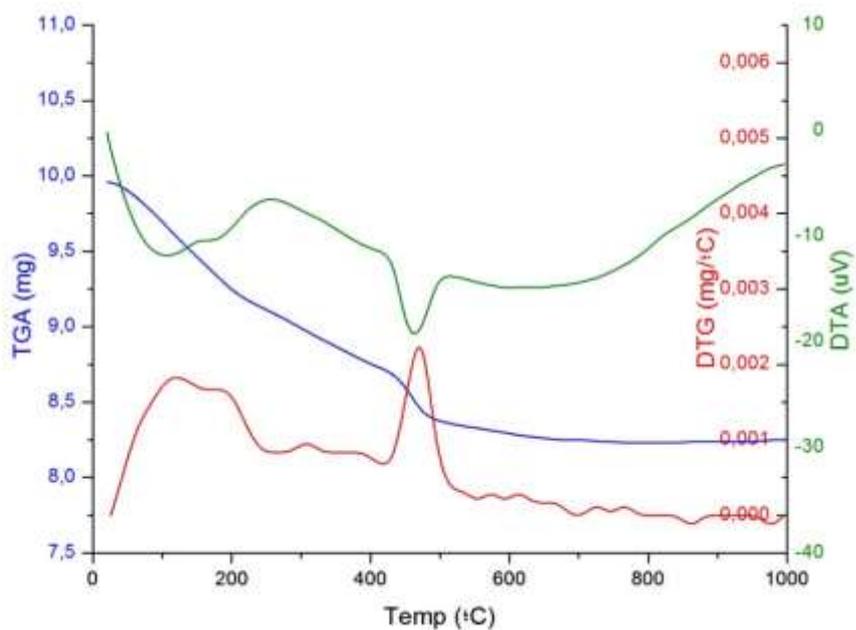


Figura D27 – Análise termogravimétrica da pasta MC15% com 91 dias de hidratação.

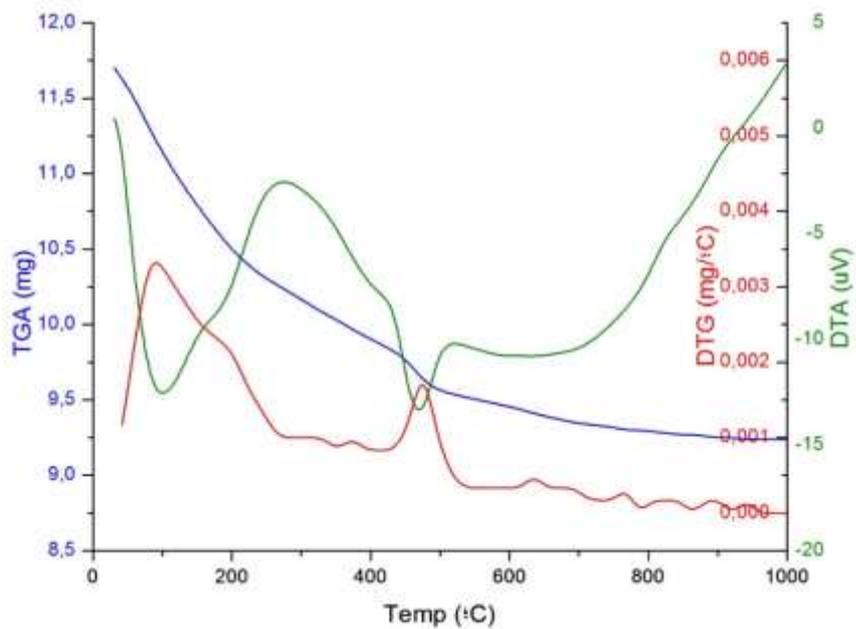


Figura D28 – Análise termogravimétrica da pasta MC15%-NS3% com 91 dias de hidratação.

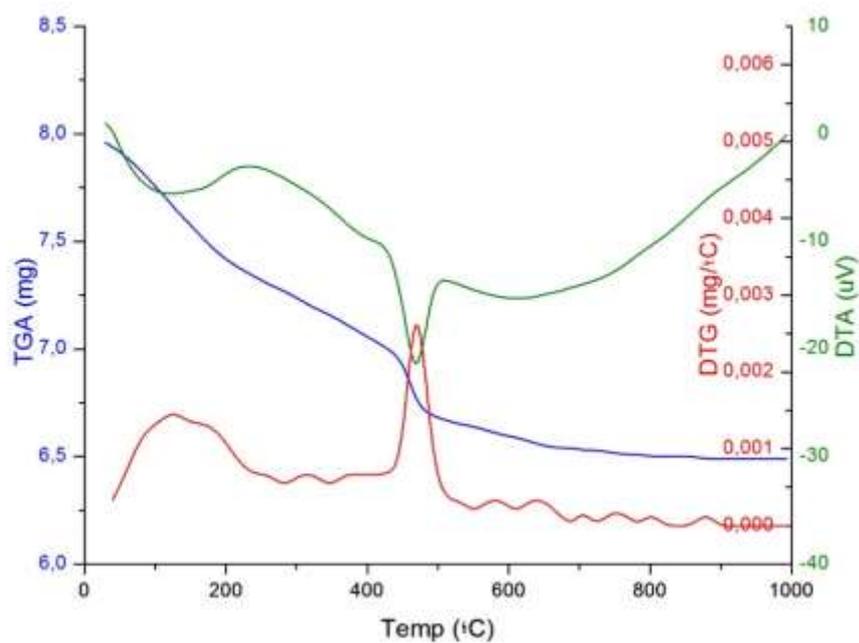


Figura D29 – Análise termogravimétrica da pasta CCA10% com 91 dias de hidratação.

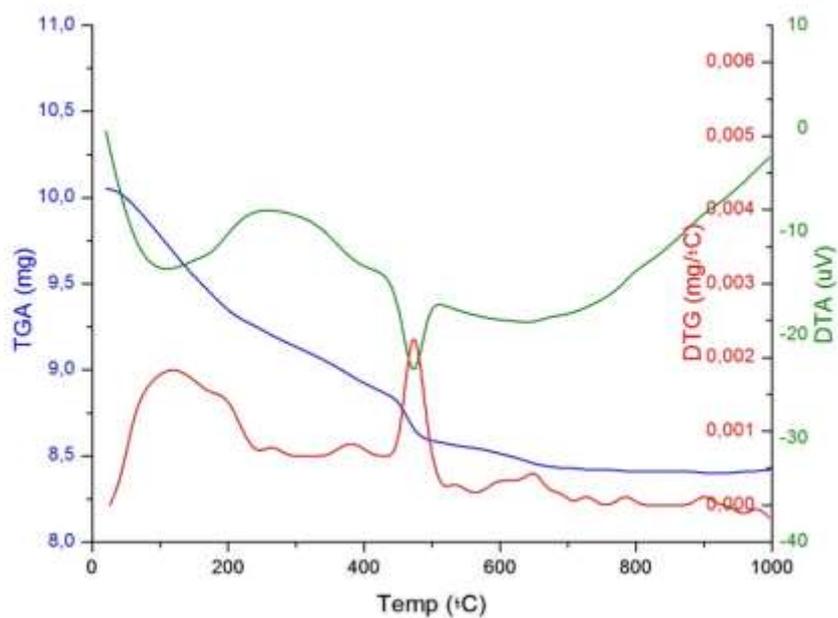


Figura D30 – Análise termogravimétrica da pasta CCA10%-NS3% com 91 dias de hidratação.

APÊNDICE E - HISTOGRAMAS FREQUÊNCIA X RELAÇÃO C/S DO C-S-H NAS PASTAS ESTUDADAS

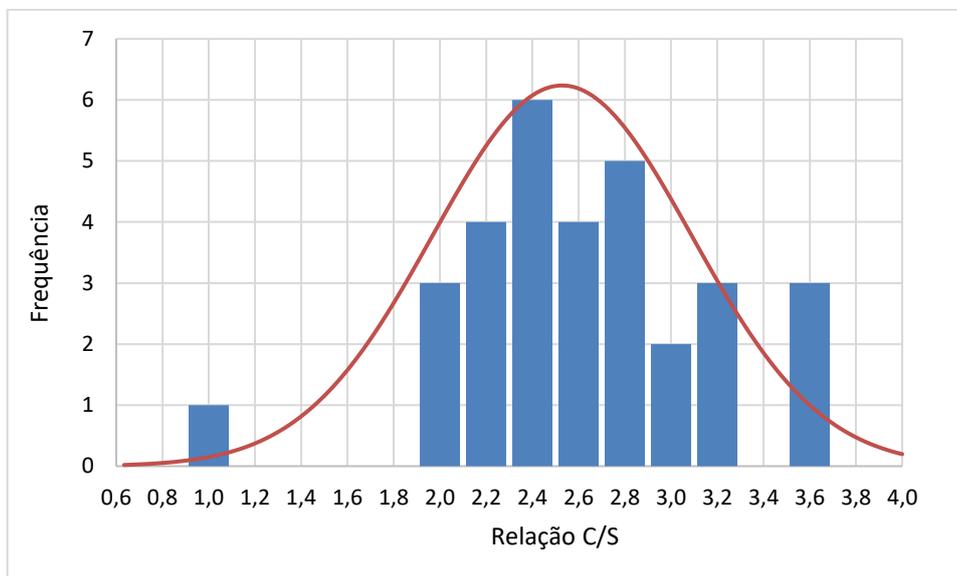


Figura E1 - Histograma frequência x relação C/S do C-S-H na pasta com 100% de cimento CPI.

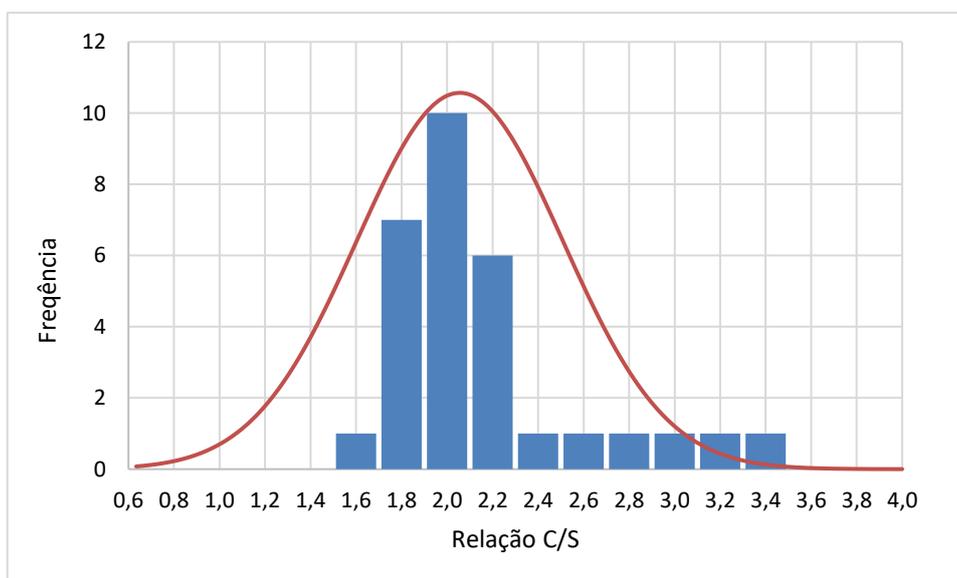


Figura E2 - Histograma frequência x relação C/S do C-S-H na pasta com 3% de nanossílica coloidal.

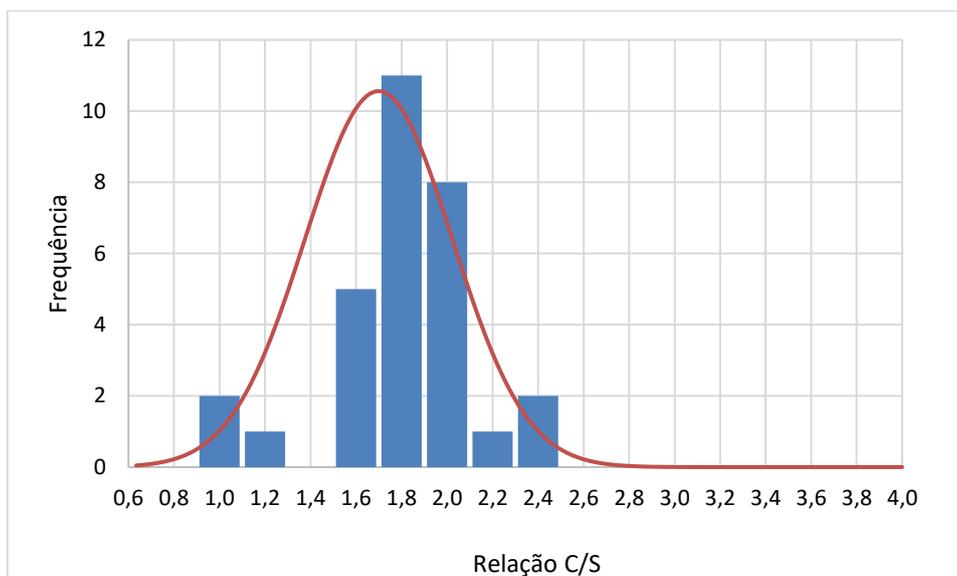


Figura E3 - Histograma frequência x relação C/S do C-S-H na pasta com 10% de sílica ativa.

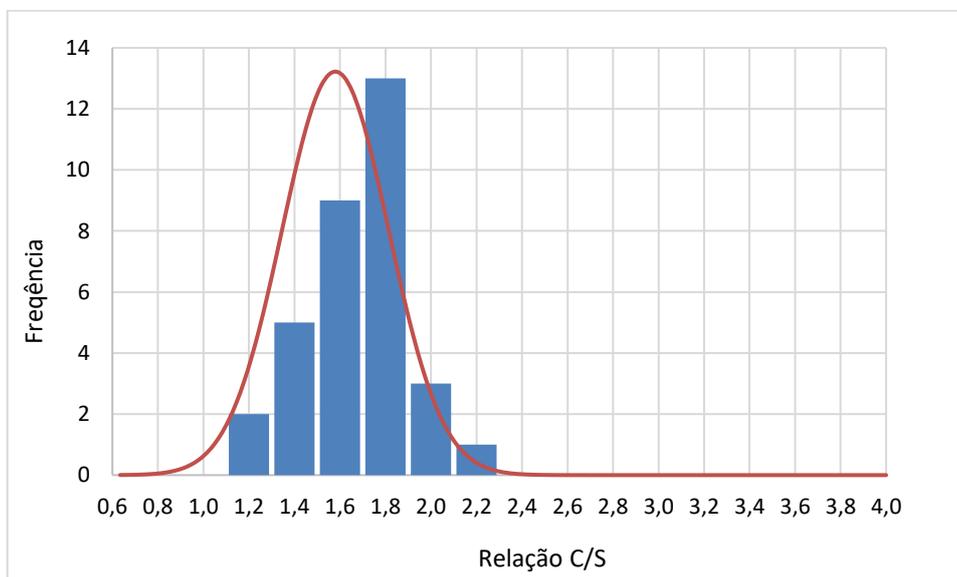


Figura E4 - Histograma frequência x relação C/S do C-S-H na pasta com 10% de sílica ativa e 3 % de nanossílica coloidal.

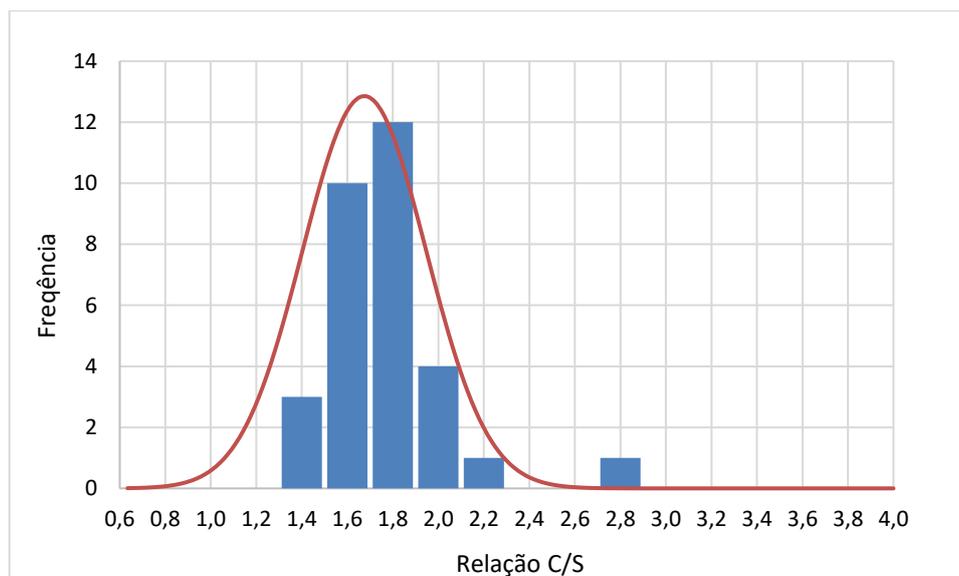


Figura E5 - Histograma frequência x relação C/S do C-S-H na pasta com 10% de metacaulim.

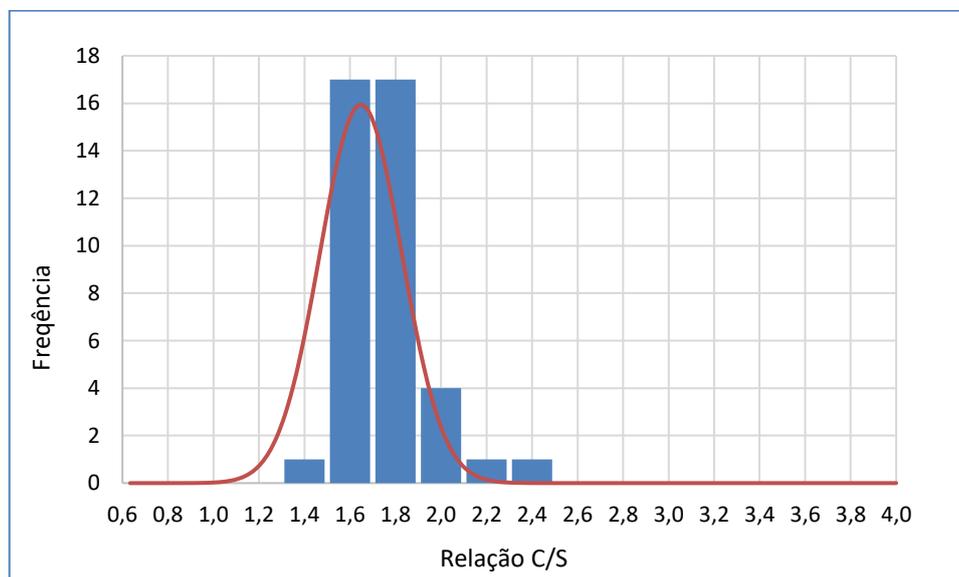


Figura E6 - Histograma frequência x relação C/S do C-S-H na pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica coloidal.

APÊNDICE F - HISTOGRAMAS FREQUÊNCIA X RELAÇÃO Al/Si DO C-S-H NAS PASTAS ESTUDADAS

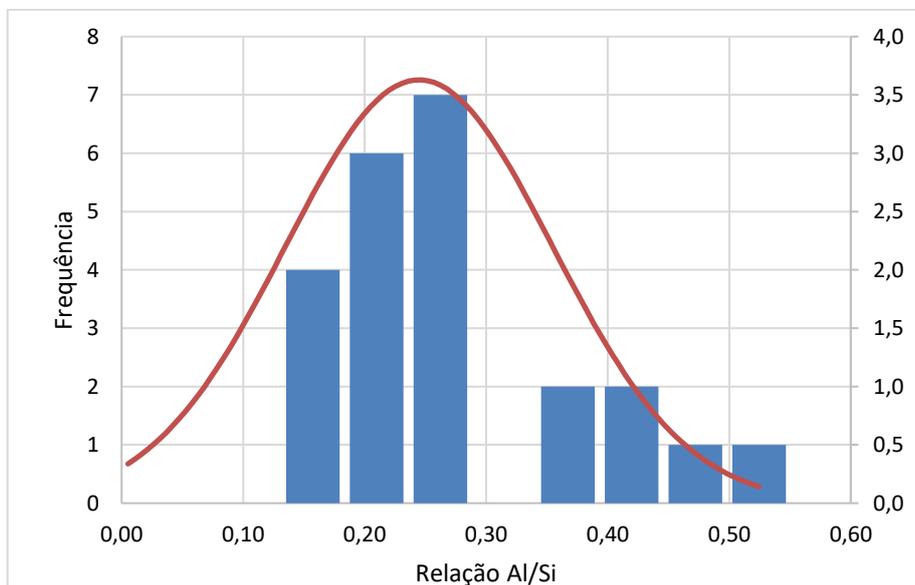


Figura F1 - Histograma frequência x relação Al/Si do C-S-H na pasta com 100% de cimento CPI.

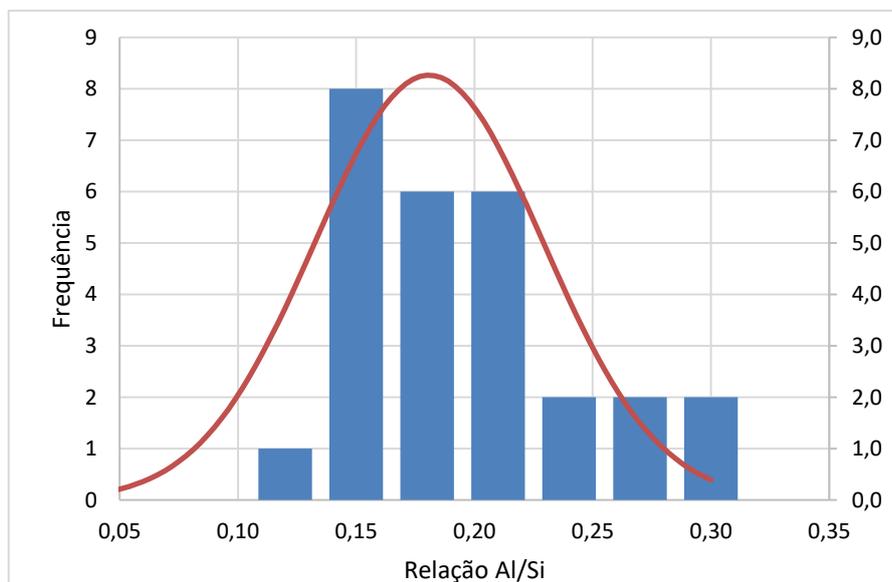


Figura F2 - Histograma frequência x relação Al/Si do C-S-H na pasta com 3% de nanossílica.

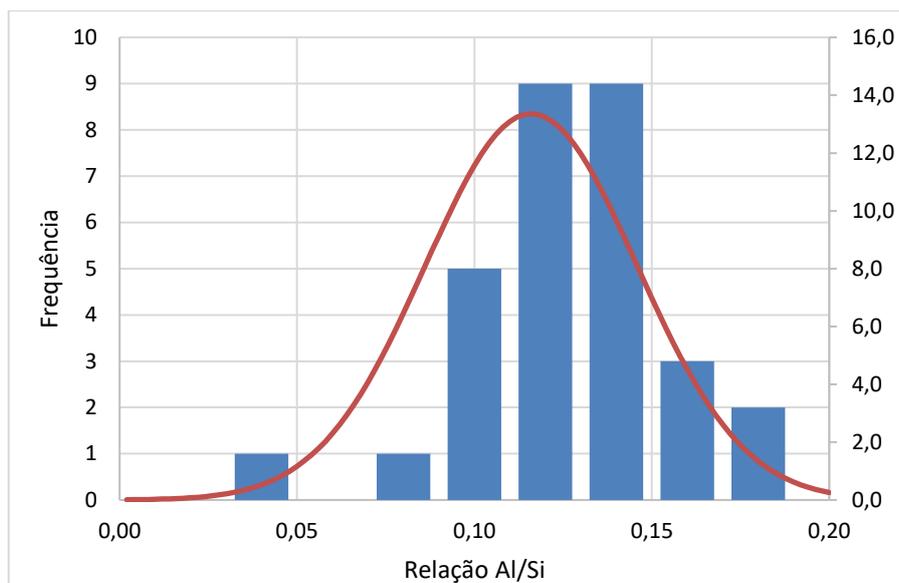


Figura F3 - Histograma frequência x relação Al/Si do C-S-H na pasta com 10% de sílica ativa.

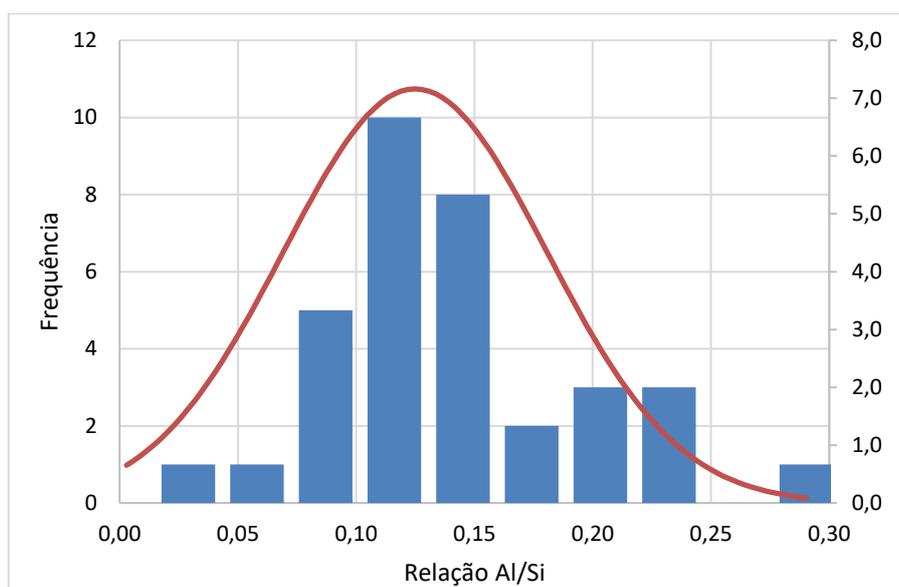


Figura F4 - Histograma frequência x relação Al/Si do C-S-H na pasta com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica.

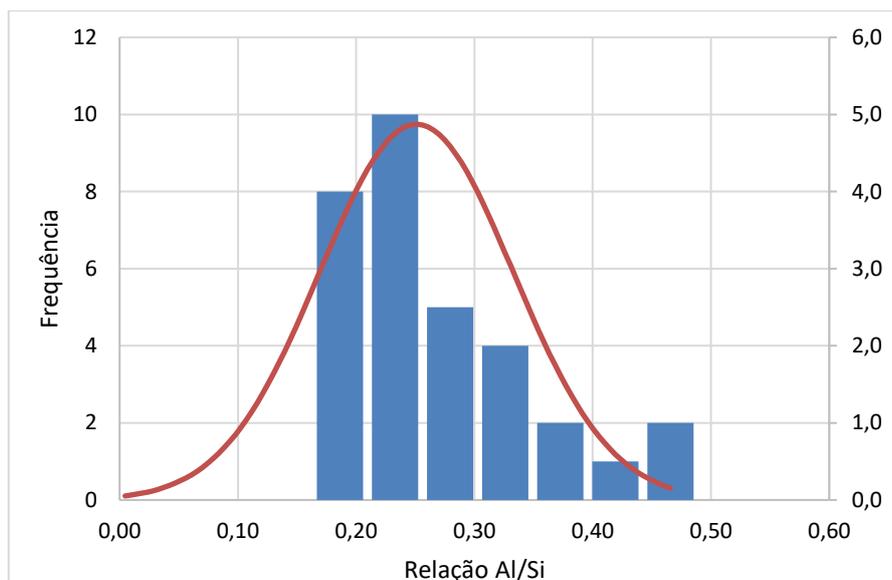


Figura F5 - Histograma frequência x relação Al/Si do C-S-H na pasta com 10% de metacaulim.

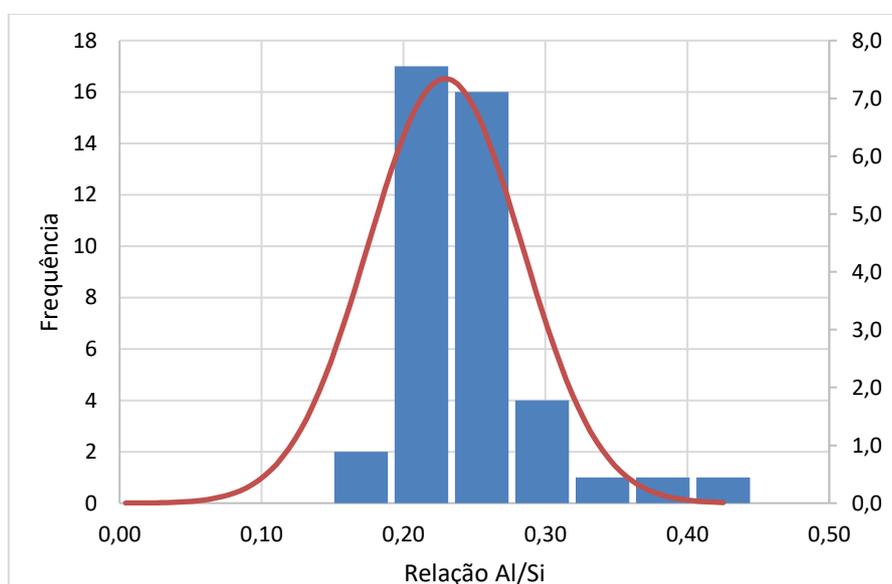


Figura F6 - Histograma frequência x relação Al/Si do C-S-H na pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica.

APÊNDICE G - HISTOGRAMAS FREQUÊNCIA X RELAÇÃO Al/Ca DO C-S-H NAS PASTAS ESTUDADAS

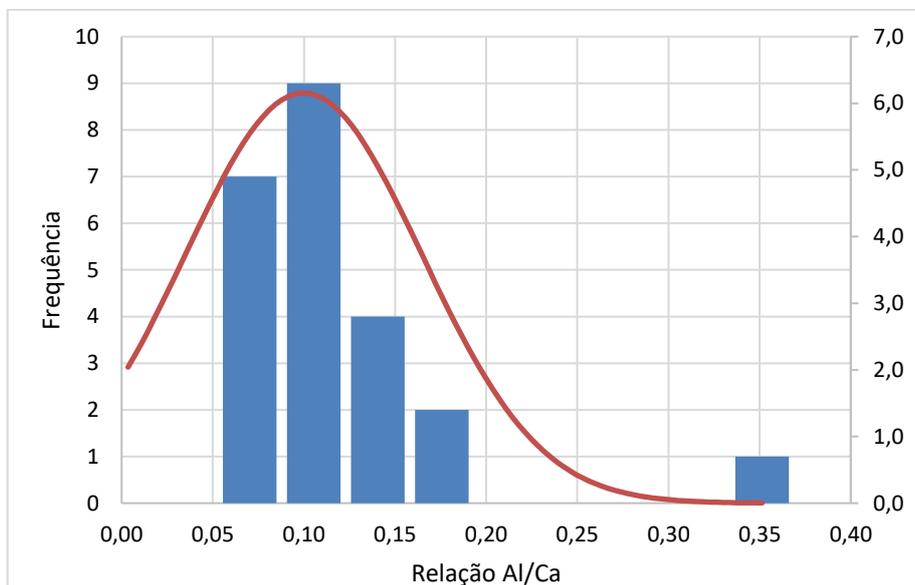


Figura G1 - Histograma frequência x relação Al/Ca do C-S-H na pasta com 100% de cimento CPI.

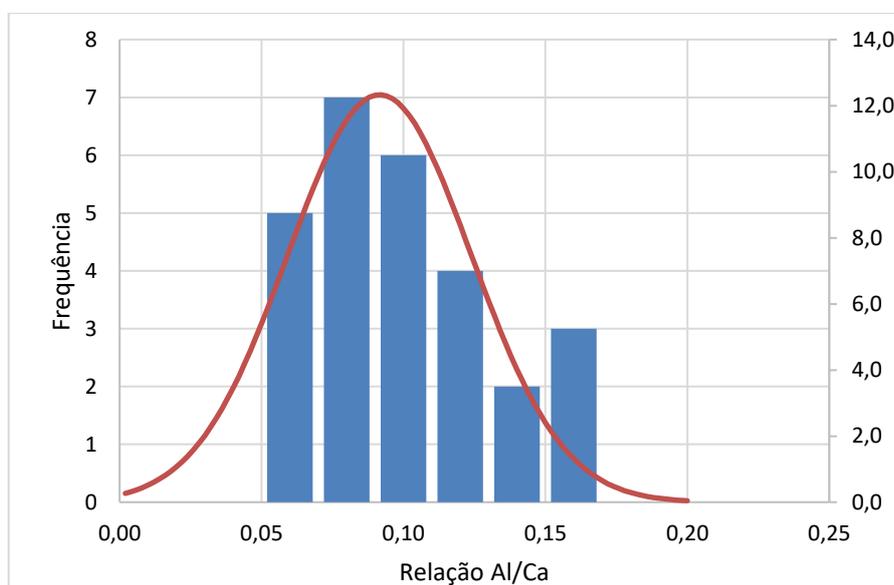


Figura G2 - Histograma frequência x relação Al/Ca do C-S-H na pasta com 3% de nanossílica.

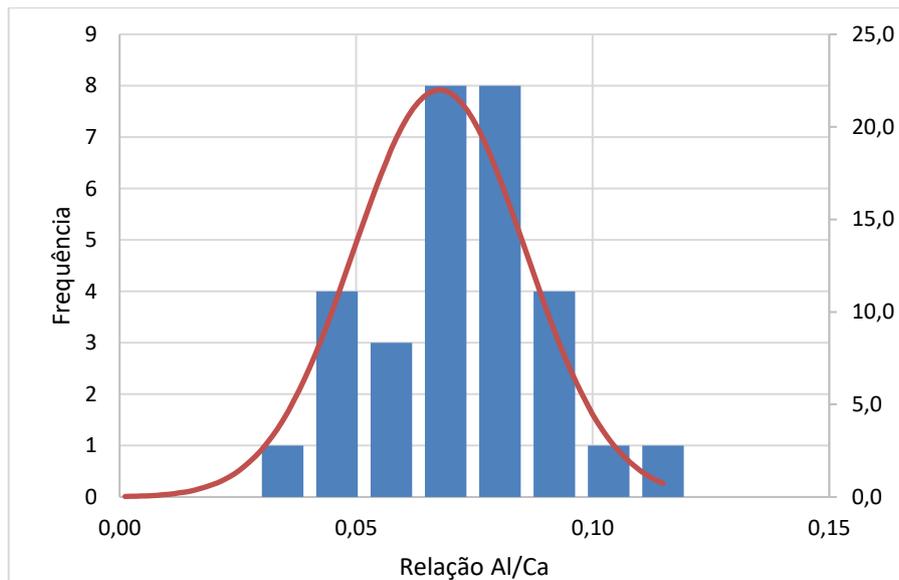


Figura G3 - Histograma frequência x relação Al/Ca do C-S-H na pasta com 10% de sílica ativa.

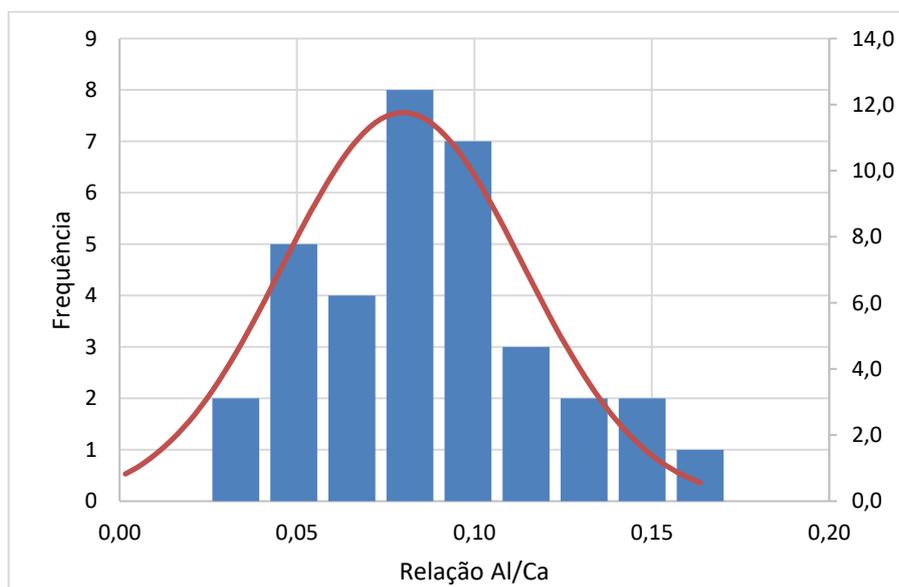


Figura G4 - Histograma frequência x relação Al/Ca do C-S-H na pasta com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica.

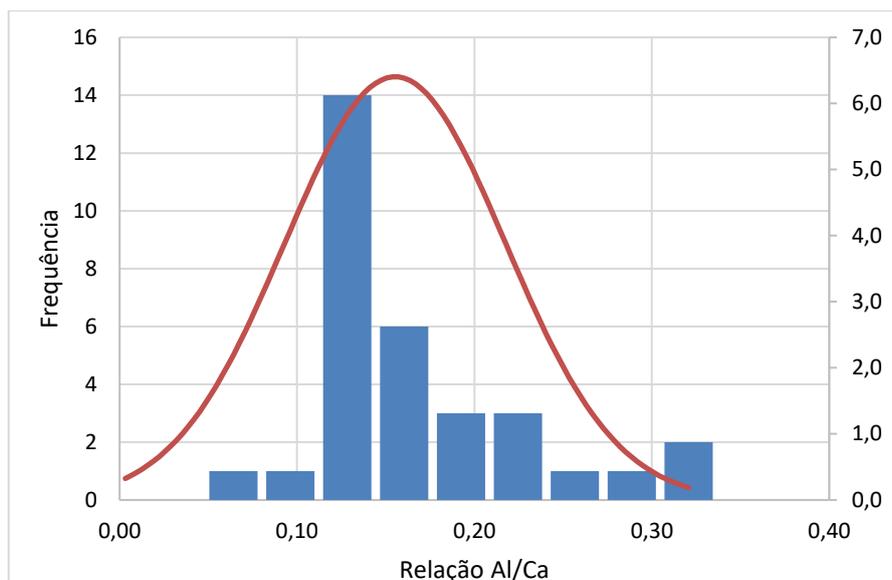


Figura G5 - Histograma frequência x relação Al/Ca do C-S-H na pasta com 10% de metacaulim.

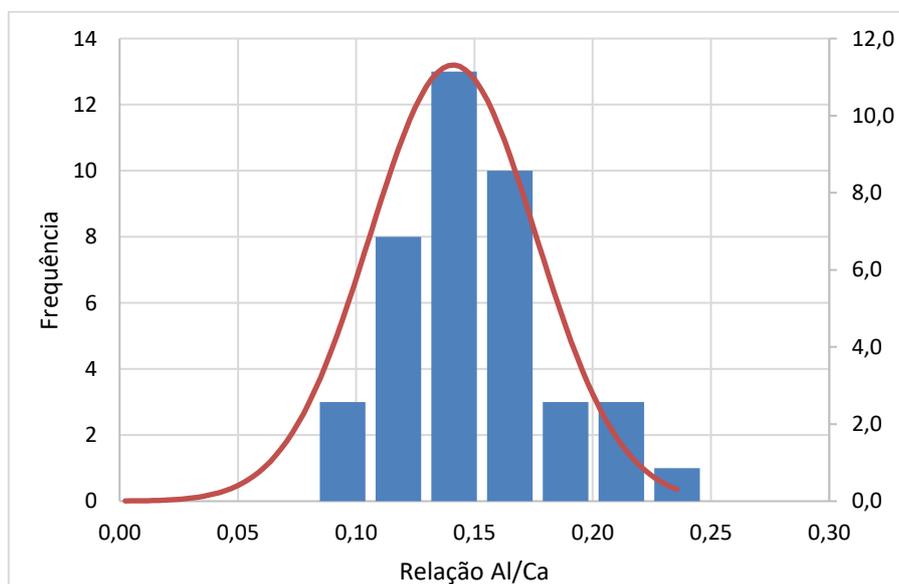


Figura G6 - Histograma frequência x relação Al/Ca do C-S-H na pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica.