

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA SÍLICA
NANOESTRUTURADA SOL-GEL E SÍLICA ATIVA VIA ENSAIO DE
VARIAÇÃO DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA**

Laísa do Rosário Souza Carneiro

Orientador: Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo

Co-orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Belo Horizonte

Maio/2017

Laísa do Rosário Souza Carneiro

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA SÍLICA NANOESTRUTURADA
SOL-GEL E SÍLICA ATIVA VIA ENSAIO DE VARIAÇÃO DE CONDUTIVIDADE
ELÉTRICA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Materiais de Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais cimentícios.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo

Co-orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2017

Laísa do Rosário Souza Carneiro

**“AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA SÍLICA
NANOESTRUTURADA SOL-GEL E SÍLICA ATIVA VIA ENSAIO DE
VARIAÇÃO DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA”**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal Minas Gerais

Belo Horizonte, 04 de maio de 2017

Prof^ª. Dr^ª. Maria Teresa Paulino Aguilár
Coordenadora do Programa de Pós-graduação em Construção Civil

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo
Orientador – (UFMG/DEMC)

Prof. Dr. Manuel Houmard
Co-orientador – (UFMG/DEMC)

Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes
(UFMG/DEMET)

Prof^ª. Dr^ª. Marcela Maira Nascimento de Souza Soares
(CEFET - Araxá)

Dedico este trabalho à minha querida família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir que eu viva sob Sua graça e por Sua presença amiga e misericordiosa em minha vida.

Aos meus pais, Irna e Ronaldo Carneiro, e minha irmã Juliana, pelo apoio incondicional, por serem fortaleza nas horas difíceis, ombro e colo sempre disponíveis. Amo muito vocês.

Ao Prof. Roberto Braga Figueiredo, meu orientador, pela paciência, confiança, disponibilidade e por todos os conhecimentos transmitidos. Obrigada por me encorajar e me ajudar na superação de limites.

Ao Prof. Manuel Houmard, meu co-orientador, por ter se mostrado sempre disponível a ajudar. Por suas sugestões, análises e correções. Obrigada por toda a atenção dispensada a mim.

À Profa. Maria Teresa Paulino Aguilár pelo incentivo e por permitir que eu utilizasse seu laboratório para a realização dos ensaios de condutividade.

À Ilda do INCT-Acqua, ao Centro de Microscopia da UFMG e à Andreia pela realização dos ensaios de caracterização.

Ao meu tio Eduardo Souza por ter me acolhido em sua casa durante estes anos de mestrado, agradeço pelo teto, pelos conselhos e companheirismo.

À Dayana Garcia por toda ajuda e apoio durante os ensaios laboratoriais e ao longo de todo o mestrado. Agradeço também sua sincera amizade.

Aos professores e técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da UFMG por toda a ajuda dispensada.

Aos meus avós, Hoir e Rosalina, José e Joana, meus tios, Eduardo e Mércia, e primos, Eduarda, Pedro e Júlia pelo amor, carinho e orações de sempre.

Aos amigos que fiz em Belo Horizonte, por preencherem minha estadia com alegria e bons momentos.

Aos bons e velhos amigos de Belém, que mantiveram contato apesar da distância física.

RESUMO

Pozolanas são comumente utilizadas como materiais suplementares sistemas cimentícios, a fim de melhorar algumas propriedades do concreto, como sua resistência mecânica e densidade. Devido à sua composição e estrutura, a sílica fabricada por meio da técnica sol-gel afigura-se como um material potencialmente pozolânico. Este trabalho avaliou a atividade pozolânica da sílica ativa e de duas sílicas nanoestruturadas de elevadas superfícies específicas, sintetizadas via tecnologia sol-gel. Para isto, realizou-se ensaios de variação de condutividade elétrica em soluções saturadas de Ca(OH)_2 . Os resultados mostraram que ambas as sílicas nanoestruturadas sol-gel SN-0 e SN-1, preparadas neste trabalho, apresentaram expressiva reatividade pozolânica, tendo reagido com o Ca(OH)_2 cerca de 35 vezes e 3,5 vezes mais rápido que a sílica ativa nos ensaios a 80°C , respectivamente. A alta reatividade das sílica sol-gel foi observada, sobretudo, nos primeiros minutos de reação. Verificou-se, deste modo, que a reatividade pozolânica da sílica e seu mecanismo de reação são diretamente afetados por sua área superficial específica. Além desta, a quantidade de sílica utilizada, a temperatura do meio e o tamanho médio de poros dos materiais pozolânicos também parecem afetar sua reatividade. A velocidade de reação de sílicas com tamanho médio de poros inferior a 6nm ou com microporos ($\sim 2\text{nm}$) é reduzida com o passar do tempo.

Palavras-chaves: Sílica nanoestruturada; Sílica ativa; Técnica sol-gel; Reatividade pozolânica; Ensaio de variação de condutividade.

ABSTRACT

Active pozzolanic admixtures are added in concrete to improve some of its properties, such as compressive strength and density. Due to its composition and structure, silica synthesized by sol-gel technique has a great pozzolanic potential. This study evaluated the pozzolanic activity of silica fume and two nanostructured silicas with high specific surface areas, synthesized by sol-gel technique. Electrical conductivity variation measurements were conducted in calcium hydroxide saturated solutions. Results reveal that both nanostructured sol-gel silicas, SN-0 and SN-1, synthesized in this work, have great pozzolanic reactivity. Silicas SN-0 and SN-1 have reacted 35 times and 3,5 times faster than silica fume, respectively. The silicas highest reactivity was observed, especially, in the first few minutes of reaction. Hence, it was verified that both pozzolanic reactivity and reaction kinetics of silica are affected by its specific surface area. Moreover, silica content, test temperature and average pore size also seems to affect silica reactivity. The reaction speed of silicas with average pore size smaller than 6nm or with micropores (~2nm) is reduced over time.

Key-words: Nanostructured silica; Silica fume; Sol-gel method; Pozzolanic reactivity; Electrical conductivity variation measurement.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE FIGURAS | IX |
| LISTA DE TABELAS | XIII |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | XIV |
| LISTA DE SÍMBOLOS..... | XV |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 Objetivo geral | 3 |
| 2.2 Objetivos específicos | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 Adições minerais | 4 |
| 3.1.1 Sílica ativa | 6 |
| 3.1.2 Nanosílica | 11 |
| 3.2 Propriedades do concreto com nanosílica..... | 14 |
| 3.2.1 Resistência à compressão..... | 14 |
| 3.2.2 Tempo de pega..... | 16 |
| 3.2.3 Porosidade..... | 18 |
| 3.2.4 Difusão de cloretos | 19 |
| 3.2.5 Absorção de água..... | 21 |
| 3.2.6 Trabalhabilidade | 21 |
| 3.3 Síntese de sílica nanoestruturada via tecnologia 'sol-gel' | 23 |
| 3.4 Ensaios para avaliação de atividade pozolânica | 32 |
| 3.5 Mecanismos da reação pozolânica | 36 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 40 |
| 4.1 Síntese de sílica nanoestruturada sol-gel..... | 41 |
| 4.2 Ensaios de caracterização | 45 |
| 4.3 Ensaio de variação de condutividade elétrica | 46 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 48 |
| 5.1 Caracterização dos materiais | 48 |
| 5.1.1 Tamanho médio e volume específico de poros | 48 |
| 5.1.2 Área superficial específica..... | 49 |
| 5.1.3 Granulometria | 50 |
| 5.1.4 Morfologia | 52 |
| 5.1.5 Estrutura cristalina | 53 |
| 5.2 Ensaios de variação de condutividade elétrica..... | 54 |

| | |
|---|----|
| 6. CONCLUSÕES | 63 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 64 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 65 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1 – Atividade pozolânica das adições minerais (adaptado de LILKOV <i>et al.</i> , 2014)..... | 9 |
| Figura 3.2 – Evolução da resistência à compressão de pastas de cimento (CEM) com sílica ativa (SF) de diferentes granulometrias e tamanhos (adaptado de SANJUÁN <i>et al.</i> , 2015)..... | 11 |
| Figura 3.3 – Reatividade pozolânica das nanosílicas e sílica ativa nas pastas com cal (adaptado de MADANI <i>et al.</i> , 2012)..... | 13 |
| Figura 3.4 – Resistência à compressão de argamassas curadas por 3 dias com 0%, 1,5% e 3% de adição de nanosílica, com relações água/cimento de 0,40, 0,45 e 0,50 (adaptado de MUKHARJEE e BARAI, 2014)..... | 15 |
| Figura 3.5 – Desenvolvimento da resistência à compressão de concretos com 1, 2, 3, 4 e 5% de nanosílica, dado em porcentagem. As resistências foram avaliadas aos 3, 7 e 28 dias (adaptado de YU <i>et al.</i> , 2014)..... | 16 |
| Figura 3.6 – Variação do tempo de pega (inicial e final) de argamassas com nanosílica (adaptado de SENFF <i>et al.</i> , 2009)..... | 17 |
| Figura 3.7 – Tempo de pega do concreto com 2% de nanosílica, comparado ao concreto de referência e ao concreto com 2% de sílica ativa (adaptado de ZHANG <i>et al.</i> , 2012)..... | 18 |
| Figura 3.8 – Carga passante nos concretos aos 7 dias do ensaio rápido de permeabilidade do cloreto (adaptado de MADANI <i>et al.</i> , 2014)..... | 20 |
| Figura 3.9 – Carga passante nos concretos aos 28 dias do ensaio rápido de permeabilidade do cloreto (adaptado de MADANI <i>et al.</i> , 2014)..... | 20 |
| Figura 3.10 – Resultados de testes de mini-slump em diferentes tipos de pastas de cimento, destacando-se o efeito do uso de superplastificantes na trabalhabilidade das misturas (adaptado de BERRA <i>et al.</i> , 2012)..... | 23 |
| Figura 3.11 – Abordagens para a síntese de nanopartículas (adaptado de SINGH <i>et al.</i> , 2014)..... | 24 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.12 – Reação de hidrólise do TMOS (Tetrametilortosilicato) (adaptado de HENCH, 1998)..... | 25 |
| Figura 3.13 – Reação de condensação do TMOS (Tetrametilortosilicato) (adaptado de HENCH, 1998)..... | 26 |
| Figura 3.14 – Reatividade policondensação do TMOS (Tetrametilortosilicato) (adaptado de HENCH, 1998)..... | 26 |
| Figura 3.15 – Esquema das fases “sol” e gel”, formadas durante o processo sol-gel (adaptado de BRINKER e SCHERER)..... | 27 |
| Figura 3.16 – Relação entre o tamanho médio das partículas de sílica formadas e a concentração de álcool na reação (adaptado de RAO <i>et al.</i> ,2005)..... | 29 |
| Figura 3.17 – Relação entre o tamanho médio das partículas de sílica e a concentração de amônia (a) e água (b) na reação (adaptado de RAO <i>et al.</i> , 2005)..... | 30 |
| Figura 3.18 – Área superficial específica das partículas de nanosílica em função do pH da solução, utilizando-se HNO ₃ (ácido nítrico) como catalisador. Resultados obtidos para amostras moídas e tratadas termicamente a 200°C (adaptado de HOUMARD <i>et al.</i> , 2014)..... | 31 |
| Figura 3.19 – Ensaio de variação de condutividade com diferentes materiais (SOARES, 2015)..... | 34 |
| Figura 3.20 – Ensaio de condutividade com variação de temperatura (SOARES, 2015)..... | 35 |
| Figura 3.21 – Ensaio de variação de condutividade com diferentes massas (SOARES, 2015)..... | 35 |
| Figura 3.22 – Esquema dos perfis de concentração de Ca(OH) ₂ seguindo o MDN (Modelo de Diminuição do Núcleo) (adaptado de VILLAR-COCIÑA <i>et al.</i> , 2003)..... | 37 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.23 – Estágios da reação pozolânica identificados em curva de variação de condutividade elétrica de solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com 2g de sílica ativa, a 80°C..... | 38 |
| Figura 3.24 – Variação de condutividade relativa de amostras de CBCA (Cinza de Bagaço de Cana-de-Açúcar) calcinadas a 800°C (comportamento cinético) (a) e a 1000°C (comportamento cinético-difusivo) (b) (adaptado de VILLAR-COCIÑA et al., 2003)..... | 39 |
| Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia adotada..... | 40 |
| Figura 4.2 – Sílica sol-gel SN-1 após secagem e evaporação da fase líquida (solventes água e álcool)..... | 44 |
| Figura 4.3 – Sílica sol-gel SN-1 moída manualmente em almofariz de cerâmica..... | 44 |
| Figura 4.4 – Ensaio de variação de condutividade elétrica..... | 47 |
| Figura 5.1 – Isotermas de adsorção (○) e dessorção (□) da sílica ativa, sílica sol-gel SN-0 e sílica sol-gel SN-1..... | 49 |
| Figura 5.2 – Curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo x diâmetro) da sílica ativa e das sílicas sol-gel SN-1 e SN-0..... | 51 |
| Figura 5.3 – Curvas de distribuição granulométrica (frequência de distribuição x diâmetro) da sílica ativa e das sílicas sol-gel SN-1 e SN-0..... | 51 |
| Figura 5.4 – Imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) das partículas de sílica ativa e sílicas nanoestruturadas SN-0 e SN-1, feitas com elétrons secundários..... | 53 |
| Figura 5.5 – Difractogramas de raios X da sílica ativa e da sílica sol-gel SN-1..... | 54 |
| Figura 5.6 – Variação da condutividade de soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em função do tempo em ensaios conduzidos a 80°C..... | 55 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.7 – Esquema da reação dos íons Ca^{2+} na superfície disponível de sílica ativa quando a massa de sílica é igual a 0.5 e 2 g..... | 56 |
| Figura 5.8 – Esquema da reação dos íons Ca^{2+} nas superfícies da sílica ativa e da sílica sol-gel para uma mesma massa de sílica (0.5 g)..... | 57 |
| Figura 5.9 – Variação da condutividade de soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em função do tempo em ensaios conduzidos à temperatura ambiente..... | 60 |
| Figura 5.10 – Tempo de reação plotado em função da área superficial de amostra para ensaios realizados a diferentes temperaturas..... | 62 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1 – Relação entre o tamanho da cadeia de álcool utilizado, a superfície específica e o tamanho das partículas de sílica sol-gel utilizadas (adaptado de SINGH <i>et al.</i> , 2012) | 27 |
| Tabela 3.2 – Tempo de gelificação e pH da solução para sistemas com TEOS empregando diferentes catalizadores (adaptado de POPE & MACKENZIE, 1986)..... | 28 |
| Tabela 4.1 – Composição química (%) da sílica ativa, fornecida pela Tecnosil..... | 41 |
| Tabela 4.2 – Volume (mL) dos reagentes utilizados para a fabricação de 6g de cada sílica sol-gel (SN-1 e SN-0)..... | 43 |
| Tabela 5.1 – Tamanho médio dos poros e volume específico dos poros da sílica ativa e das sílicas sol-gel SN-1 e SN-0, determinados pelo método B.E.T..... | 49 |
| Tabela 5.2 – Superfícies específicas da sílica ativa e das sílicas sol-gel SN-1 e SN-0, determinadas pelo método B.E.T..... | 50 |
| Tabela 5.3 – Áreas superficiais equivalentes à diferentes massas de sílica ativa..... | 61 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACI – *American Concrete Institute*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

B.E.T. – (Brunauer, Emmet e Teller)

CAA – Concreto Auto-Adensável

CAD – Concreto de Alto Desempenho

CBCA – Cinza de Bagaço de Cana-de-açúcar

CUAD – Concreto de Ultra-Alto Desempenho

CEM – *Cement*

DEMC – Departamento de Engenharia de Materiais e Construção

DRX – Difração de Raios X

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

EUA – Estados Unidos da América

FA – *Fly Ash* (cinza volante)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MDN – Modelo de Diminuição do Núcleo

NBR – Norma Brasileira

NS – Nanosílica

SN-1 – Sílica Nanoestruturada Sol-Gel com razão molar de HCl igual a 1

SN-0 – Sílica Nanoestruturada Sol-Gel sem catalisador (HCl)

pH – Potencial Hidrogeniônico

SA – Sílica Ativa

TEOS – *Tetraetilortossilicato*

TGA – *Thermogravimetric Analysis*

TMOS – *Tetrametilortossilicato*

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

US EPA – *United States Environmental Protection Agency*

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3 – Óxido de alumínio

a/c – Relação água/cimento

$(C_A)_b$ – Concentração inicial

C_o – Condutividade inicial

C_t – Perda absoluta de condutividade

ξ – Perda relativa de condutividade

Ca^{+2} – Íon de cálcio

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – CH, Portlandita, Hidróxido de cálcio, Cal hidratada

CaO – Óxido de cálcio, Cal pura

C_3S – Alita, Silicato tricálcico

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

$-\text{CH}_3$ – Metil

$-\text{C}_2\text{H}_5$ – Etil

CH_3COOH – Ácido acético

$\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ – Grupo alquil, R

D_e – Coeficiente de difusão

Fe_2O_3 – Óxido de ferro

HCl – Ácido clorídrico

HF – Ácido fluorídrico

HNO_3 – Ácido nítrico

J/g – Joule por grama

K – Constante de taxa de reação

K_m – Coeficiente de transferência de massa externa

KF – Fluoreto de potássio

KOH – Hidróxido de potássio

M – Concentração molar (mol/L)

μm – Micrômetro – 10^{-6}m

mS/cm – Milisiemens por centímetro
m²/g – Metro quadrado por grama
n – Velocidade de diminuição do núcleo
nm – Nanômetro
NH₃ – Amônia
NTC – Nanotubo de carbono
NaOH – Hidróxido de sódio
OH – Hidroxila
–OCH₃ – Metóxi
–OC₂H₅ – Etóxi
OR – Grupo alcóxido
r_c – Raio do núcleo que não reagiu
r_s – Raio inicial
ROH – Grupo alcólico
SiO – Monóxido de silício
S – Área superficial de sílica utilizada
SiO₂ – Sílica, dióxido de silício
Si–OH – Grupos silanos
–Si–O–Si– - Cadeia de siloxanos
SF – Silica fume (sílica ativa)
Si(OCH₃)₄ – TMOS, tetraetilortosilicato
Si(OC₂H₅)₄ – TEOS, tetraetilortosilicato
t(S) – Tempo da reação pozolânica em função da área superficial de sílica utilizada
V – Volume da esfera
ZrO₂ – Dióxido de zircônio

1 INTRODUÇÃO

O termo *nanotecnologia* geralmente se refere ao processo de entendimento, controle e reestruturação da matéria a partir do tamanho elementar (0,1 a 100nm) a fim de se desenvolver materiais com novas propriedades e funções (VENKAT RAO *et al.*, 2015). Um nanômetro equivale à bilionésima parte de um metro, isto é, 10^{-9} m.

Com o avanço das pesquisas no desenvolvimento de materiais nanoestruturados, a indústria da construção civil passou a fazer uso de novos produtos, cujas funções vão desde recobrimentos impermeáveis a materiais suplementares para sistemas cimentícios. Dentre os principais constituintes de tais produtos, estão SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 e nanotubos de carbono (NTC) (HANUS e HARRIS, 2013; HINCAPIÉ *et al.*, 2015). Com o uso destes materiais, a indústria pretende melhorar a qualidade e a durabilidade das estruturas de concreto, promovendo a sustentabilidade e reduzindo os gastos em manutenção (HANUS e HARRIS, 2013; VENKAT RAO *et al.*, 2015). A nanosílica figura entre estes materiais de interesse dos pesquisadores de materiais suplementares para sistemas cimentícios, em função do potencial pozolânico que apresenta.

Por se tratar de um material silicoso, a nanosílica é capaz de reagir com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) originado na reação de hidratação do cimento Portland. O produto desta reação é o silicato de cálcio hidratado (gel de C-S-H), composto estável, hidráulico e insolúvel, responsável pela resistência mecânica do concreto (DAL MOLIN, 2005). De acordo com a literatura, a adição de pequenas quantidades de nanosílica ao cimento, ou sua substituição parcial, eleva a resistência mecânica das pastas, argamassas e concretos, sobretudo nas primeiras idades de hidratação (HEIKAL *et al.*, 2014; MUKHARJEE e BARAI, 2014; YU *et al.*, 2014; HARUEHANSAPONG *et al.*, 2014; SHAKHMENKO *et al.*, 2013).

Alguns autores relacionam o rápido ganho de resistência mecânica ao tamanho das partículas de nanosílica (JO *et al.*, 2007; MADANI *et al.*, 2014). Partículas de pequeno diâmetro dão origem a materiais com elevadas áreas superficiais

específicas, o que favorece a reação com os íons Ca^{+2} (provenientes do $\text{Ca}(\text{OH})_2$) e atua como ponto de nucleação para a precipitação do gel de C-S-H, acelerando, deste modo, a reação pozolânica como um todo (QUERCIA e BROUWERS, 2010). Todavia, partículas de dimensões muito pequenas tendem a aglomerar, o que pode comprometer a reatividade da pozolana (HOU *et al.*, 2015).

Além do efeito pozolânico, a nanosílica atua como *filler* quando incorporada ao concreto. Neste caso ocorre melhor um empacotamento granulométrico de partículas menores (nanosílica) e maiores (cimento), elevando a densidade da matriz cimentícia e reduzindo a porosidade do concreto (QUERCIA e BROUWERS, 2010).

Este trabalho teve como objetivo estudar a estrutura de duas sílicas sol-gel, sintetizadas em laboratório, assim como suas propriedades pozolânicas, comparando-as com as de um material mais conhecido e utilizado no mercado, a sílica ativa. Pretendeu-se, com isto, contribuir com um maior conhecimento acerca das características de tais materiais e seu possível uso como adição pozolânica em sistemas cimentícios.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho propõe avaliar a reatividade pozolânica de dois tipos de sílica nanoestruturada sol-gel, comparando-os com a sílica ativa, por meio de ensaios de variação de condutividade elétrica em soluções saturadas de Ca(OH)_2 .

2.2 Objetivos específicos

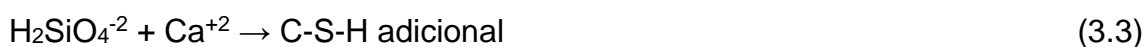
- Realizar a síntese de duas sílicas nanoestruturadas por meio da técnica sol-gel;
- Caracterizar as sílicas sol-gel e a sílica ativa por meio de ensaios estruturais e químicos;
- Avaliar o efeito da quantidade de sílica utilizada, da temperatura do meio e da área superficial específica das sílicas sobre sua reatividade pozolânica.

3 REVISÃO DE LITERATURA OU ESTADO DA ARTE

3.1 Adições Minerais

O termo adição é definido pela ASTM C 125, de maneira ampla, como qualquer material, além de água, agregados e cimento, utilizado como um ingrediente do concreto e adicionado à massa imediatamente antes ou durante a mistura (MEHTA e MONTEIRO, 2008). A NBR 11172 (1990) especifica seu sentido como “produto de origem mineral adicionado aos cimentos, argamassas e concretos, com a finalidade de alterar suas características”.

De acordo com a ação físico-química que exercem no concreto, as adições minerais classificam-se em três grupos distintos: materiais pozolânicos, materiais cimentantes e *filler* (DAL MOLIN, 2005). Os chamados materiais pozolânicos, em seu estado natural, apresentam pouco ou nenhum valor cimentício. Porém, quando finamente moídos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio produzido durante a hidratação do cimento Portland, formando compostos cimentícios (silicato de cálcio hidratado) (ASTM C 618-06). As Equações 3.1, 3.2 e 3.3 apresentam a reação pozolânica, em etapas (MEHTA e MONTEIRO, 2013).



As pozolanas são classificadas como naturais (de origem vulcânica ou de rochas sedimentares) ou artificiais (originadas de processos industriais ou tratamentos térmicos, com atividade pozolânica) (NBR 12653, 2014). Como exemplos de pozolanas naturais, tem-se: as cinzas vulcânicas (pozolana original), a pumicita, o xisto, os cherts, as terras diatomáceas calcinadas, a argila calcinada e a cinza volante (NEVILLE e BROOKS, 2013). Como exemplos de pozolanas artificiais, cita-se: a sílica ativa, o metacaulin, a cinza de casca de arroz, a cinza de bagaço de cana-de-açúcar nanosílica sintetizada.

Os materiais cimentantes são aqueles que, em contato com a água, reagem formando produtos cimentantes. Como exemplo, pode-se citar a escória granulada de alto-forno e a cinza volante com alto teor de cálcio ($\text{CaO} > 10\%$) (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Chama-se *filler* um material finamente moído que, devido à sua ação física de empacotamento granulométrico, tem a capacidade de melhorar algumas propriedades do concreto, tais como: trabalhabilidade, massa específica, permeabilidade, exsudação capilar e risco à fissuração. Os *fillers* são, em geral, quimicamente inertes e podem melhorar a hidratação do cimento Portland, atuando como pontos de nucleação. Podem ser de origem natural ou constar de materiais processados inorgânicos (DAL MOLIN, 2005; NEVILLE e BROOKS, 2013). Como exemplos de *filler*, tem-se: o calcário, o pó de quartzo e o pó de pedra.

A eficiência de uma adição mineral depende da quantidade utilizada, do teor de substituição de cimento, das condições de cura e das composições química, mineralógica e granulométrica, sendo estas últimas as principais responsáveis pela ação diferenciada das adições no comportamento do concreto (ROCHA, 2008). O uso de adições, ou materiais suplementares, ricas em sílica influencia a quantidade e os tipos de hidratos formados durante a hidratação do cimento, determinando, deste modo, o volume, a porosidade e a durabilidade dos concretos assim formados (LOTHENBACH *et al.*, 2011). As fases de C-S-H formadas nestes sistemas são significativamente diferentes daquelas de concretos feitos com cimento Portland comum. Se por um lado o C-S-H formado na hidratação do cimento Portland apresenta fórmula química de $1,5-1,9\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, na qual n é o número de moléculas de água que depende da umidade relativa e da temperatura, por outro, o C-S-H formado na hidratação do cimento que contém adições silicosas possui baixa relação Ca/Si e, geralmente, apresenta fórmula química semelhante à tobermorita, isto é, $(\text{CaO})_{0,83}\text{SiO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ (CONG e KIRKPATRICK, 1996; CHEN *et al.*, 2004).

Outro ponto que envolve o uso de adições minerais em compósitos cimentícios é a demanda de água, a qual depende da forma e da superfície específica

dessas adições, além da quantidade utilizada em substituição ao cimento (ROCHA, 2008). O uso de materiais suplementares de elevada área superficial específica e alto teor de sílica, tais como sílica ativa, nanosílica, pedras diatomáceas, metacaulim e cinza de casca de arroz, aumenta substancialmente a demanda de água e o calor de hidratação, elevando, deste modo, a retração do concreto (ZHANG *et al.*, 2003; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

3.1.1 Sílica ativa

O termo *sílica* refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO₂, nas suas variadas formas cristalinas e amorfas. A sílica e seus compostos constituem cerca de 60% do peso de toda a crosta terrestre, sendo, portanto, o principal constituinte de rochas, areia e seus subprodutos (ILER, 1979).

A sílica ativa, também conhecida como sílica de fumo, sílica volatilizada ou microsílica, é um material de origem metalúrgica cujo emprego na indústria do cimento tem crescido desde a década de 80. Ela consta do resíduo da produção de silício metálico ou de ligas de ferro-silício a partir de quartzo de elevada pureza e carvão mineral, produzidos em grandes fornos de fusão, do tipo arco elétrico, a temperaturas acima de 2000°C. Durante o processo de redução da sílica, estes fornos liberam monóxido de silício (SiO) sob a forma de gás, o qual se oxida e condensa em contato com o ar, formando partículas esféricas extremamente pequenas de sílica amorfa (SiO₂) (MEHTA e MONTEIRO, 2008; NEVILLE e BROOKS, 2013; FONSECA, 2010). Mais de 25% do quartzo adicionado durante o processo de produção pode vir a se tornar sílica ativa (SAKULICH, 2011).

Em função das diferentes condições de produção de silício, surgem diversos tipos de sílica ativa, os quais variam na cor, composição química, distribuição granulométrica, etc. Atualmente, estima-se que sejam produzidas de 1 a 1,5 milhões de toneladas de sílica ativa por ano no mundo todo, sendo a maior parte delas oriunda dos EUA, China, Rússia e Noruega. (SAKULICH, 2011). Seu preço no ano de 2010 estava estimado em \$205 (duzentos e cinco dólares) por tonelada (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2010).

Segundo o American Concrete Institute (ACI) (1996), as partículas de sílica ativa constam de minúsculas esferas, quase perfeitas, com diâmetros que variam entre 20 e 500 nm, isto é, mais de cem vezes inferior às partículas de cimento. Este reduzido tamanho gera uma área superficial elevada, geralmente acima de 30.000 m²/kg. São materiais compostos, predominantemente, por sílica amorfa (acima de 85%), contendo apenas uma pequena quantidade de impurezas na forma de óxidos (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2010). Por estas razões, a sílica ativa se afigura como uma pozolana altamente reativa, sendo comumente utilizada na fabricação de concretos de alto desempenho (CAD).

Sílica ativa como adição pozolânica

A reação pozolânica da sílica ativa consome boa parte do Ca(OH)₂ do cimento, produzindo C-S-H e densificando a microestrutura da pasta de cimento e da zona de transição entre a pasta e os agregados no concreto. Além disso, as pequenas partículas de sílica não reagentes atuam como *filler*, preenchendo espaços vazios da pasta (NEVILLE e BROOKS, 2013). Deste modo, no estado fresco, concretos com sílica ativa apresentam menor exsudação e segregação, enquanto que no estado endurecido, podem apresentar resistências mecânicas que excedem 150 MPa (Concretos de Ultra-Alto Desempenho, CUAD) (SAKULICH, 2011). A permeabilidade e porosidade do material também são reduzidas, o que eleva a resistência a agentes agressivos e torna o concreto mais durável (COUTINHO e GONÇALVEZ, 1997).

Entretanto, as pequenas partículas de sílica ativa aumentam a demanda de água para a hidratação do cimento, comprometendo, assim, sua trabalhabilidade. Portanto, a fim de se obter um produto final com bom desempenho, é necessário utilizar aditivos redutores de água (plastificantes e superplastificantes), além de evitar a introdução de grande quantidade de sílica ativa na mistura (não exceder 10% da massa de cimento, quando não houver substituição do material) (FONSECA, 2010; SAKULICH, 2011). Nas obras de engenharia, a sílica ativa faz parte da composição de concretos de alto desempenho utilizados na construção de pontes com grandes vãos, estruturas marinhas, plataformas de estacionamento, dentre outras obras de grande porte (SANJUÁN *et al.*, 2015).

Efeito e Atividade Pozolânica da Sílica Ativa

Como visto anteriormente, a reação pozolânica consta da interação do SiO_2 , presente nos materiais suplementares ativos, com o Ca(OH)_2 , produzido pela hidratação da fase C_3S do cimento Portland, dando origem a géis de C-S-H com baixa relação CaO/SiO_2 . Neste contexto, a sílica ativa acelera a hidratação inicial do C_3S , garantindo quantidades suficientes de Ca(OH)_2 que serão utilizados para formar C-S-H. Neste ponto, a intensidade do processo é determinada pela superfície específica dos grãos de sílica e pela pureza do material (LILKOV *et al.*, 2014).

Durante a hidratação do cimento com a sílica ativa, são formados três tipos de silicatos de cálcio hidratados. Eles provém: da reação de hidratação do C_3S ; da reação pozolânica entre a sílica ativa e o Ca(OH)_2 , resultando na formação de C-S-H com menor relação CaO/SiO_2 ; e da reação da sílica ativa com o próprio C-S-H, a qual ocorre quando a quantidade de portlandita, isto é, Ca(OH)_2 , diminui significativamente. O produto formado desta última reação possui baixa relação CaO/SiO_2 e, em estágios posteriores de endurecimento do concreto, apresenta alto grau de polimerização (LILKOV *et al.*, 2014).

Lilkov *et al.* (2014) investigaram a atividade pozolânica de três pastas de cimento ao longo dos primeiros 30 dias de hidratação. Todas as pastas eram constituídas por 90% de cimento e 10% de adição mineral, com relação água/aglomerante de 0,5. Os materiais suplementares utilizados foram: sílica ativa, com superfície específica de $18,6 \text{ m}^2/\text{g}$ e 89,5% de SiO_2 (designada por SF); cinza volante, com superfície específica de $1,76 \text{ m}^2/\text{g}$ e 58,5% de SiO_2 (denominada FA1); e cinza volante, com superfície específica de $2,67 \text{ m}^2/\text{g}$ e 50,4% de SiO_2 (denominada FA2). Foram realizados testes que medem a quantidade de CaO consumida em miligramas por grama de adição pozolânica ao longo do tempo. A Figura 3.1 mostra a taxa deste consumo para as três misturas. Como se pode observar, até o 15º dia de ensaio, a amostra com sílica ativa apresentou boa atividade pozolânica.

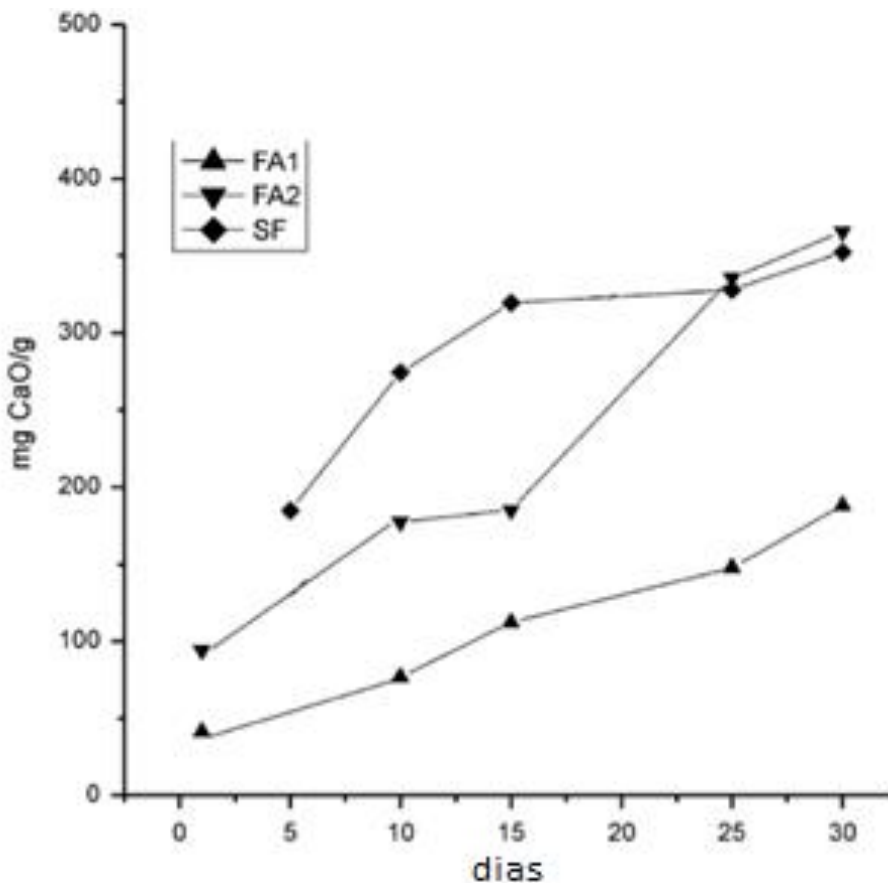


Figura 3.1 – Atividade pozolânica de pastas de cimento com adições minerais (adaptado de LILKOV *et al.*, 2014)

A partir de análises térmicas complexas realizadas nas três pastas com adições e em uma pasta de referência, em diferentes períodos de hidratação, Lilkov *et al.* (2014) identificaram e quantificaram a presença de etringita, portlandita, produtos de hidratação e silicatos e aluminatos de cálcio hidratado ao longo do tempo. A 48 dias, registrou-se que as amostras com adições minerais apresentavam de 11,3 a 13,5% de portlandita com relação ao total de produtos de hidratação, enquanto a amostra de referência, 16,8%, o que indica um maior consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por parte das adições. Após 600 dias, a quantidade de portlandita na pasta de cimento puro praticamente não variou (16,5%), enquanto que nas amostras com adições minerais, esta quantidade diminuiu cerca de 1,2 a 1,8 vezes. Após 4 anos, a quantidade de portlandita na amostra de referência aumentou, devido à continuidade da reação de hidratação do cimento. Por outro lado, nas três pastas com adições esta quantidade diminuiu ainda mais que a 600 dias, mostrando a evolução da reação pozolânica.

Após 600 dias de endurecimento das pastas, quando se registrou uma diminuição da atividade pozolânica dos materiais suplementares e da reação de hidratação do cimento, observou-se a polimerização dos silicatos de cálcio hidratados nas pastas com adições. Após 4 anos, a quantidade de produtos de hidratação (calculada em miligramas por grama de cimento) nas amostras com adições foi maior que nas respectivas amostras de referência. Entretanto, Lilkov *et al.* (2014) observaram que nenhuma das amostras com adição foi capaz de consumir completamente o Ca(OH)_2 , mesmo após 4 anos de hidratação.

Sanjuán *et al.* (2015) estudaram o efeito da finura da sílica ativa na evolução da reação pozolânica, assim como uma maneira de melhorar o desempenho de sílicas ativas graúdas. Os autores descobriram que sílicas graúdas (com 32,11% de partículas retidas na peneira 45 μm) apresentam baixa atividade pozolânica. Porém, quando moídas e passando a ter 4,13% e 0,98% de partículas retidas na peneira 45 μm , apresentam boa pozolanicidade, sendo capazes de produzir concretos de alto-desempenho.

Os autores avaliaram a reatividade pozolânica dos materiais de forma indireta por meio de ensaios de resistência à compressão. Amostras com 75% de cimento e 25% de sílica de diferentes tamanhos e granulometrias foram moldadas e ensaiadas. Os resultados, apresentados pela Figura 3.2, mostraram que as amostras com sílica ativa de 10 μm de diâmetro (designadas no gráfico por 75%CEM I + 25% SF II) apresentaram um ganho de resistência de ~23 MPa entre o 1º e 7º dias de hidratação, enquanto as amostras com sílica graúda, de diâmetro 250 μm e com 32,11% de resíduos retidos na peneira 45 μm (75%CEM I + 25% SF I (A)), aumentaram sua resistência em ~13 MPa durante o mesmo período. Todavia, após serem moídas e transformadas em amostras com 4,13% e 0,98% de partículas retidas na peneira de 45 μm (75%CEM I + 25% SF I (B) e 75%CEM I + 25% SF I (C), respectivamente), as amostras de 250 μm tiveram um ganho de ~24MPa no mesmo intervalo de 6 dias, indicando que o aumento da finura da sílica provoca o aumento da resistência mecânica nos primeiros dias de hidratação do concreto. Isto também sugere o aumento da reatividade pozolânica deste material.

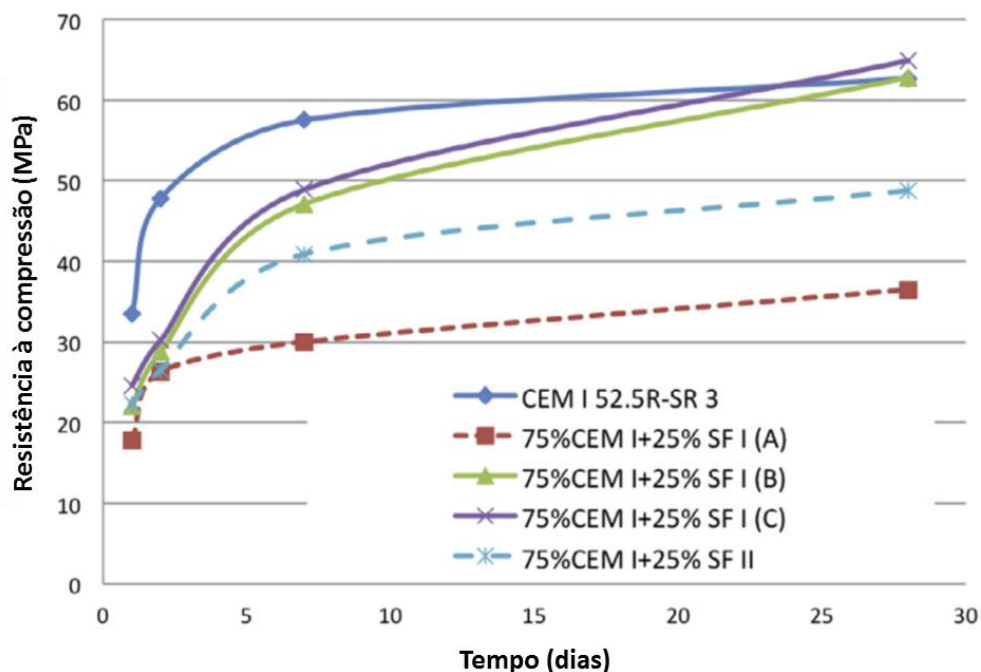


Figura 3.2 – Evolução da resistência à compressão de pastas de cimento (CEM) com sílica ativa (SF) de diferentes granulometrias e tamanhos (adaptado de SANJUÁN *et al.*, 2015).

3.1.2 Nanosílica

A nanosílica pode ser sintetizada por meio de diversos métodos. Dentre os principais tipos utilizados por pesquisadores em sistemas cimentícios estão os géis de nanosílicas, nanosílica coloidal, nanosílica sol-gel, nanosílica hidrosol, nanosílica precipitada e nanosílica pirogênica (BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004; MADANI *et al.*, 2012; KONG *et al.*, 2013; SHAKHMENKO *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2016). Cada uma delas é fabricada por um método diferente, o que, evidentemente, dá origem a materiais com estruturas e propriedades distintas. Geralmente, as nanosílicas precipitadas, em gel e pirogênicas se apresentam na forma de grandes aglomerados, enquanto a nanosílica hidrosol apresenta partículas monodispersas em água (MADANI *et al.*, 2012).

Além dos diferentes tipos, as nanosílicas apresentam áreas superficiais específicas que variam entre 50 e 1000 m²/g. Deste modo, uma nanosílica com superfície específica de 50 m²/g apresentará comportamento diferente de um material com área de 800 m²/g, por exemplo (MADANI *et al.*, 2012). Assim sendo,

faz-se necessária uma boa caracterização do material antes de utilizá-lo ou compará-lo com outro semelhante.

Atualmente, devido ao seu elevado preço, a nanosílica é utilizada apenas em concretos de alto desempenho (CAD), eco-concretos e concretos auto-adensáveis (CAA). Estes compósitos são utilizados tanto em obras de infraestrutura, quanto em prédios de grande porte. Neles, a principal função da nanosílica é evitar a exsudação, além de contribuir com o aumento da coesão, da resistência do concreto endurecido, da resistência à segregação e com a prevenção da liberação de cálcio (QUERCIA e BROUWERS, 2010; VENKAT RAO *et al.*, 2015).

Efeito e Atividade Pozolânica da Nanosílica

Quando introduzida à pasta de cimento, a nanosílica reage com o hidróxido de cálcio de maneira instantânea, independentemente de seu estado físico (coloidal, em pó ou em suspensão) (QUERCIA *et al.* 2014). Neste sentido, Björnström *et al.* (2004) demonstraram que a reatividade da nanosílica é controlada por sua área superficial específica e pela concentração de grupos silanóis (Si-OH/nm²) presentes em sua superfície. Estes grupos constituem locais de condensação de unidades monoméricas de sílica, as quais provém das fases do *clinker*. E quanto maior for a área superficial do material, maior será a quantidade de grupos silanóis em sua superfície.

Jo *et al.* (2007) avaliaram a atividade pozolânica de pastas de cimento com 10% de adição, comparando-as com pastas de referência. Os materiais suplementares utilizados foram: nanosílica, de diâmetro 40 nm e 99,9% de SiO₂; e sílica ativa, de diâmetro 100 nm e 95% de SiO₂. Determinou-se as quantidades residuais de Ca(OH)₂ nas pastas de cimento ao longo do tempo. Após 7 dias, a quantidade remanescente de Ca(OH)₂ nas pastas com nanosílica era de 4,06%; nas pastas com sílica ativa, 6,09% e nas de referência, 8,89%. Isto indica que, nos primeiros 7 dias de cura, as pastas com nanosílica consumiram maior quantidade de hidróxido de cálcio e, portanto, apresentaram maior atividade pozolânica.

Madani *et al.* (2012) estudaram a atividade pozolânica de nanosílicas hidrosóis e sílica ativa. Para isso, foram analisados três tipos de amostra: pasta de cimento com nanosílica; pasta de cimento com sílica ativa e soluções de sílica/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Por meio de análises térmicas (TGA/DSC), determinou-se a capacidade de consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ destas amostras. Também foi investigado o efeito dos materiais suplementares sobre a hidratação do cimento do 1º ao 100º dia, além da trabalhabilidade e tempo de cura. Madani *et al.* (2012) utilizaram nanosílicas com superfícies específicas distintas, denominadas L100 (100 m^2/g e 45% de SiO_2); L200 (200 m^2/g e 30% de SiO_2) e L300 (300 m^2/g e 30% de SiO_2). A sílica ativa (SF) possuía área de 21 m^2/g e 92,3% de SiO_2 .

Os resultados mostraram que a nanosílica L300 foi a mais reativa, tendo consumido 60% do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em 3,5 h. A L200 consumiu tal quantidade em 24 h, a L100, em 72 h e a sílica ativa, em 76 h. As soluções com nanosílica L300 e L200 saturaram a 72 h de ensaio. Por outro lado, as soluções com L100 e sílica ativa, levaram 28 e 100 dias para saturar, respectivamente. Isto indica que o aumento da superfície específica da pozolana torna-a mais reativa. A Figura 3.3 apresenta as curvas de consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pelos quatro tipos de sílica, ao longo da tempo.

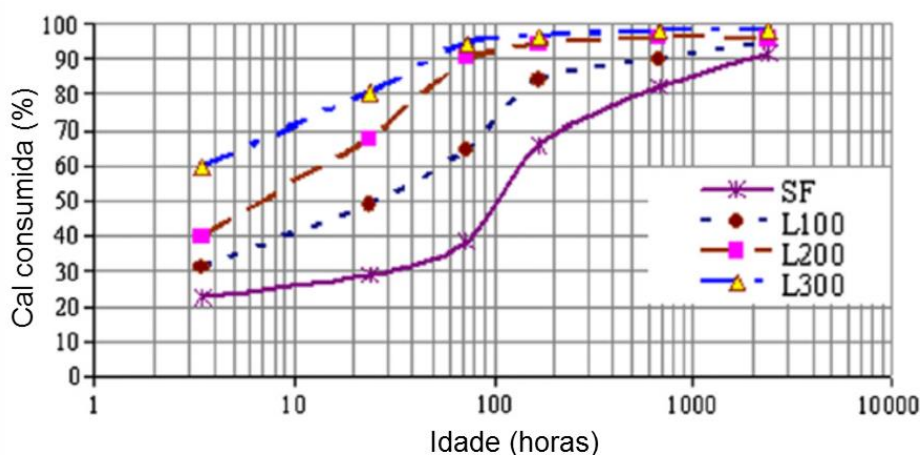


Figura 3.3 – Reatividade pozolânica das nanosílicas e sílica ativa nas pastas com cal. (adaptado de MADANI *et al.*, 2012)

Estes resultados confirmam as observações de Björnström *et al.* (2004) de que materiais com elevada superfície específica passam a ter mais unidades de sílica em sua superfície, o que favorece a reação pozolânica. Neste sentido, no

trabalho de Madani *et al.* (2012), as nanosílicas L300, L200 e L100 possuem 31%, 17% e 4% das moléculas de sílica em sua superfície, respectivamente.

3.2 Propriedades do concreto com nanosílica

Estudos têm comprovado que a incorporação de nanosílica no concreto interfere diretamente em algumas de suas propriedades, tais como resistência à compressão inicial, resistência à segregação, porosidade e durabilidade. No entanto, ainda existem certas discrepâncias entre os resultados obtidos por diversos autores (MADANI *et al.*, 2012). A seguir são apresentados os efeitos mais conhecidos da nanosílica sobre as principais propriedades do concreto.

3.2.1 Resistência à compressão

O aumento da resistência mecânica de concretos e argamassas com nanosílica, sobretudo nas primeiras idades de hidratação, foi observado por grande parte dos pesquisadores ao longo das últimas duas décadas. O rápido ganho de resistência está relacionado à reatividade do material, o qual possui elevada superfície específica e muitos grupos silanóis (Si-OH/nm²) na superfície. Assim, a reação pozolânica se dá mais rapidamente, produzindo uma maior quantidade de C-S-H nas primeiras horas de hidratação. Isto provoca um ganho de resistência inicial da pasta (MUKHARJEE e BARAI, 2014; HEIKAL *et al.*, 2014).

Mukharjee e Barai (2014) avaliaram a resistência à compressão de argamassas com substituição de 1,5% e 3% de nanosílica coloidal e argamassas de referência, aos 3 dias de cura. A nanosílica é 99,1% pura e possui partículas com tamanhos entre 8 e 20 nm. Foram utilizadas três relações água/cimento (*a/c*): 0,40, 0,45 e 0,50. A Figura 3.4 mostra os resultados dos ensaios de compressão axial. Nota-se que a diminuição da relação *a/c* e o aumento do teor de nanosílica provocam o aumento na resistência mecânica inicial das argamassas.

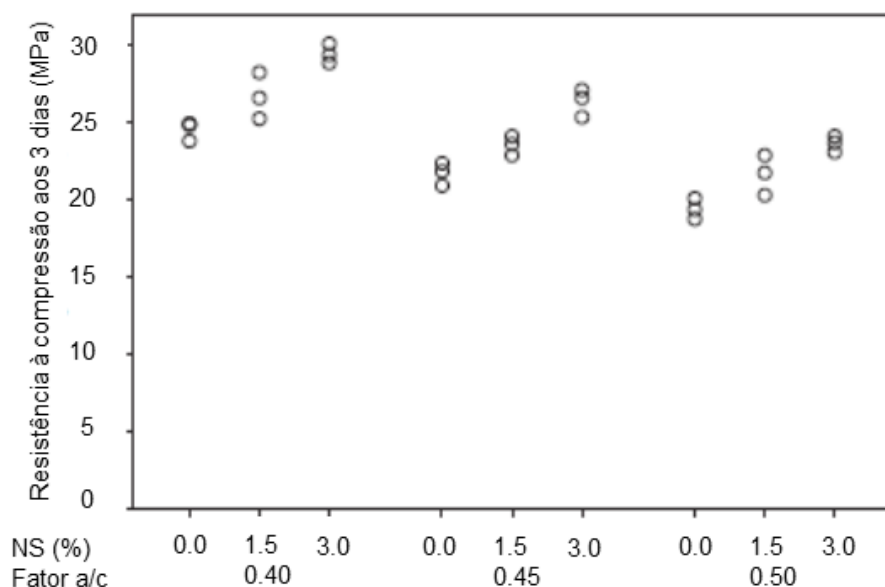


Figura 3.4 – Resistência à compressão de argamassas curadas por 3 dias com 0%, 1,5% e 3% de adição de nanosílica, com relações água/cimento de 0,40, 0,45 e 0,50. (adaptado de MUKHARJEE e BARAI, 2014)

A Figura 3.5 mostra o desenvolvimento da resistência à compressão de concretos com 1, 2, 3, 4 e 5% de nanosílica em substituição à massa de cimento, aos 3, 7 e 28 dias. As nanosílicas apresentam pureza de 98,68%, área superficial específica de 22,7 m²/g e tamanho médio das partículas de 120 nm. Utilizou-se uma relação a/c de 0,4. Nota-se que a contribuição da nanosílica com o aumento da resistência das amostras é maior aos 3 dias, se comparada aos 7 e aos 28, o que sugere uma maior atividade pozolânica neste período (YU *et al.*, 2014).

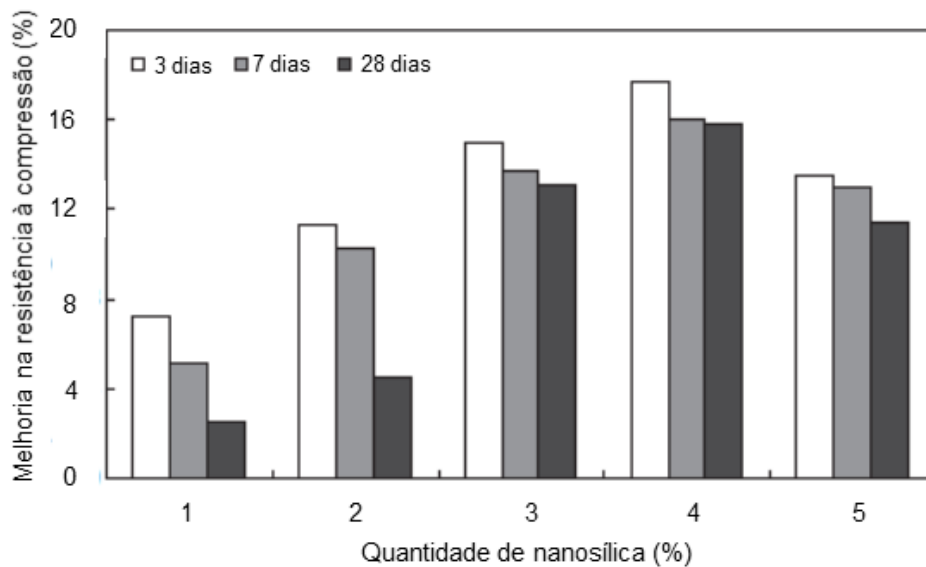


Figura 3.5 – Desenvolvimento da resistência à compressão de concretos com 1, 2, 3, 4 e 5% de nanosilica, dado em porcentagem. As resistências foram avaliadas aos 3, 7 e 28 dias. (adaptado de YU *et al.*, 2014)

3.2.2 Tempo de pega

Um dos efeitos da adição de nanosilica a pastas de cimento, concretos e argamassas é a redução de seu tempo de pega e, conseqüentemente, o aumento de sua velocidade de hidratação. Além disso, em concretos com o mesmo teor de nanosilica, aquele que possuir o material com maior superfície específica apresentará o menor tempo de pega (MADANI *et al.* 2012; MUKHARJEE e BARAI, 2014). Isto porque materiais com maior área superficial específica possuem um maior número de ligações insaturadas em sua superfície. Deste modo, a reação da nanosilica é mais rápida que aquela da sílica ativa, por exemplo (QING *et al.* 2007).

Senff *et al.* (2009) analisaram o tempo de pega em argamassas com diferentes teores de nanosilica e observaram que tanto o tempo de início quanto o de fim da pega foram reduzidos pela adição do nanomaterial. Por exemplo, para uma adição de 2,5% de nanosilica, o tempo de pega foi reduzido em 60%. A Figura 3.6 mostra as variações do tempo de pega das argamassas em função do teor de nanosilica utilizado.

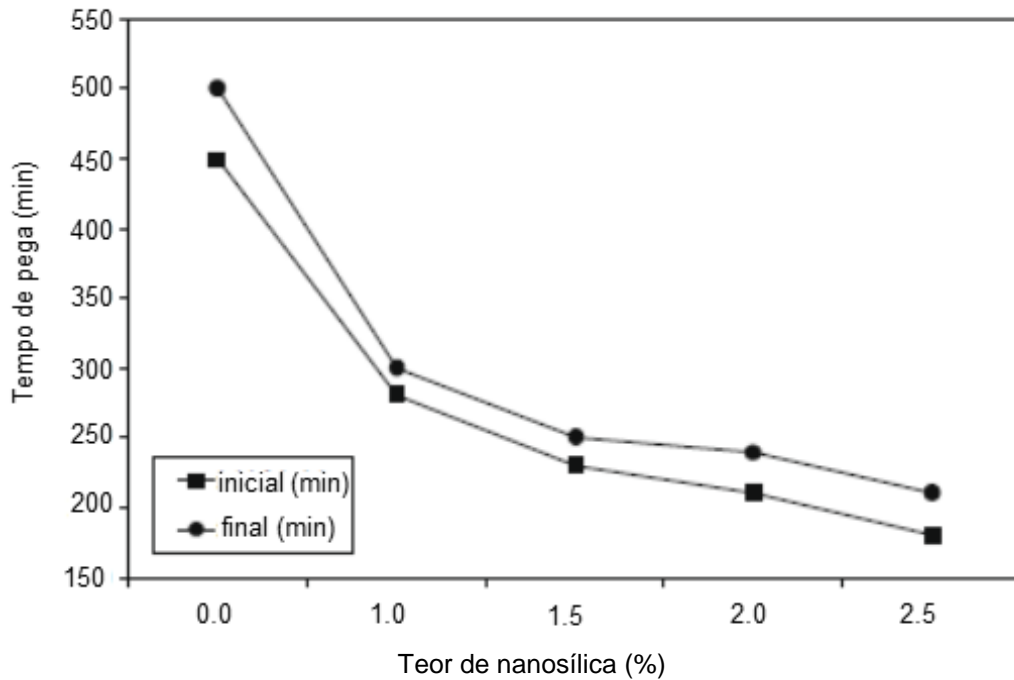


Figura 3.6 – Variação do tempo de pega (inicial e final) de argamassas com nanosílica (adaptado de SENFF *et al.*, 2009)

Zhang *et al.* (2012) analisaram o tempo de pega num concreto com escória e adição de 2% nanosílica, comparando-o com concretos com escória e 2% de sílica ativa e de referência. A Figura 3.7 apresenta os resultados encontrados pelos autores. Nota-se que os tempos de início e fim de pega dos concretos com escória e nanosílica tiveram redução de 95 min e 105 min, respectivamente, se comparados ao concreto referência, com 50% de escória. Por outro lado, a incorporação de sílica ativa pouco afetou os tempos de início e fim de pega nos concretos com escória.

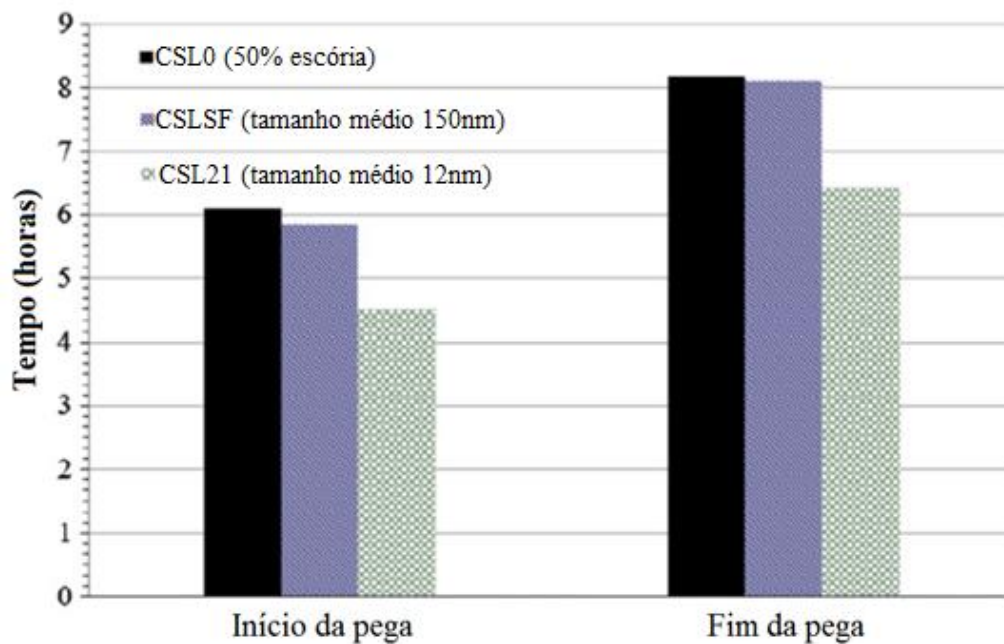


Figura 3.7 – Tempo de pega do concreto com 2% de nanosílica, comparado ao concreto de referência e ao concreto com 2% de sílica ativa (adaptado de ZHANG *et al.*, 2012)

3.2.3 Porosidade

A adição de nanosílica afeta diretamente a porosidade de pastas de cimento, concretos e argamassas. O C-S-H adicional produzido durante a reação pozolânica preenche vazios na pasta e aumenta a densidade da microestrutura do concreto (MADANI *et al.*, 2014). Este efeito é observado, de maneira especial, na zona de transição entre o agregado graúdo e a pasta de cimento, uma vez que esta região costuma ser constituída por produtos de hidratação maiores e menos resistentes. Portanto, nestes locais, tanto os produtos da reação pozolânica quanto a própria nanosílica que não reagiu (anidra) se instalam em meio aos vazios, densificando a estrutura e reduzindo a porosidade da pasta como um todo (HEIKAL *et al.*, 2014).

Nili *et al.* (2015) analisaram o efeito da nanosílica sobre o desempenho da zona de transição de concretos com 1,5 e 3% da adição. Para isso, amostras de concreto e pastas de cimento foram ensaiadas à compressão. Os resultados mostraram que a taxa de desenvolvimento de resistência das pastas de cimento com 3% de nanosílica praticamente não mudou em relação às amostras com 1,5%. Nas amostras de concreto correspondentes, entretanto, verificou-se um

aumento na taxa de resistência muito maior, sugerindo que a adição de nanosílica resultou na densificação da zona de transição do concreto, tornando-o mais resistente.

3.2.4 Difusão de cloretos

Existe uma relação linear significativa entre a porosidade do concreto e sua permeabilidade à entrada de cloretos: quanto mais fina for a estrutura de poros da matriz cimentícia, maior será a resistência à difusão de cloretos no concreto (ZHANG e LI, 2011). Deste modo, a incorporação de nanosílica ao cimento diminui o ataque por cloretos em concretos e argamassas expostos a ambientes de risco.

Madani *et al.* (2014) realizaram ensaios rápidos de permeabilidade do cloreto (*rapid chloride permeability test*) em concretos com diferentes substituições de cimento por nanosílicas hidrosóis e sílica ativa. As nanosílicas possuíam superfícies específicas distintas, com 100 m²/g (L100), 200 m²/g (L200) e 300 m²/g (L300). As substituições foram de 1%, 3%, 5% e 7,5%. A Figura 3.8 mostra os resultados para concretos com 7 dias de cura. Observa-se que pequenas dosagens de nanosílica (até 3%) não exercem grande efeito sobre a permeabilidade do concreto a cloretos. Porém, para substituições acima de 5%, estes materiais aumentam significativamente a resistência à entrada de cloretos no concreto. Concretos com 5% de L100 e L200 apresentaram redução de carga passante igual a 35% e 41%, respectivamente, em relação à mistura de controle. A sílica ativa não exerceu grande efeito sobre a permeabilidade do concreto nos 7 primeiros dias.

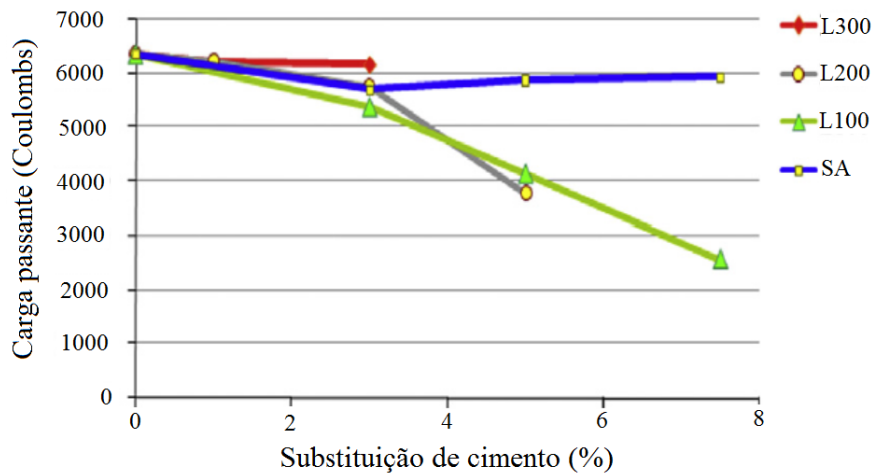


Figura 3.8 – Carga passante nos concretos aos 7 dias do ensaio rápido de permeabilidade do cloreto (adaptado de MADANI *et al.*, 2014)

A Figura 3.9 mostra que, aos 28 dias de cura, concretos com 3% de L200 e L300 não apresentaram grande mudança em sua permeabilidade a cloretos. Os concretos com 3% de L100, entretanto, apresentaram maior resistência à passagem de íons, tal como os concretos com sílica ativa. Infere-se, portanto, que a incorporação da sílica ativa e da nanosílica com a menor área superficial específica, em maiores quantidades, provocou a maior mudança na permeabilidade do concreto e, conseqüentemente, a maior resistência à penetração de íons cloreto.

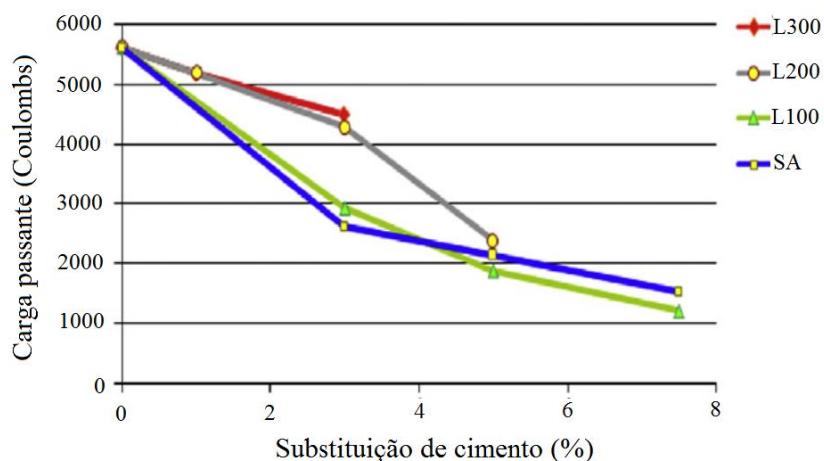


Figura 3.9 – Carga passante nos concretos aos 28 dias do ensaio rápido de permeabilidade do cloreto (adaptado de MADANI *et al.*, 2014)

O refinamento da estrutura de poros e o conseqüente aumento da densidade das pastas de cimento, combinado com a redução da permeabilidade e da

entrada de agentes agressivos, como íons cloreto, fazem de concretos e argamassas com nanosílica materiais mais duráveis e resistentes (QING *et al.* 2007; ZHANG e LI, 2011; QUERCIA *et al.* 2014).

3.2.5 Absorção de água

Devido à sua elevada superfície específica e seu importante número de ligações insaturadas, as nanosílicas são materiais bastante reativos. Isto faz com que moléculas de água sejam atraídas à superfície de suas partículas e ligações químicas entre os dois elementos sejam estabelecidas. Esta grande energia de atração superficial faz com que as nanosílicas absorvam uma grande quantidade de água (BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004; QING *et al.*, 2007; SENFF *et al.*, 2009; ABD.EL-ALEEM *et al.*, 2004). Quando tal demanda por água não é satisfeita, as partículas de nanosílica começam a se agrupar entre si, reduzindo o volume existente entre elas e diminuindo a quantidade de água livre disponível. Isto aumenta a fricção interna entre as partículas sólidas e contribui para um aumento no torque. Desta forma, eleva-se a tensão de escoamento e a viscosidade plástica do concreto, tornando-o mais rígido (SENFF *et al.*, 2009).

Madani *et al.* (2012) reportaram que, após 7, 28 e 100 dias de hidratação, pastas de cimento com 3% de nanosílicas com áreas superficiais de 100, 200 e 300 m²/g haviam hidratado menos que pastas de referência. Isto ocorreu devido ao consumo de boa parte da água de mistura pela nanosílica, a qual aglomerou. Esta grande absorção de água pode vir a comprometer a reatividade da nanosílica em idades posteriores de hidratação.

3.2.6 Trabalhabilidade

A incorporação de materiais muito finos e com elevada superfície específica ao cimento aumenta a consistência e coesão da pasta, que passa a demandar uma maior quantidade de água para manter sua trabalhabilidade (NEVILLE, 1996; SENFF *et al.*, 2009; TOBÓN *et al.*, 2010; ABD.EL-ALEEM *et al.*, 2014; MUKHARJEE e BARAI, 2014). Isto ocorre devido à aglomeração das partículas finas que, como no caso da nanosílica, é causada pelas forças de atração de van der Waals presentes. Em meios com elevada alcalinidade como o concreto

(pH acima de 12), tal aglomeração é ainda mais presente. Para conseguir a dispersão de tais materiais, faz-se necessária uma grande quantidade de forças eletrostáticas repulsivas, as quais podem ser obtidas pela adição de superplastificantes (SENFF *et al.*, 2009; BERRA *et al.*, 2012; MADANI *et al.*, 2012; KONG *et al.*, 2013).

Berra *et al.* (2012) adverte, porém, que a mistura imediata de superplastificantes ao cimento com nanosílica é inapropriada, uma vez que a interação instantânea entre estes materiais reduz a reatividade da nanosílica. Ao contrário, a adição tardia de superplastificantes possibilita uma melhor homogeneização dos componentes da mistura. Os autores também propõem que parte da água de mistura seja adicionada posteriormente, sem que haja alteração da relação água/aglomerante. Tal procedimento também resultou na melhora da trabalhabilidade da pasta.

A Figura 3.10 mostra os resultados de testes de mini-slump e os efeitos do uso de superplastificantes na trabalhabilidade de diferentes misturas cimentícias com nanosílica em suspensão. O teste de mini-slump, desenvolvido por Kantro (1980), mede a consistência de pastas de cimento que contém aditivos superplastificantes. O ensaio consta do abatimento de um pequeno tronco de cone, o qual é preenchido com pasta de cimento e puxado para cima. O diâmetro de espalhamento da pasta informa a consistência e trabalhabilidade do cimento. As taxas de adição de nanosílica em suspensão foram de 0,8% e 3,8% da massa total de cimento, e as relações a/c utilizadas, de 0,36 e 0,50. As nanosílicas apresentavam 30% de pureza, tamanho médio das partículas de 10 nm e área superficial de 345 m²/g. Verifica-se que a adição de superplastificantes possui um efeito positivo na trabalhabilidade das pastas de cimento com nanosílica, melhorando-a (BERRA *et al.*, 2012).

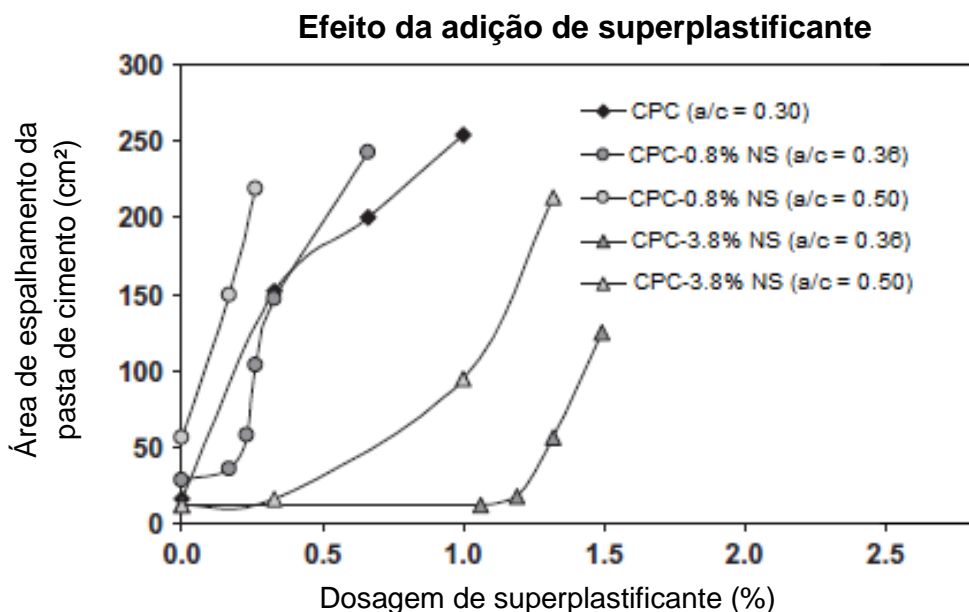


Figura 3.10 – Resultados de testes de mini-slump em diferentes tipos de pastas de cimento, destacando-se o efeito do uso de superplastificantes na trabalhabilidade das misturas. (adaptado de BERRA, *et al.*, 2012)

3.3 Síntese de sílica nanoestruturada via tecnologia sol-gel

Ao longo das últimas décadas, foram desenvolvidos diversos métodos para a fabricação de materiais nanoestruturados ou cujas partículas possuem dimensões na ordem dos nanômetros. Estes métodos permitem controlar as propriedades do produto final, tais como superfície específica, granulometria, morfologia, estrutura, massa específica e porosidade (QING *et al.*, 2007; SENFF *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2014). Com relação à síntese de sílica, as técnicas disponíveis atualmente são: pirólise por spray de chama, deposição por vapor químico, micro-emulsão, moagem por esferas, tecnologia sol-gel, entre outras.

Para a síntese de nanomateriais, parte destas técnicas utiliza a abordagem *bottom-up*, na qual o material é construído a partir de processos químicos, por meio de ligações químicas entre seus átomos. Outra parte se serve da abordagem *top-down*, que se dá a partir de processos físicos, nos quais o material é moído até alcançar dimensões nanométricas (SINGH *et al.*, 2014). A Figura 3.11 apresenta um esquema das duas abordagens.

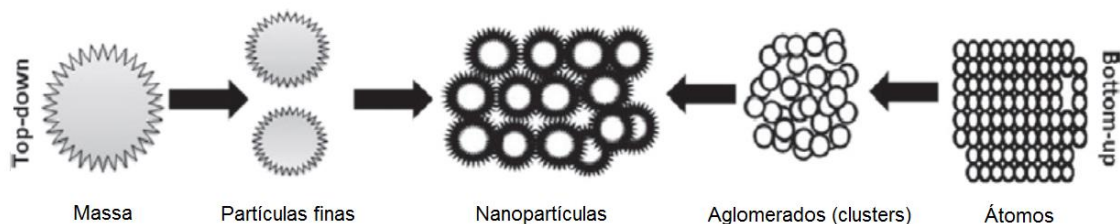


Figura 3.11 – Abordagens para a síntese de nanopartículas (adaptado de SINGH *et al.*, 2014)

A fabricação de nanomateriais via tecnologia sol-gel tem recebido um especial destaque, devido ao maior controle que tal técnica oferece sobre o produto final. A primeira síntese de sílica registrada por este método, o qual utiliza a abordagem bottom-up para síntese de nanopartículas, foi feita por J.J. Ebelmens, há 150 anos (SHAKHMENKO *et al.*, 2013).

Segundo Yano *et al.* (1998), o processo envolve o desenvolvimento de uma rede tridimensional por meio de um arranjo de suspensão coloidal (sol), seguido de gelificação, para formar um sistema em fase líquida contínua (gel). Um “sol” é uma dispersão de partículas coloidais, de 1-100 nm, em meio aquoso e um “gel” é uma rede rígida interconectada com poros de dimensões sub-micrométricas e cadeias poliméricas inorgânicas. A síntese de nanopartículas por meio da técnica ‘sol-gel’ utiliza um reagente (precursor), o qual fornece os átomos de Si; água, a qual realiza a hidrólise das ligações do precursor; álcool (solvente); e, na maioria dos casos, um agente catalisador.

O precursor é composto por um átomo de metal rodeado por diversos ligantes. Estes ligantes podem ser *inorgânicos* (quando não contém carbono), tais como cloretos, nitratos e sulfetos; ou *orgânicos* (quando contém carbono), tais como alcanos, alquís, álcools e alcóxidos. Os ligantes mais utilizados são os *alcóxidos*, os quais são formados pela substituição do próton do grupo hidroxila (OH) de um álcool, isto é, a remoção do átomo de hidrogênio do grupo hidroxila. Deste modo, tem-se o metóxi ($-\text{OCH}_3$) e o etóxi ($-\text{OC}_2\text{H}_5$). Na técnica sol-gel, os precursores mais empregados são os chamados alcóxidos tetrafuncionais, dentre os quais destacam-se o tetrametóxi-silano ou tetraetilortosilicato (TMOS), de fórmula $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ e o tetraetóxi-silano ou tetraetilortosilicato (TEOS), cuja fórmula é $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (BRINKER e SCHERER, 1990).

A preferência em se utilizar metais alcóóxidos como precursores no processo sol-gel está no fato de que eles reagem prontamente com a água na presença de um catalisador (ácido ou base), sofrendo a chamada hidrólise e formando uma solução homogênea de uma fase (sol). Este processo é descrito, quimicamente, pela reação apresentada na Equação 4.4 a seguir, na qual R é um grupo alquil, C_xH_{2x+1} (metil $-CH_3$ ou etil $-C_2H_5$) e, portanto, OR vem a ser um grupo alcóóxido enquanto ROH representa um álcool. A título de exemplo, a Figura 3.12 apresenta a reação de hidrólise do TMOS.

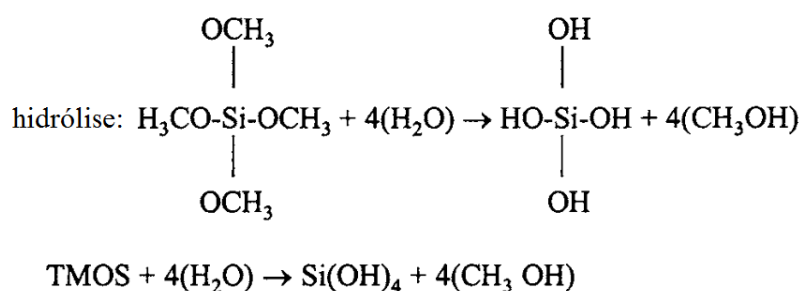
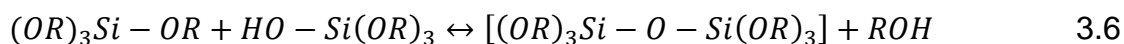
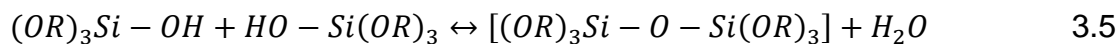


Figura 3.12 – Reação de hidrólise do TMOS (Tetrametilortosilicato) (adaptado de HENCH, 1998)

Nesta solução, as partículas coloidais suspensas em meio aquoso e parcialmente ou totalmente hidrolisadas se unem umas às outras numa reação de condensação, formando, após certo tempo, um sistema de duas fases: uma fase sólida, constituída por cadeias de siloxanos ($-Si-O-Si-$) e uma fase líquida, formada por solventes (água ou álcool), que preenchem os poros da estrutura sólida. Este novo sistema recebe o nome de “gel” (BRINKER e SCHERER, 1990; NAGARALE *et al.*, 2010). A reação de condensação se estende ao longo do tempo, dando origem a moléculas de sílica (SiO_2), por meio do processo conhecido como polimerização ou policondensação. Na maioria dos casos, a condensação se inicia antes mesmo que a hidrólise seja completa. A seguir são mostradas as reações de condensação possíveis, cujos subprodutos constam de água (Equação 3.5) ou álcool (Equação 3.6). Geralmente, a reação 3.5 prevalece em sóis que utilizam uma maior quantidade de água (razão molar

água/precursor de sílica superior ou igual a 2). Por outro lado, a reação 3.6 prevalece em sóis com pouca quantidade de água (razão molar água/precursor de sílica inferior a 2) (HOUMARD *et al.*, 2014):



A fim de ilustrar como estas reações ocorrem na prática, as Figura 3.13 e 3.14 apresentam as reações de condensação e polimerização do TMOS, respectivamente. A Figura 3.15 mostra um esquema das fases “sol” e “gel” formadas durante o processo sol-gel.

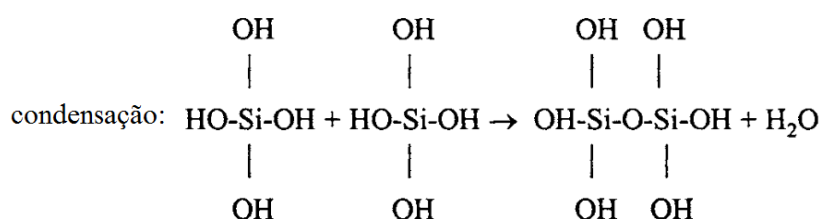


Figura 3.13 – Reação de condensação do TMOS (Tetrametilortosilicato) (adaptado de HENCH, 1998)

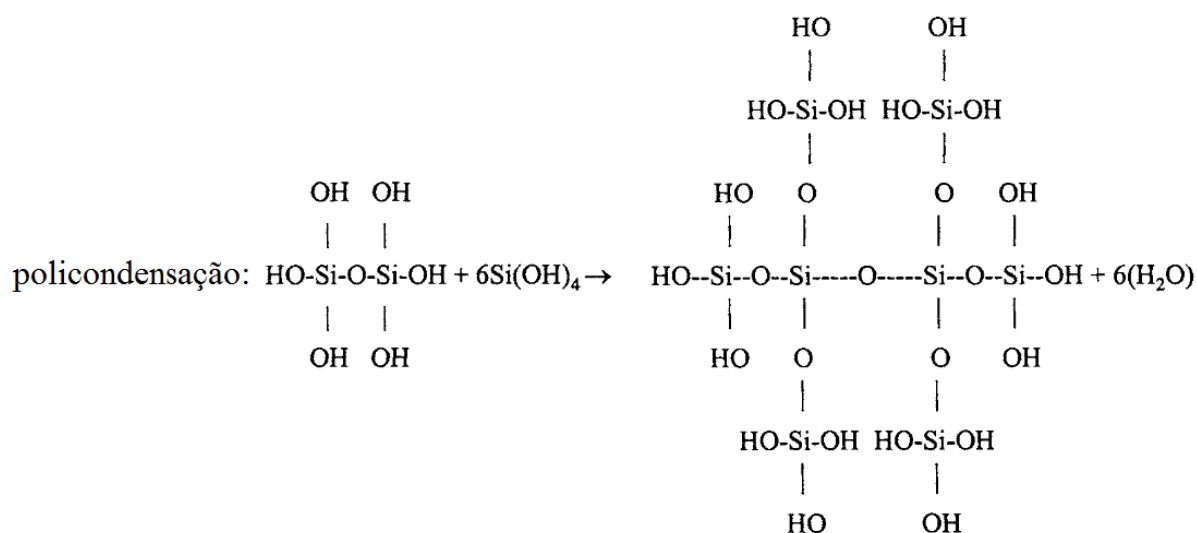


Figura 3.14 – Reação de policondensação do TMOS (Tetrametilortosilicato) (adaptado de HENCH, 1998)

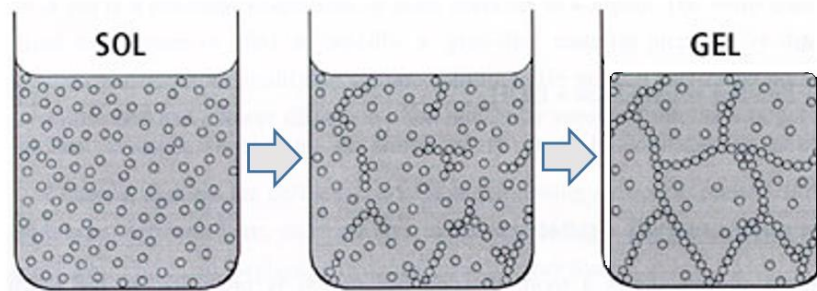


Figura 3.15 – Esquema das fases “sol” e “gel”, formadas durante o processo sol-gel (adaptado de BRINKER e SCHERER, 1990)

Pelo fato da água e dos alcóoxisilanos (TEOS e TMOS) serem imiscíveis, isto é, não se misturarem, geralmente se utiliza um solvente mútuo, como o álcool, que atua como agente homogeneizador. Entretanto, deve-se ressaltar que o álcool não é um simples solvente. Conforme pode ser observado pelo reverso da Equações 3.4 e 3.6, ele pode participar na reação de esterificação (Equação 3.6 de ácido carboxílico com álcool, formando éster e água) ou na alcóolise (Equação 3.4) (BRINKER e SCHERER, 1990).

Singh *et al.* (2012) descobriram que o tamanho das cadeias de álcool exerce influência direta sobre o valor da superfície específica e do tamanho das partículas de sílica sol-gel sintetizadas. Quanto maior o tamanho da cadeia do álcool, menor a área superficial específica e maior o tamanho das partículas de sílica. A Tabela 3.1 mostra os resultados dos experimentos realizados por estes autores. Além do álcool, outros solventes como o formaldeído também podem ser empregados como homogeneizadores de grupos de silicatos tetrafuncionais (TEOS e TMOS). Isto é possível devido ao fato destes compostos apresentarem polaridades semelhantes.

Tabela 3.1 – Relação entre o tamanho da cadeia de álcool utilizado, a superfície específica e o tamanho das partículas de sílica sol-gel sintetizadas (adaptado de SINGH *et al.*, 2012)

| Tipo de álcool | Superfície específica (m²/Kg) | Tamanho da partícula (nm) |
|-----------------------|---|----------------------------------|
| Metanol (MeOH) | 10600 | ~50 |
| Etanol (EtOH) | 10500 | ~80 |
| Propanol (PrOH) | 7300 | ~120 |
| Butanol (BuOH) | 6600 | ~280 |

Os catalisadores utilizados no processo sol-gel merecem uma atenção especial. Isto porque, além de acelerarem a reação de hidrólise, são capazes de modificar as propriedades físicas e eletroquímicas dos produtos finais (NAGARALE *et al.*, 2010). Dentre os catalisadores mais empregados, estão os ácidos minerais, como o ácido clorídrico (HCl), e a amônia (NH₃). Além destes, tem-se o ácido acético (CH₃COOH), hidróxido de potássio (KOH), fluoreto de potássio (KF), ácido fluorídrico (HF) (VORONKOV *et al.*, 1978).

Aelion *et al.*, (1950) estudaram a hidrólise do TEOS em meios ácidos e básicos, utilizando solventes como etanol, metanol e dioxano. Eles observaram que a taxa e extensão da reação de hidrólise eram influenciadas, sobretudo, pela força e concentração do ácido ou da base: perceberam, por exemplo, que todos os ácidos fortes se comportavam de maneira semelhante, enquanto os ácidos mais fracos necessitavam de um maior período de tempo para atingir a mesma extensão de reação. De maneira análoga, bases mais fracas, como hidróxido de amônia e piridina, atuavam como catalisadores efetivos apenas quando presentes em grandes concentrações.

Pope e Mackenzie (1986) analisaram os efeitos de uma variedade de catalisadores sobre as taxas de hidrólise e condensação do TEOS, na razão molar de 1/4/1 (TEOS/Água/Álcool). As análises se basearam no tempo necessário para ocorrer a gelificação da solução. Os resultados são apresentados pela Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Tempo de gelificação e pH da solução para sistemas com TEOS empregando diferentes catalisadores (adaptado POPE & MACKENZIE, 1986)

| Catalisador | Concentração (mol.: TEOS) | pH inicial da solução | Tempo de gelificação (h) |
|--------------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|
| HF | 0,05 | 1,90 | 12 |
| HCl | 0,05 | 0,05 | 92 |
| HNO ₃ | 0,05 | 0,05 | 100 |
| H ₂ SO ₄ | 0,05 | 0,05 | 106 |
| HOAc | 0,05 | 3,70 | 72 |
| NH ₄ OH | 0,05 | 9,95 | 107 |
| Sem catalisador | - | 5,00 | 1000 |

De acordo com Nagarale *et al.* (2010), a reação de precursores alcóoxisilanos, como o TEOS, com um catalisador ácido resulta num reticulado de cadeias –Si–O–Si– lineares fracamente ligadas. Estas cadeias unem-se em emaranhados (*clusters*), formando ramos adicionais que levam à gelificação do material. Por outro lado, a utilização de catalisadores básicos conduz a uma rápida hidrólise e condensação dos alcóoxisilanos, levando à formação de *clusters* altamente ramificados e separados uns dos outros, que acabam por precipitar em solução (NAGARALE *et al.*, 2010).

A técnica sol-gel permite, ainda, o controle do tamanho e da forma das partículas de sílica resultantes, o qual é feito por meio do controle das condições de síntese. Stöber *et al.* (1968), pioneiros neste campo, conseguiram controlar o tamanho das partículas de sílica ajustando o pH da solução, a concentração dos reagentes e a temperatura do processo. Seguindo a linha de raciocínio destes autores, Rao *et al.* (2005) ajustaram a temperatura e a concentração de TEOS, NH₃, água e etanol (álcool) em seus experimentos, a fim de obter partículas de sílica de tamanhos variados: eles observaram que quando as concentrações de TEOS e álcool eram aumentadas, ocorria um crescimento das partículas. A Figura 3.16 ilustra essa situação para o álcool. Entretanto, quando eram as concentrações de amônia e água a serem elevadas, ocorria uma diminuição no tamanho das esferas de sílica (Figura 3.17).



Figura 3.16 – Relação entre o tamanho médio das partículas de sílica formadas e a concentração de álcool na reação. (adaptado de RAO *et al.*, 2005)

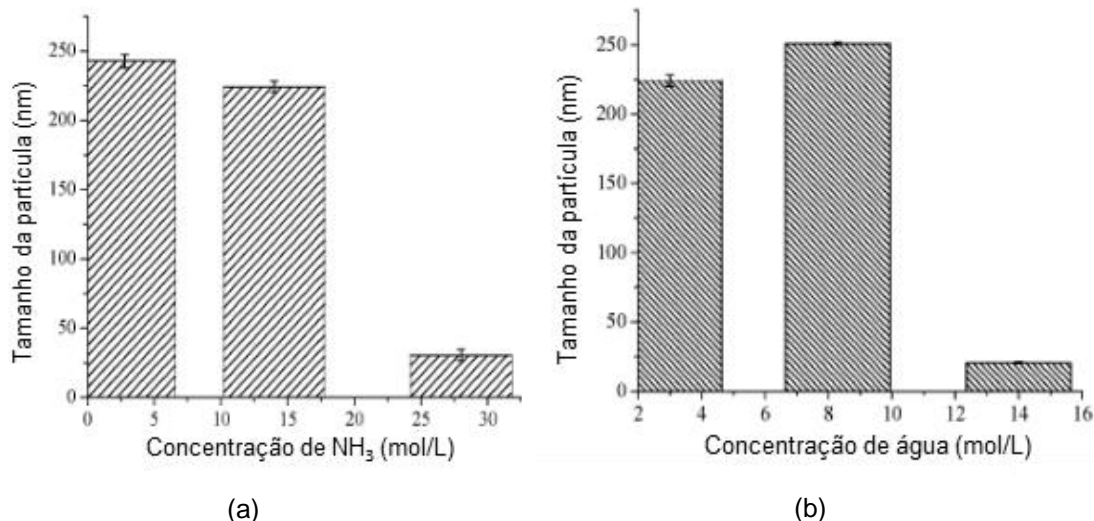


Figura 3.17 - Relação entre o tamanho médio das partículas de sílica e a concentração de amônia (a) e água (b) na reação. (adaptado de Rao *et al.*, 2005)

A respeito da influência do pH sobre o material formado, Wang *et al.* (2008) mostraram que partículas sintetizadas em meio ácido, com pH abaixo de 5.8, tomavam uma forma mais alongada, ao invés de esférica, apresentando por isso menor área superficial. Neste sentido, ao utilizar diferentes concentrações de ácido nítrico (HNO₃) e variar, assim, o pH da solução, Houmard *et al.* (2014) obtiveram uma curva de variação da superfície específica das partículas de sílica sol-gel em função do pH da solução, a qual é apresentada pela Figura 3.18, a seguir.

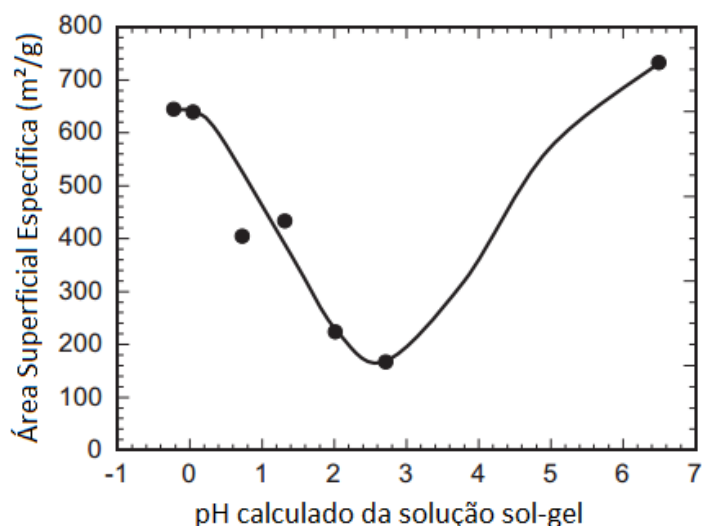


Figura 3.18 – Área superficial específica das partículas de nanosílica em função do pH da solução, utilizando-se HNO₃ (ácido nítrico) como catalisador. Resultados obtidos para amostras moídas e tratadas termicamente a 200°C. (adaptado de HOUMARD *et al.*, 2014)

Os autores observaram que partículas sintetizadas em meio ácido, com pH na faixa de 2 a 3, apresentam área superficial inferior àquelas produzidas em meio ácido com pH próximo a 0, ou em meio neutro, com pH próximo a 7 (sem uso de catalisador). Além disso, notou-se que a solução com pH entre 2 e 3 levou mais tempo para solidificar que as outras (tempo de gelificação), o que, segundo a literatura, está relacionado ao ponto isoelétrico da sílica, que ocorrem quando o pH da solução é próximo de 2. Nestes casos, a carga elétrica na superfície das partículas de sílica, tal como a mobilidade elétrica destas partículas valem zero. Por isso, a velocidade do processo de policondensação diminui, favorecendo a dispersão das cadeias de siloxanos (–Si–O–Si–) na solução sol-gel. Deste modo, ao permitir que as cadeias tenham mais tempo para reagir e reajam de maneira mais organizada, o produto formado nesta reação será mais denso e possuirá uma menor quantidade de vazios.

Outro fator que influencia o tipo de produto obtido ao final do processo sol-gel é o tempo de solidificação, o qual depende da temperatura e pressão do ambiente. Elevadas temperaturas e pressões aumentam a solubilidade da sílica, o que acelera as reações de policondensação, favorecendo a solidificação do material sob a forma de um arranjo tridimensional poroso, com aglomerados (*clusters*) de sílica e muitos vazios; por outro lado, temperaturas e pressões menores diminuem a solubilidade da sílica, provocando a redução da velocidade das

reações de policondensação e favorecendo uma polimerização linear das cadeias de sílica. Isto possibilita um melhor empacotamento do material, que acaba tendo uma estrutura menos porosa e mais densificada (BRINKER e SCHERER, 1990).

As nanopartículas sintetizadas apresentam uma estrutura completamente amorfa. Deste modo, variações nas condições de síntese, tais como razões molares dos reagentes, tipo e concentração do catalisador, tipo de solvente, tempo, temperatura e pressão de solidificação modificam a estrutura e as propriedades dos polisilicatos sintetizados por meio da técnica sol-gel, dando origem a partículas de tamanhos, formas e superfícies específicas variadas (SHAKHMENKO *et al.*, 2013).

3.4 Ensaios para avaliação de atividade pozolânica

Um critério comumente utilizado na avaliação da atividade pozolânica é um índice de atividade pozolânica do material, definido pela ASTM C 618-93 como a relação entre a resistência à compressão de uma mistura com um teor especificado de substituição de cimento por pozolana e a resistência da mesma mistura sem substituição (NEVILLE e BROOKS, 2013). Entretanto, tal método é considerado indireto, pois não fornece qualquer informação sobre a pozolana propriamente dita, uma vez que o resultado depende das características físicas e químicas do cimento.

A fim de determinar o consumo de pozolana/cal de maneira direta, Raverdy *et al.* (1980) desenvolveram o método de Chapelle modificado, no qual uma suspensão de pozolana/cal (1g/1g) e cal pura reagem a 90°C por 16h. A quantidade de cal consumida é calculada pela diferença entre a cal adicionada e a remanescente. Este método foi aplicado em cimentos pozolânicos industriais e em cimentos Portland preparados em laboratório com diferentes teores de C₃A e sete pozolanas, cujas taxas de substituição no cimento foram de 10%, 20% e 35%, totalizando 63 amostras. Raverdy *et al.* (1980) avaliaram a contribuição da reatividade pozolânica comparando o aumento da resistência à compressão dos cimentos com pozolana com aquele dos cimentos correspondentes sem adição (referência), após 28 dias. O estudo contribuiu com a indicação de um consumo

mínimo de cal pelo material para que este seja considerado pozolânico. Segundo os autores, este consumo deve ser de 330mg de CaO por grama de amostra. O método de Chapelle modificado foi normatizado pela ABNT NBR 15895:2010, sendo aplicável à pozolanas naturais e artificiais, tais como argilas calcinadas minerais, cinza volante, sílica ativa e metacaulin.

A reação pozolânica reduz a concentração de Ca(OH)_2 da solução de cal. Isto é expresso pela diminuição da condutividade da solução, indicando que os íons Ca^{+2} presentes reagiram com as partículas de pozolana e foram incorporados ao produto desta reação (C-S-H). Este produto não é condutor. Por isso, quanto maior for a reatividade da pozolana utilizada, maior será o consumo de Ca(OH)_2 e maior a taxa de variação de condutividade da solução de cal.

Por conta disso, a medida da variação da condutividade elétrica em soluções de Ca(OH)_2 com pozolana tornou-se um método comumente utilizado para a avaliação indireta da pozolanicidade de diversos materiais. Antes dele, porém, outros métodos envolvendo a variação de condutividade foram desenvolvidos. Raask e Bhaskar (1975), por exemplo, mediam a quantidade de sílica dissolvida numa solução de ácido fluorídrico (HF) (0,1 M a 300°C, por 10 min). Nesta concentração, apenas a sílica cristalina é solubilizada. A partir disto, calculava-se um índice pozolânico. Majumdar e Larner (1977) incrementaram o método, mostrando que era necessário levar em conta aspectos relativos às características particulares de cada material pozolânico, tais como tamanho da partícula, grau de solubilidade em HF e a estipulação da *quantidade de sílica* como variável padrão para caracterizar pozolanas que não fossem completamente silicosas.

Luxán *et al.* (1989a), porém, notaram que muitos dos materiais pozolânicos utilizados como materiais suplementares no cimento apresentavam comportamentos distintos quando reagiam com o HF, gerando resultados com grande variabilidade entre si. Deste modo, após a realização de diversos ensaios de condutividade em soluções de NaOH e Ca(OH)_2 , com diferentes quantidades de amostra e diferentes tempos de duração dos ensaios, os autores propuseram um método simples e rápido para avaliar indiretamente a atividade pozolânica

de inúmeros materiais. Neste método, 5 g de pozolana são introduzidas em 200 mL de solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 40°C , por 2 min. Após isto, a partir da medida da variação de condutividade elétrica, o material é classificado como: de boa pozolanicidade (quando a variação for superior a 1,2 mS/cm); de pozolanicidade variável (quando a variação for entre 0,4 e 1,2 mS/cm); de baixa pozolanicidade (quando a variação for menor que 0,4 mS/cm).

Baseando-se no método proposto por Luxán *et al.* (1989a), Soares (2015) conduziu experimentos que avaliaram a reatividade da sílica ativa, do quartzo e da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA). A autora, porém, resolveu estudar melhor o comportamento pozolânico destes materiais, prolongando o ensaio até 10000 s. A Figura 3.19 apresenta as curvas de variação de condutividade para tais materiais. Soares (2015) também estudou a influência da temperatura do meio e da quantidade de pozolana sobre a reação pozolânica, as quais são mostradas pelas Figuras 3.20 e 3.21, respectivamente. Para as duas últimas análises, utilizou-se sílica ativa com 94,7% de pureza e área superficial de $18,86 \text{ m}^2/\text{g}$.

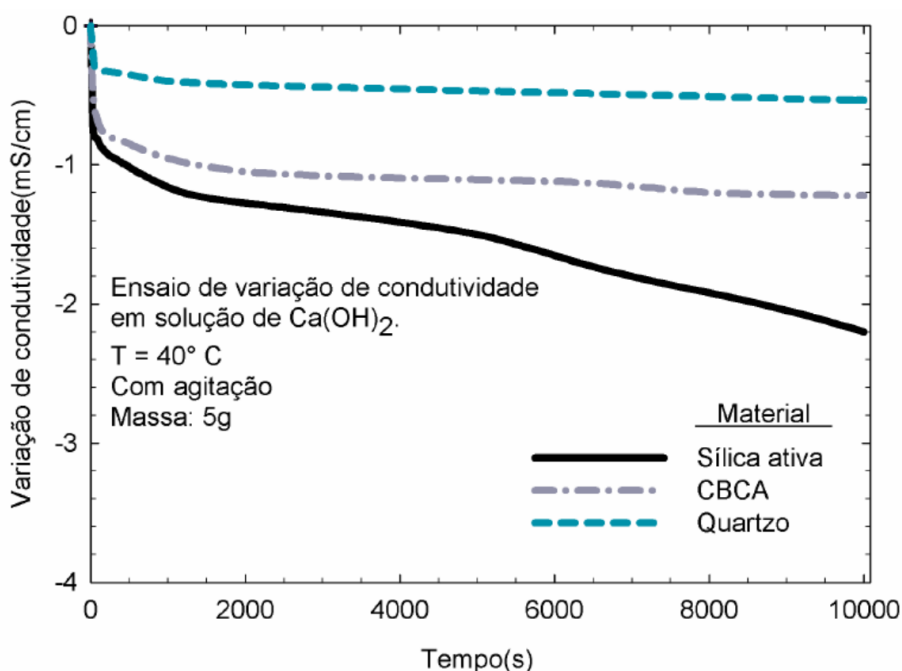


Figura 3.19 – Ensaio de variação de condutividade com diferentes materiais (SOARES, 2015)

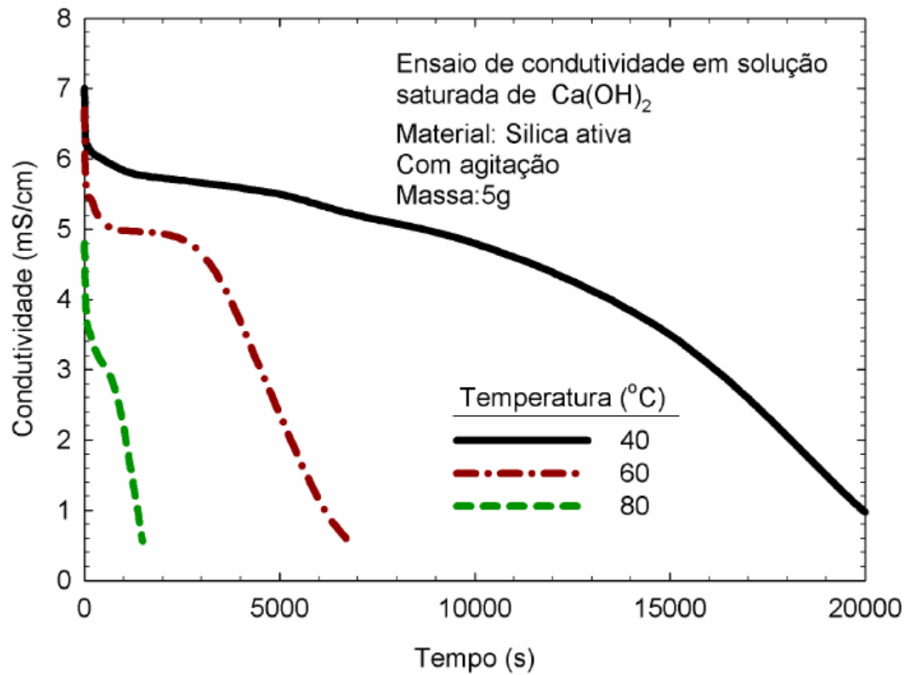


Figura 3.20 – Ensaio de condutividade com variação de temperatura (SOARES, 2015)

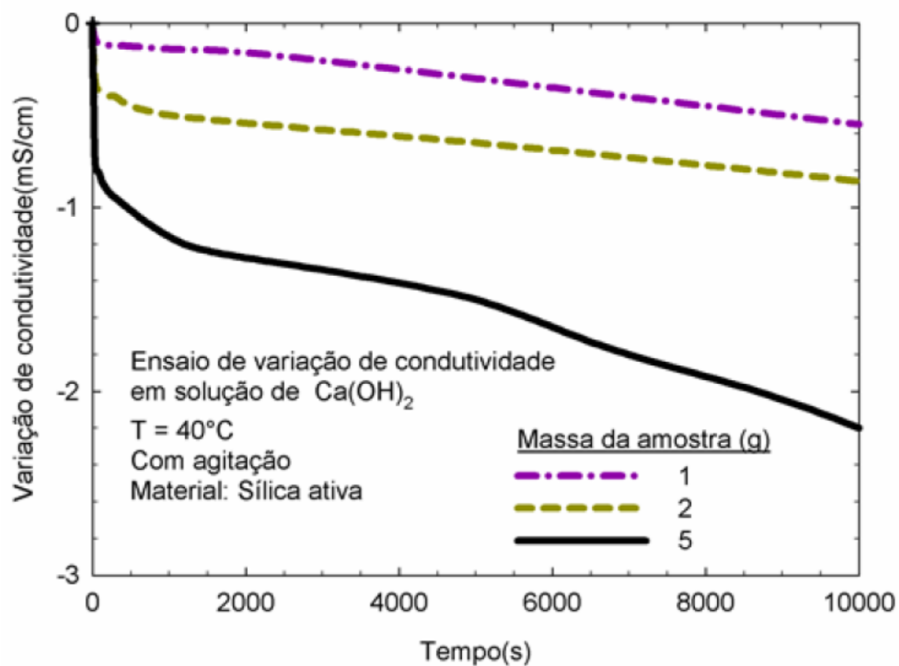


Figura 3.21 – Ensaio de variação de condutividade com diferentes massas (SOARES, 2015).

Apesar de ser um método simples, eficiente e barato para avaliar a atividade pozolânica de materiais, a variação da condutividade elétrica em solução saturada de Ca(OH)_2 não avalia se o consumo dos íons Ca^{+2} durante a reação conduz à formação de C-S-H, nem quantifica tal produção, em caso positivo. Por este motivo, com o intuito de complementar o ensaio, Luxán *et al.* (1989b)

aplicaram técnicas de difração de raios X e espectroscopia por absorção de infravermelho sobre o produto do ensaio de condutividade (resíduo sólido), avaliando, desta forma, a formação de material cimentante.

Os métodos de avaliação de pozolanicidade descritos acima analisam os aspectos qualitativos da reação pozolana. Segundo Coutinho e Gonçalves (1997), este fato aliado à ausência de uma correlação perfeita entre os diferentes ensaios e à eficiência da pozolana num dado concreto impossibilitam a existência de um método geral capaz de prever o comportamento de uma dada adição no concreto de cimento Portland. Neste sentido, com o objetivo de realizar uma análise quantitativa da reação pozolânica e tentar estabelecer um índice pozolânico para cada material, Villar-Cociña *et al.* (2003) desenvolveram um modelo matemático baseado no cálculo de coeficientes cinéticos. Este modelo é apresentado na sessão seguinte.

3.5 Mecanismos da reação pozolânica

Em seu trabalho, Villar-Cociña *et al.* (2003) utilizaram o Modelo de Diminuição do Núcleo (*Decreasing Nucleus Model*) para explicar o mecanismo da reação pozolânica. Segundo os autores, a reação pozolânica ocorre em três estágios. No primeiro estágio, os íons Ca^{2+} , dissociados na solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (de concentração inicial C_{Ab}) reagem na superfície da partícula de pozolana (constituída por SiO_2 e com raio inicial r_s). Esta reação é instantânea. Com ela, forma-se o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), produto poroso que circunda as partículas de sílica. Com o intuito de chegar ao núcleo de SiO_2 , os íons remanescentes passam a se difundir através desta camada de C-S-H. É a chamada etapa de difusão, a qual caracteriza o segundo estágio de reação pozolânica. Ao chegar na interface com o núcleo de sílica que ainda não reagiu, os íons Ca^{2+} dão prosseguimento à reação. Este é o terceiro estágio de reação. O núcleo possui raio r_c , menor que r_s , e continua a diminuir gradativamente ao longo da reação, até que todos os íons Ca^{2+} sejam consumidos.

A temperatura é considerada constante ao longo de todo o processo. A velocidade da reação é controlada pelo estágio mais lento. Considerando que o primeiro estágio de reação é instantâneo, a velocidade será controlada pela

etapa de difusão (segundo estágio) ou pela etapa de reação na superfície do núcleo de SiO_2 (terceiro estágio), ou mesmo por ambos os estágios, quando suas velocidades forem semelhantes. A Figura 3.22 mostra um esquema dos perfis de concentração de Ca(OH)_2 de acordo com o Modelo de Diminuição do Núcleo (MDN). Nele, é possível perceber que a concentração de Ca(OH)_2 , assim como o raio das partículas de SiO_2 vão diminuindo à medida em que os íons Ca^{+2} reagem com a pozolana (reagente B) e formam o produto F (C-S-H).

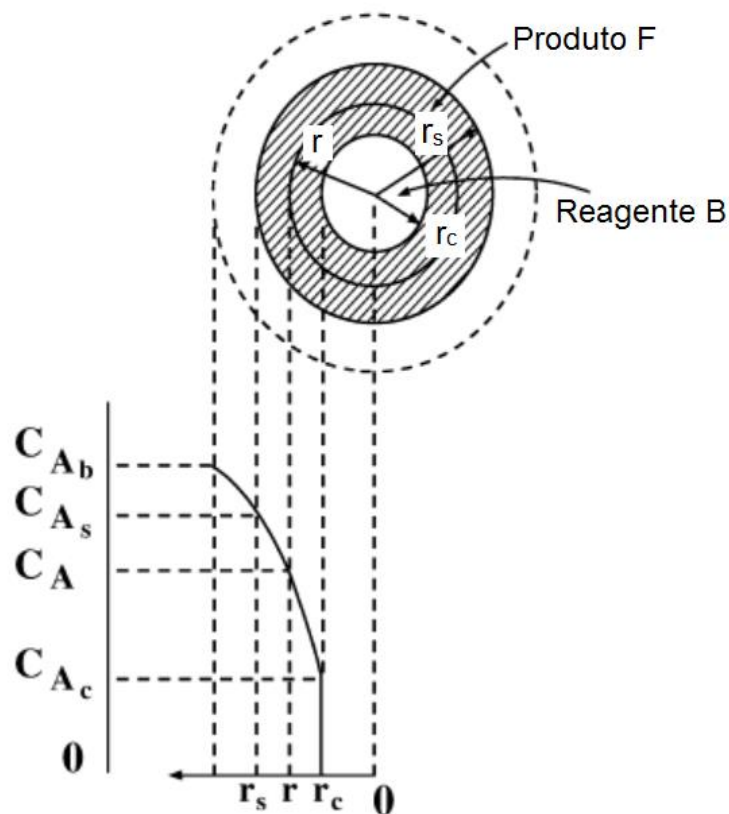


Figura 3.22 – Esquema dos perfis de concentração de Ca(OH)_2 segundo o MDN (Modelo de Diminuição do Núcleo). (adaptado de VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2003)

Villar-Cociña *et al.* (2003) classificaram o mecanismo da reação pozolânica em Cinético, Difusivo ou Cinético-Difusivo, de acordo com os quais a reação é controlada pelo terceiro estágio de reação, segundo estágio ou por ambos, respectivamente.

Os estágios de reação podem ser visualizados, graficamente, nas curvas de variação de condutividade elétrica, conforme mostra a Figura 3.23. A reação na superfície externa de SiO_2 ocorre nos primeiros instantes do ensaio e é

caracterizada por uma queda inicial significativa de condutividade (primeiro estágio). Quando a velocidade de reação é controlada pela etapa de difusão, a curva de variação de condutividade apresenta uma fase de *plateau* (parte mais horizontal da curva) (segundo estágio). À medida em que a velocidade de difusão aumenta, a fase de *plateau* diminui e a reação passa a ser controlada pelo terceiro estágio ou por ambos os segundo e terceiro estágios. Nos resultados deste trabalho, as curvas de variação de condutividade serão apresentadas em escala logarítmica, a fim de facilitar a observação e identificação dos estágios de reação pozolânica. Por este motivo, o primeiro estágio (praticamente instantâneo) ficará oculto, por ocorrer quase por completo no primeiro minuto de ensaio.

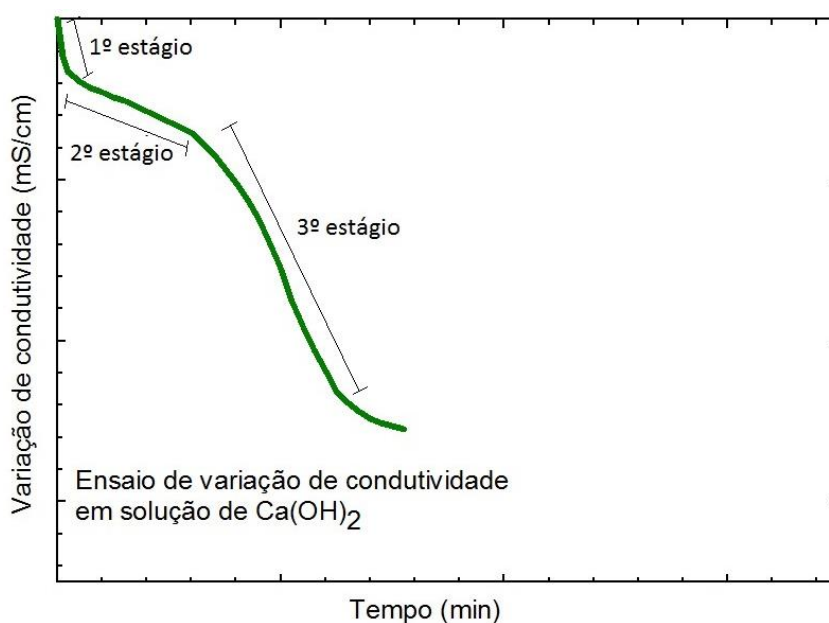


Figura 3.23 – Estágios da reação pozolânica, identificados em curva de variação da condutividade elétrica de solução saturada de Ca(OH)₂ com 2g de sílica ativa, a 80°C.

Villar-Cociña *et al.* (2003) realizaram ensaios de variação de condutividade elétrica em soluções saturadas de Ca(OH)₂ utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) calcinadas a 800°C e a 1000°C. Pela análise das curvas de variação, os autores verificaram que a reação das amostras de cinza calcinadas a 800°C apresentou um comportamento Cinético. Por outro lado, a reação das cinzas calcinadas a 1000°C apresentou um comportamento Cinético-Difusivo. Neste caso, o aumento na temperatura de calcinação da CBCA reduziu sua

reatividade. A Figura 3.24 (a) e (b) apresenta as curvas de variação de condutividade da CBCA calcinada a 800°C e a 1000°C, respectivamente.

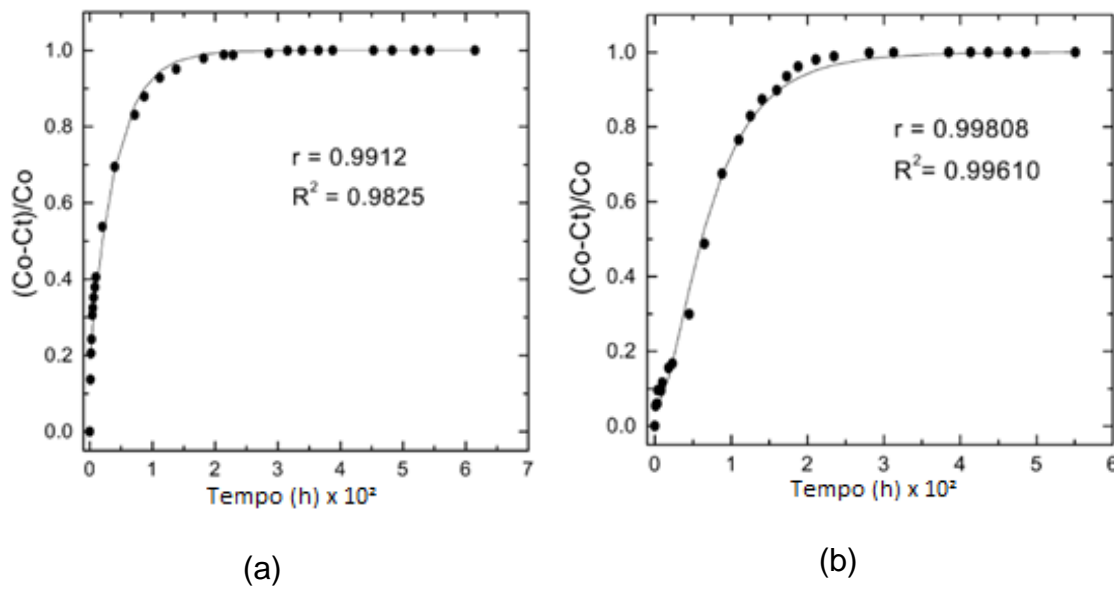


Figura 3.24 – Variação de condutividade relativa de amostras de CBCA (Cinza de Bagaço de Cana-de-Açúcar) calcinadas a 800°C (comportamento cinético) (a) e a 1000°C (comportamento cinético-difusivo) (b) (adaptado de VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada no presente trabalho é apresentada pelo fluxograma da Figura 4.1. Foi realizada a síntese das sílicas nanoestruturadas e a aquisição de sílica ativa comercial. Em seguida, os materiais foram caracterizados e submetidos a ensaios para avaliação de sua pozolanicidade. Por fim, foi feita a análise dos resultados.

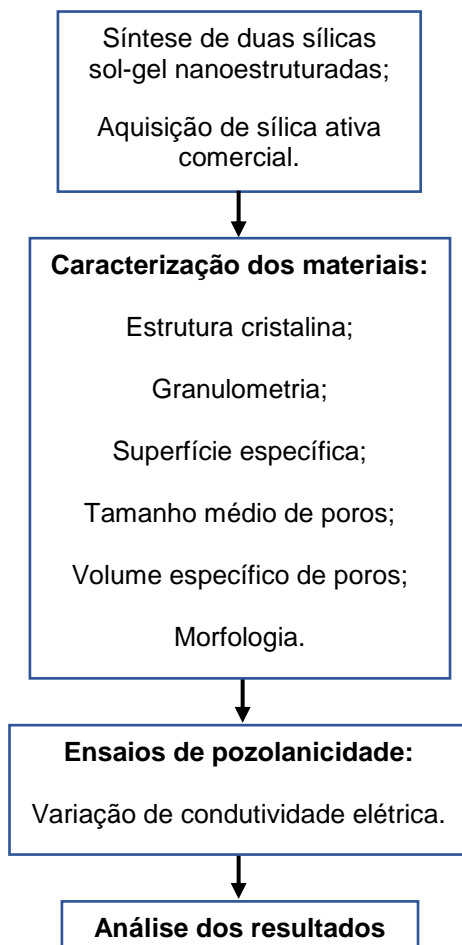


Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia adotada

Os materiais pozolânicos utilizados nesta pesquisa foram: sílica ativa (SA), fornecida pela empresa Tecnosil, e dois tipos de sílica nanoestruturada (SN-0 e SN-1) de elevada superfície específica, sintetizadas em laboratório via tecnologia sol-gel, na Universidade Federal de Minas Gerais. A Tabela 4.1 mostra a composição química quantitativa da sílica ativa, disponibilizada pelo fornecedor. Destaca-se que a pureza do material é de 95%.

Tabela 4.1 – Composição química (%) da sílica ativa, fornecida pela Tecnosil.

| AMOSTRA | SiO ₂ | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | CaO | Al ₂ O ₃ | MgO | K ₂ O |
|--------------|------------------|-------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|------------------|
| Sílica ativa | 95,0 | 0,2 | 0,1 | 0,4 | 0,3 | 0,5 | 1,0 |

4.1. Síntese de sílica nanoestruturada sol-gel

Neste trabalho, utilizou-se tetraetilortosilicato (TEOS/Aldrich/98%) como precursor, ácido clorídrico (HCl 37%/Química Moderna) como catalisador, álcool etílico (EtOH/Synth/≥99%) como solvente e água deionizada para as reações sol-gel. As razões molares dos reagentes foram baseadas nos estudos de Houmard *et al.* (2014), sendo definidas como 1/4/4/*x*, com *x* = 1 ou 0.

Para a dosagem dos reagentes, definiu-se, primeiramente, a quantidade de sílica, em gramas, a ser obtida ao fim do processo. Em seguida, a partir da massa molar do óxido de silício, calculou-se a quantidade de mols de SiO₂ necessária, por meio da Equação 4.1.

$$n_{SiO_2} = \frac{m_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} \quad 4.1$$

Considerando que cada molécula de TEOS (Si(OC₂H₅)₄) contém um átomo de Si, estabeleceu-se a relação apresentada pela Equação 4.2. Determinou-se, deste modo, a quantidade de mols de TEOS a ser utilizada na reação de síntese.

$$n_{SiO_2} = n_{TEOS} \quad 4.2$$

Para o cálculo da quantidade de mols dos demais reagentes, isto é, água, álcool e ácido clorídrico, utilizou-se a razão de proporcionalidade estabelecida entre eles e o TEOS na Equação 4.2. As Equações 4.3, 4.4 e 4.5 mostram esta razão para cada um dos três reagentes restantes:

$$n_{Água} = 4 \cdot n_{TEOS} \quad 4.3$$

$$n_{Etanol} = 4. n_{TEOS} \quad 4.4$$

$$n_{HCl} = x. n_{TEOS} \quad 4.5$$

Uma vez determinado o número de mols, calculou-se as massas dos reagentes. As massas de TEOS e álcool foram determinadas por meio da Equação 4.6.

$$m_{Reagente} = n_{Reagente} \cdot M_{Reagente} \quad 4.6$$

No caso do HCl 37% em água, sua massa foi calculada levando-se em conta que sua concentração é de apenas 37%, sendo os outros 63% de água. Deste modo, a quantidade de ácido (solução de HCl 37% em água) a ser adicionada na reação de síntese é dada pela Equação 4.7.

$$m_{HCl_{37\%}} = \frac{n_{HCl} \cdot M_{HCl}}{0,37} \quad 4.7$$

Para o cálculo da massa de água pura a ser introduzida na reação de síntese, procedeu-se da seguinte maneira:

- Calculou-se a massa total de água necessária por meio da Equação 4.6;
- Considerou-se a porcentagem de água presente na solução de HCl 37%, isto é, 63%. (Equação 4.8).
- Subtraiu-se a massa total de H₂O necessária pela massa deste elemento presente na solução de HCl 37%, obtendo-se, assim, a massa de água a ser adicionada à reação (Equação 4.9).

$$m_{\text{Água do HCl}} = 0,63. m_{HCl_{37\%}} \quad 4.8$$

$$m_{\text{Água a inserir}} = m_{\text{Água total}} - m_{\text{Água do HCl}} \quad 4.9$$

Finalmente, calculou-se o volume de cada um dos reagentes dividindo-se a massa total de reagente a ser inserido por sua densidade (Equação 4.10). O volume total utilizado na reação de síntese é dado pela soma de cada um dos reagentes (Equação 4.11).

$$V_{Reagente} = \frac{m_{Reagente\ inserido}}{d_{Reagente}} \quad 4.10$$

$$V_{total} = V_{TEOS} + V_{Água\ a\ inserir} + V_{Álcool} + V_{HCl\ 37\%} \quad 4.11$$

Foram fabricados 6 g de cada uma das sílicas sol-gel. A partir desta massa e do roteiro de cálculo apresentado acima, determinou-se os volumes necessários de cada reagente. A Tabela 4.2 apresenta estes volumes.

Tabela 4.2 – Volume (mL) dos reagentes utilizados para a fabricação de 6g de cada sílica sol-gel (SN-1 e SN-0)

| Sílica sol-gel | TEOS | Etanol | Água | HCl 37% |
|----------------|------|--------|------|---------|
| SN-1 | 22,3 | 23,3 | 1,0 | 8,3 |
| SN-0 | 22,3 | 23,3 | 7,2 | - |

As soluções foram preparadas em recipientes de vidro, sob temperatura ambiente e pressão atmosférica, sendo agitadas durante todo o processo por um agitador magnético *Fisatom*, modelo 752A. Primeiramente, foram colocados o álcool e a água, sendo agitados durante 15 min. Após isso, para o preparo da sílica SN-1, foi adicionado o ácido clorídrico. Após 10 min de mistura, foi introduzido o precursor, tetraetilortosilicato (TEOS). A solução permaneceu em agitação por 1 h e, após isto, foi colocada de lado para solidificar (gelificação).

A solidificação das sílicas se deu sob diferentes temperaturas: a sílica SN-1 permaneceu em temperatura ambiente, tendo levado seis dias para solidificar, enquanto a sílica SN-0 foi colocada em estufa a 90°C e levou menos de 12 h para solidificar.

Uma vez solidificadas, as sílicas foram colocadas em estufa da marca DeLeo, à temperatura de ~90°C durante 24h, a fim de evaporar a fase líquida (mistura de água e etanol). Ao final da secagem, os materiais assumiram um aspecto vítreo e quebradiço, conforme mostrado pela Figura 4.2. Por fim, as sílicas foram lavadas e moídas manualmente em almofariz de cerâmica, sendo transformadas em pó para serem utilizadas nos ensaios de variação de condutividade (Figura 4.3).

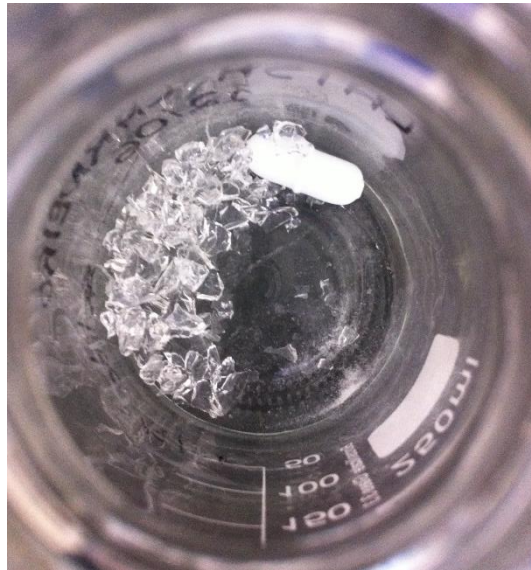


Figura 4.2 – Sílica sol-gel SN-1 após secagem e evaporação da fase líquida (solventes água e álcool)

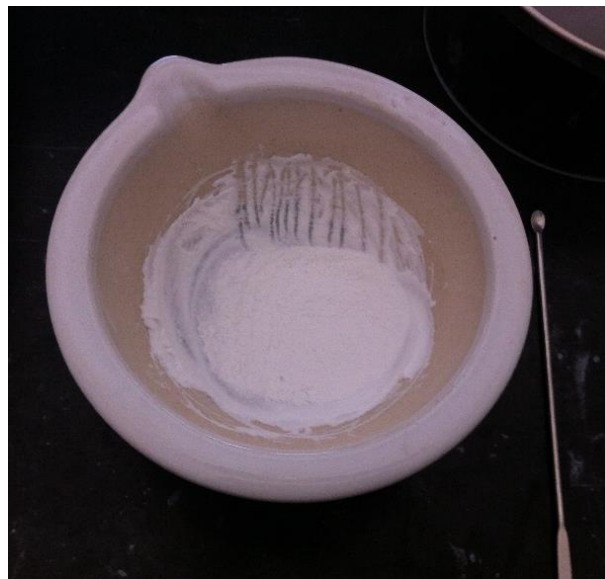


Figura 4.3 – Sílica sol-gel SN-1 moída manualmente em almofariz de cerâmica

Por conta de seu método de fabricação, as sílicas sol-gel são constituídas em sua totalidade por SiO_2 , possuindo apenas alguns resíduos orgânicos de alcóxidos (C_2H_5), não evaporados na etapa de secagem e não removidos na etapa de lavagem. Portanto, pode-se dizer que ambas as sílicas sol-gel são quase puras.

Foram fabricados dois tipos diferentes de sílica sol-gel: SN-1 e SN-0, com concentrações molares de HCl iguais a 1 e 0, respectivamente. Tais concentrações alteraram o pH das soluções de síntese, levando à formação de sílicas com morfologia e áreas superficiais específicas distintas.

4.2. Ensaio de caracterização

A fim de determinar suas características, as sílicas utilizadas neste trabalho foram submetidas aos seguintes ensaios de caracterização: adsorção de gás nitrogênio; granulometria a *laser* CILAS; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e difração de Raios X.

A superfície específica das sílicas foi determinada por sorção de N₂ pelo método de *Branauer, Emmett e Teller* (Método B.E.T.). O processo foi realizado em um equipamento Quantachrome instruments (Nova 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer), com degaseificação a 150°C no vácuo. Os ensaios foram feitos no Laboratório de Caracterização de Sólidos do INCT-Acqua, localizado na Universidade Federal de Minas Gerais. O tamanho médio e o volume específico dos poros dos materiais foram determinados por meio da adsorção de gás nitrogênio, o qual foi depositado nos poros dos materiais sob determinados valores de pressão relativa de N₂.

As distribuições granulométricas das sílicas foram obtidas utilizando-se um granulômetro a laser CILAS 1064. Tal equipamento determina o tamanho de partículas numa faixa entre 0,04 µm e 500 µm. Os ensaios foram realizados em água e sem o uso de dispersante, tendo sido conduzidos no Laboratório de Caracterização de Sólidos do INCT-Acqua, localizado na Universidade Federal de Minas Gerais.

A fim de observar a morfologia e obter mais informações sobre o tamanho das partículas das sílicas em questão, foram feitas imagens das amostras de sílica utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura FEG Quanta FEG 3D FEI, do Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram previamente metalizadas e todas as imagens foram feitas com elétrons secundários, utilizando-se uma tensão de aceleração do feixe eletrônico igual a 5,00 kV.

Para verificar a estrutura amorfa dos materiais, as sílicas foram submetidas à difração de raios X, para a qual se utilizou um Difratorômetro Philips-Panalytical, modelo EMPYREAN e radiação $\text{CuK}\alpha$. O Difratorômetro analisou as amostras numa faixa de 3° a $90^\circ(2\theta)$, numa velocidade angular de $0,06^\circ(2\theta/s)$, com tempo de contagem de 1s.

4.3. Ensaio de variação de condutividade elétrica

Para avaliar a pozolanicidade das sílicas em estudo, optou-se pela realização de ensaios de variação de condutividade elétrica em soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tais ensaios possibilitam uma análise indireta da atividade pozolânica dos materiais. A metodologia utilizada para os ensaios é apresentada a seguir.

Para os ensaios de variação de condutividade, foram preparadas soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ segundo a metodologia proposta por Luxán *et al.* (1989a). Num Becker de plástico, foram misturados 2 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 200 mL de água deionizada, aquecida a 40°C . Em seguida, completou-se a solução até 1L com água deionizada, aquecendo-a novamente a 40°C .

Para medir a condutividade da solução saturada ao longo do tempo, utilizou-se um condutivímetro *Digimed*, modelo *DM-32*, com célula de condutividade *Digimed*, modelo *DMC-010M*. Os ensaios ocorreram da seguinte maneira: num erlenmeyer de plástico, eram colocados 200mL de solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para os ensaios realizados a 80°C , o conjunto era aquecido em banho maria, com a ajuda de um recipiente de alumínio, sobre o prato de um agitador magnético com aquecimento *Fisatom*, modelo 752A. Um termômetro foi utilizado para controlar a variação de temperatura. Uma vez alcançada a temperatura de ensaio, as soluções eram filtradas com papel de filtro fino, sendo removido o excesso de hidróxido de cálcio em suspensão. Todos os ensaios foram realizados sob agitação constante.

Antes do início de cada ensaio, era registrado o valor de condutividade inicial da solução saturada, percebendo-se que o aumento de temperatura provocava a diminuição da condutividade inicial. Em seguida, era introduzida determinada quantidade de sílica (ativa ou sol-gel), iniciando-se, então, a contagem do tempo.

O registro dos valores de condutividade ao longo dos ensaios foi feito periodicamente (a, aproximadamente, cada 30min nos ensaios à temperatura ambiente e a cada minuto nos ensaios a 80°C), levando em conta o fato que os ensaios a 80°C ocorreram num intervalo de tempo consideravelmente menor que os ensaios à temperatura ambiente. A este respeito, a fim de evitar a formação de carbonato de cálcio (CaCO_3) nos ensaios à temperatura ambiente, as soluções foram mantidas vedadas no intervalo entre um e outro registro, evitando, desta forma, a entrada excessiva de gás carbônico da atmosfera no interior do erlenmeyer. Na Figura 4.4, observa-se o esquema do ensaio de variação de condutividade a 80°C.



Figura 4.4 – Ensaio de variação de condutividade elétrica

Os ensaios possibilitaram analisar a influência da quantidade de massa de sílica ativa utilizada (0,5, 2, 5 e 20 g) e a influência da superfície específica das três sílicas (ativa e sol-gel) sobre a velocidade de variação da condutividade elétrica, o que representa a velocidade de consumo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Além disso, foi possível avaliar também o efeito da temperatura do meio de ensaio (80 e 25°C) sobre a reação pozolânica. Os ensaios duraram o tempo necessário para saturarem, isto é, até não haver mais variação significativa de condutividade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos materiais

5.1.1. Tamanho médio e volume específico de poros

A Figura 5.1 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da sílica ativa, sílica sol-gel SN-0 e sílica sol-gel SN-1. A Tabela 5.1 mostra os valores de tamanho médio e volume específico de poros das pozolanas. Nota-se que para ambas as sílicas sol-gel foi necessário um grande volume de gás para preencher todos os seus poros, o que indica que ambos os materiais são significativamente porosos. A isoterma da sílica sol-gel SN-1, por seu formato, indica também que tal material possui microporos, isto é, poros de dimensões $\leq 2\text{nm}$. Estas características são expressas, quantitativamente, pelos reduzidos valores de tamanho médio de poros e elevados valores de volume específico de poros das sílicas sol-gel, apresentados na Tabela 5.1.

Por sua vez, a isoterma da sílica ativa mostra que uma menor quantidade de gás foi suficiente para preencher todos os seus poros, o que sugere que tal material é menos poroso e. Seu elevado tamanho médio de poros e reduzido volume específico, mostrados na Tabela 5.1, confirmam esta hipótese.

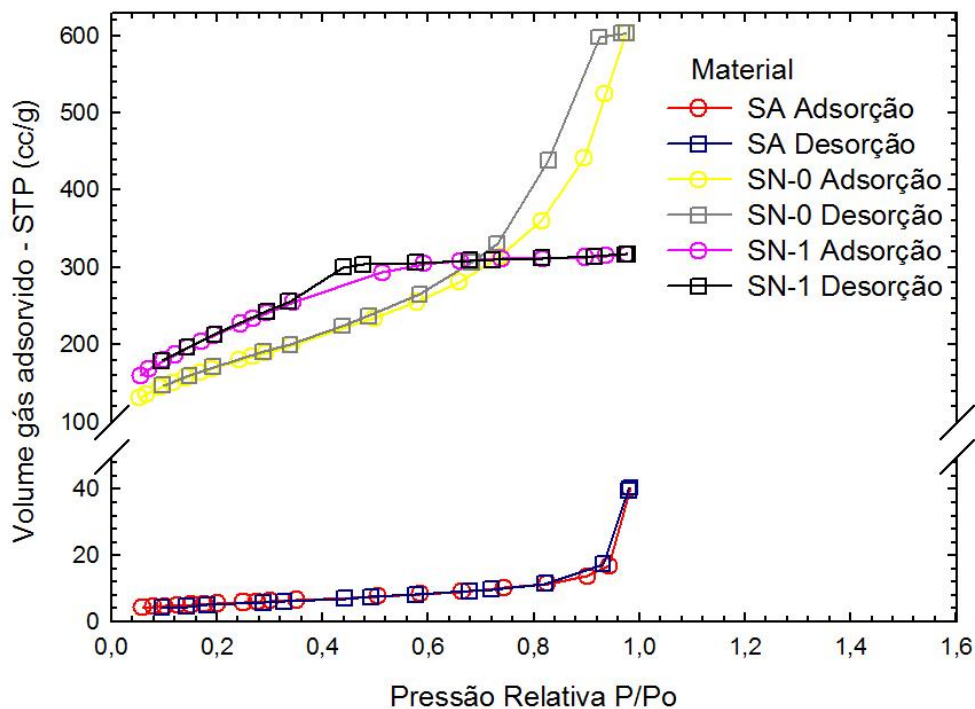


Figura 5.1 – Isothermas de adsorção (O) e dessorção (□) da sílica ativa, sílica sol-gel SN-0 e sílica sol-gel SN-1

Tabela 5.1 – Tamanho médio dos poros e volume específico dos poros da sílica ativa e das sílicas sol-gel SN-1 e SN-0, determinados por adsorção de N₂.

| Amostra | Tamanho médio de poros (nm) | Volume específico de poros (cc/g) |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Sílica ativa | 12,9 | 0,063 |
| Sílica sol-gel SN-1 | 2,6 | 0,501 |
| Sílica sol-gel SN-0 | 6,3 | 0,943 |

5.1.2. Área superficial específica

Os resultados de superfície específica dos três tipos de sílica são apresentados pela Tabela 5.2. Em função de seu reduzido tamanho de poros e, por isso, de sua microestrutura extremamente porosa, ambas as sílicas sol-gel apresentam elevados valores de superfície específica, muito superiores ao da sílica ativa. Vale ressaltar, entretanto, que grande parte desta superfície específica se encontra dentro dos poros do material. Por este motivo, as sílicas sol-gel são classificadas como materiais nanoestruturados.

Tabela 5.2 – Superfícies específicas da sílica ativa e das sílicas sol-gel SN-1 e SN-0, determinadas pelo método B.E.T.

| Amostra | Superfície específica (m²/g) |
|---------------------|--|
| Sílica ativa | 19,4 |
| Sílica sol-gel SN-1 | 771,0 |
| Sílica sol-gel SN-0 | 597,1 |

5.1.3. Granulometria

A Figura 5.2 mostra as curvas de massa cumulativa passante em função do diâmetro das partículas das três sílicas. A Figura 5.3 apresenta a frequência de distribuição em função do diâmetro. Percebe-se que ambas as sílicas sol-gel apresentam partículas com tamanhos próximos aos das partículas de sílica ativa, embora sua distribuição granulométrica se dê ao longo de uma faixa de diâmetros maior. A sílica sol-gel SN-1 possui 50% de massa passante inferior a ~11 μm , enquanto a sílica sol-gel SN-0 possui a mesma quantidade de massa passante menor que ~20,6 μm . Entre elas, está a sílica ativa, com 50% da massa passante inferior a ~15 μm . Estes valores parecem contradizer aqueles determinados pelo método B.E.T., segundo o qual as sílicas sol-gel seriam menores, pois possuem superfícies específicas elevadas. O resultado do CILAS sugere, porém, que tais materiais tenham aglomerado entre si, formando conjuntos bastante porosos de partículas muito pequenas, resultando numa elevada área superficial do material. Este formato de curva granulométrica também foi obtido por Kong *et al.* (2013) para a nanosílica.

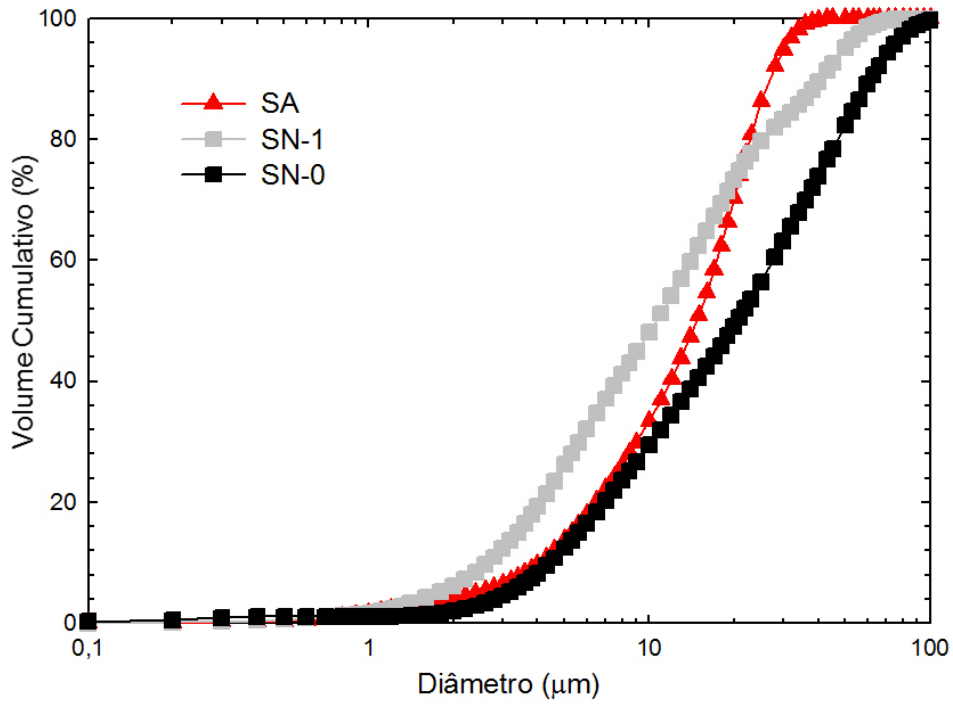


Figura 5.2 – Curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo x diâmetro) da sílica ativa e das sílicas sol-gel SN-1 e SN-0

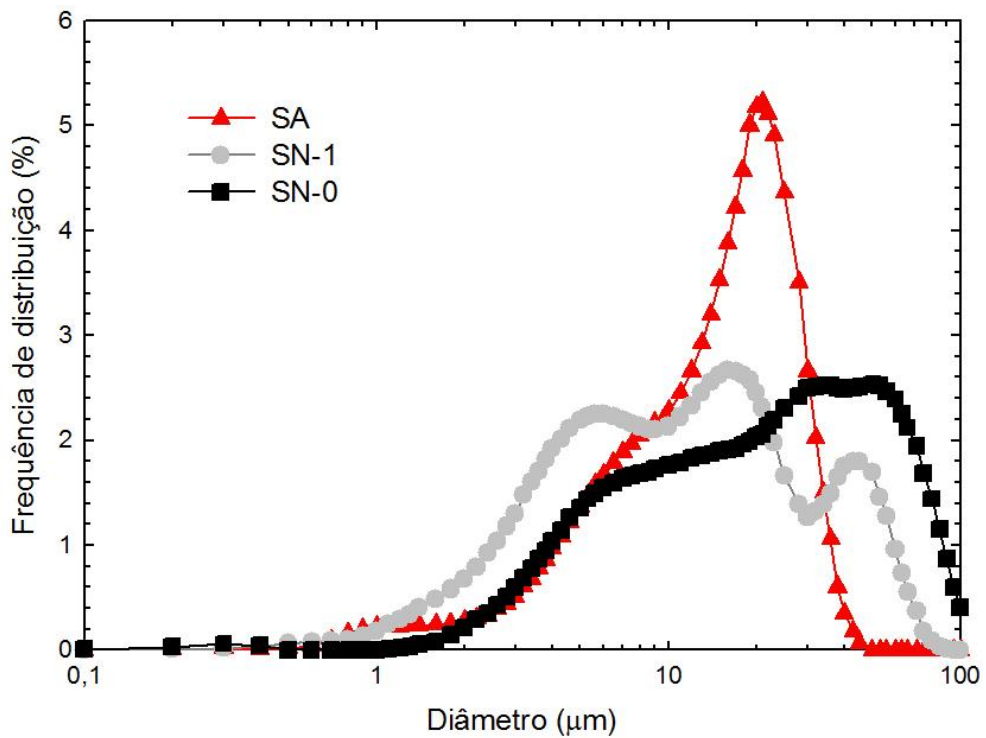


Figura 5.3 – Curvas de distribuição granulométrica (frequência de distribuição x diâmetro) da sílica ativa e das sílicas sol-gel SN-1 e SN-0

5.1.4. Morfologia

A Figura 5.4 apresenta as imagens feitas por MEV da sílica ativa (SA), sílica sol-gel SN-0 e sílica sol-gel SN-1, respectivamente, com escalas de 50 μm e 500 nm. A sílica ativa possui partículas esféricas bem definidas. Por outro lado, as imagens das sílicas sol-gel na escala de 50 μm sugerem que tais materiais aglomeraram entre si. As imagens na escala de 500 nm revelam que tais aglomerados são constituídos por partículas esféricas muito pequenas. Isto fica mais evidente nas imagens da sílica SN-0, mas é provável que a sílica SN-1 possua partículas ainda menores, dada sua elevada superfície específica. Esta aglomeração também foi observada em nanosílicas precipitadas e ativas, e em sílicas sol-gel sintetizadas a partir de *water glass* (Na_4SiO_4) (precursor) (KONG *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2015).

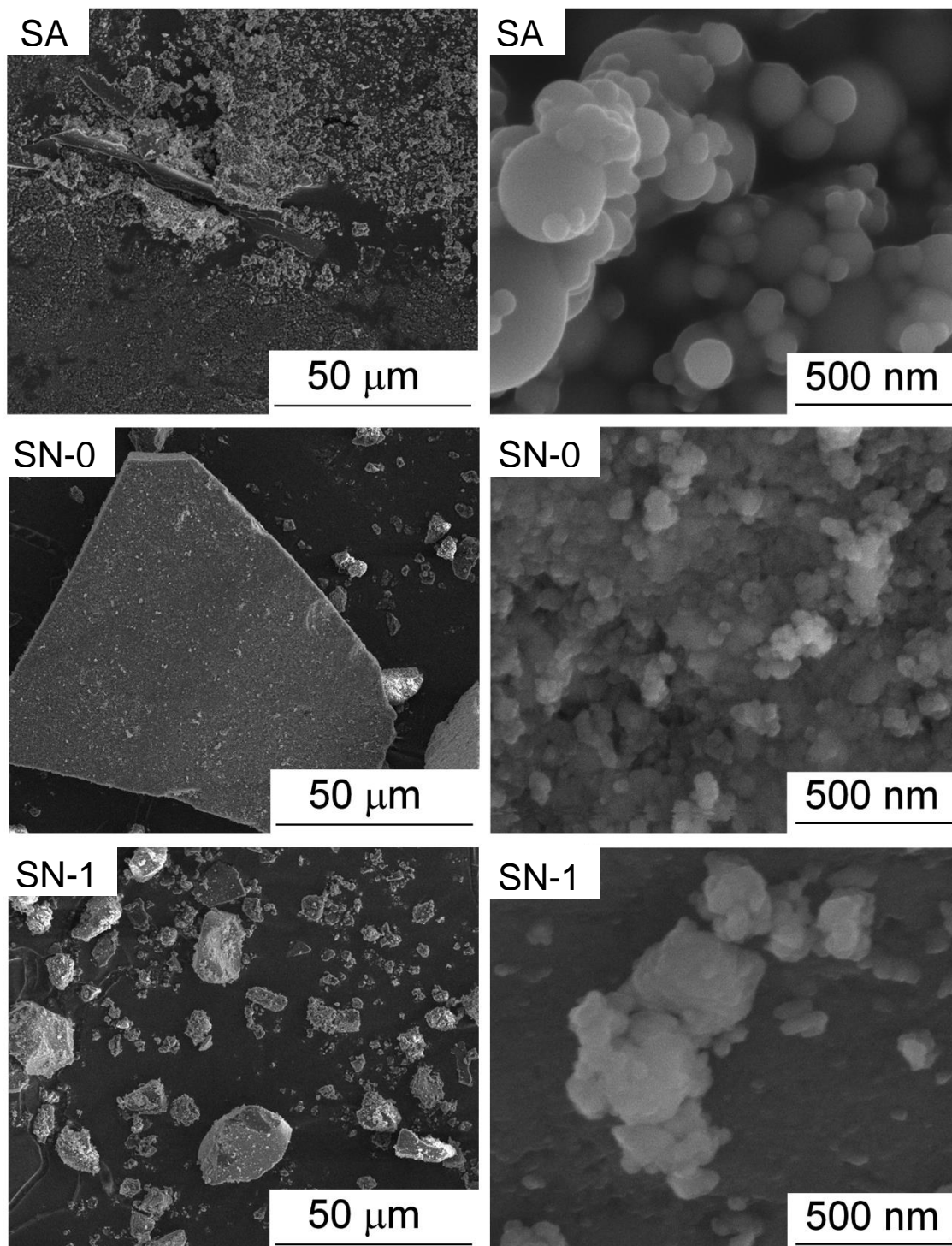


Figura 5.4 – Imagens de MEV das partículas de sílica ativa e sílicas nanoestruturadas SN-0 e SN-1, feitas com elétrons secundários

5.1.5. Estrutura cristalina

Os resultados da difração de raios X são apresentados pela Figura 5.5. Percebe-se que tanto a sílica ativa, quanto a sol-gel apresentam padrão de difração amorfo. Estes resultados estão de acordo com aqueles verificados na literatura

para a sílica sol-gel (SHAKHMENKO *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2015) e outros tipos de nanosilica (coloidal, em pó, precipitada, ativa) (JO *et al.*, 2007; QING *et al.*, 2007; KONTOLEONTOS *et al.*, 2012; OERTEL *et al.*, 2013; ABD.EL-ALEEM *et al.*, 2014; HEIKAL *et al.*, 2014; MUKHARJEE e BARAI, 2014; TOBÓN *et al.*, 2015). Nota-se também que a difração da sílica ativa apresenta outros picos adicionais de intensidade fraca, os quais correspondem ao quartzo. Por este motivo, a sílica sol-gel apresenta um grau de pureza superior à sílica ativa (OERTEL, *et al.*, 2013).

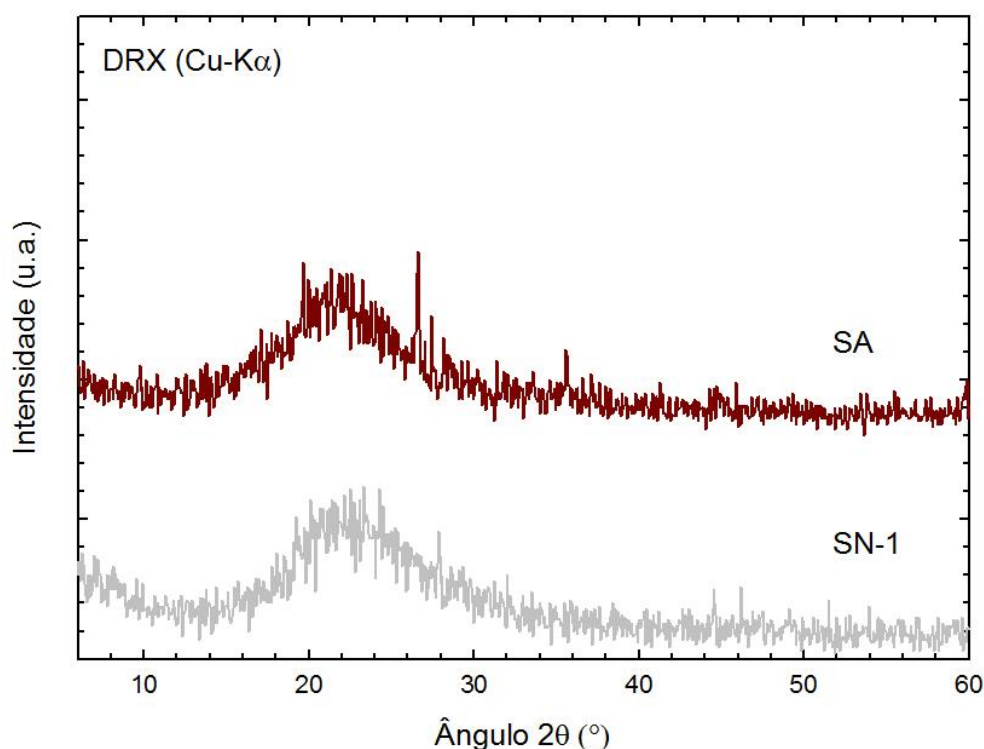


Figura 5.5 – Difratogramas de raios X da sílica ativa e sílica sol-gel SN-1

5.2. Ensaios de variação de condutividade elétrica

Na Figura 5.6 são apresentadas as curvas de variação de condutividade (mS/cm) até 180 min utilizando diferentes massas de sílica ativa (0,5, 2, 5 e 20 g) e 0,5 g de cada uma das sílicas sol-gel sintetizadas em laboratório, denominadas SN-1 e SN-0. Todos os ensaios foram realizados a 80°C. O gráfico da Figura 5.6 também apresenta uma linha horizontal, indicando uma variação de condutividade igual a -4,6 mS/cm, o que representa ~90% da reação pozolânica.

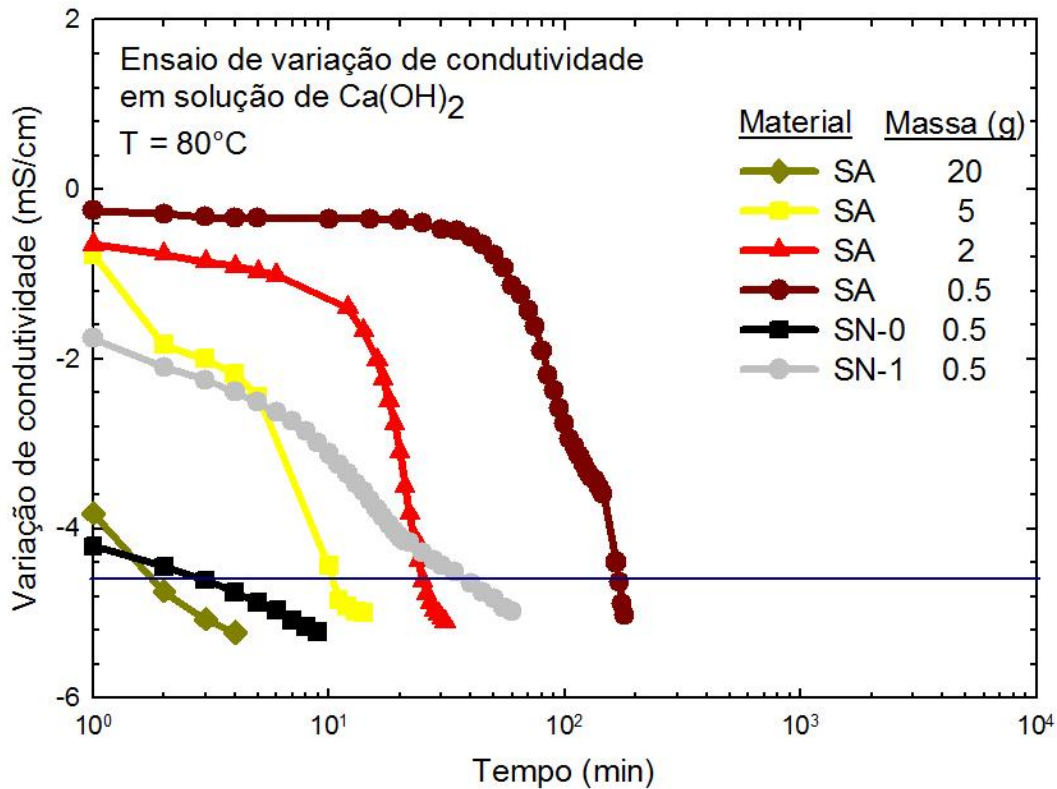


Figura 5.6 – Variação da condutividade de soluções de Ca(OH)_2 em função do tempo em ensaios conduzidos a 80°C .

Pela análise das curvas da sílica ativa, verifica-se que o ensaio com 20 g de sílica foi o primeiro a saturar, seguido pelos ensaios com 5, 2 e 0.5 g desta pozolana, respectivamente. Portanto, nota-se que o aumento do teor de sílica aumenta a velocidade da reação pozolânica.

Segundo o Modelo de Diminuição do Núcleo, a reação pozolânica pode ser controlada pela etapa de difusão dos íons Ca^{+2} através da camada de C-S-H ou pela etapa de reação destes íons na superfície do núcleo de SiO_2 (estágio mais lento) (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2003). Nas curvas de variação de condutividade da Figura 5.6, é possível observar a etapa de difusão nos ensaios com 5, 2 e 0.5g de sílica ativa e no ensaio com 0.5 g de sílica sol-gel SN-1. Esta etapa é expressa graficamente pela fase de *plateau* (parte mais horizontal da curva), que ocorre entre duas variações mais significativas de condutividade.

O aumento da massa de pozolana amplia a superfície de SiO_2 disponível para reagir com os íons Ca^{+2} . Desta maneira, criam-se novos “canais de difusão”, isto

é, locais de acesso ao núcleo das partículas de sílica, possibilitando a entrada simultânea de uma maior quantidade de íons e acelerando, deste modo, a reação. Isto é mostrado, em esquema, pela Figura 5.7. Graficamente, observa-se o encurtamento da fase de *plateau*, o qual pode ser verificado nas curvas com 0.5, 2 e 5 g de sílica ativa. Assim sendo, no que diz respeito à classificação de Villar-Cociña *et al.* (2003), pode-se dizer que nos ensaios com 0.5 e 2 g de SA é observado um comportamento Difusivo, enquanto nos com 5 g da SA e 0.5 g de SN-1 se observam comportamentos Cinético-Difusivos, uma vez que nestes últimos casos a fase de *plateau* é bem mais curta e a reação pozolânica passa a ser controlada por ambos os estágios de difusão e de reação no núcleo de SiO₂.

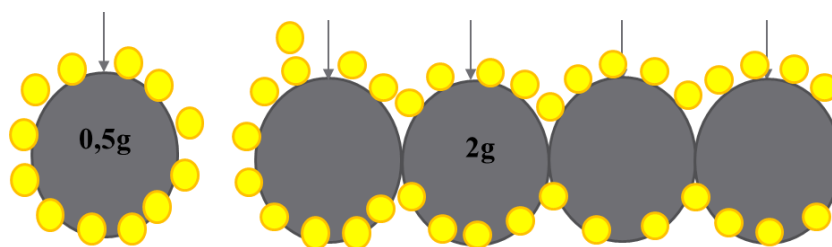


Figura 5.7 – Esquema da reação dos íons Ca²⁺ na superfície disponível de sílica ativa quando a massa de sílica é igual a 0.5 e 2 g.

Quando a velocidade de difusão é muito grande, a reação pozolânica passa a ser controlada apenas pela reação dos íons Ca⁺² na superfície do núcleo de sílica e a fase de *plateau* não é mais verificada na curva de variação de condutividade (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2003). É o caso dos ensaios com 20 g de sílica ativa e 0.5 g de sílica sol-gel SN-0, nos quais se verifica um comportamento Cinético.

Analisando as curvas de variação das sílicas sol-gel, percebe-se que 0.5 g das sílicas SN-0 e SN-1 reagiu 35 vezes e 3,5 vezes mais rápido que 0.5 g de sílica ativa, respectivamente. Portanto, ambas as sílicas sol-gel se mostraram mais reativas que a SA, sobretudo nos primeiros minutos de reação, onde é possível notar uma grande variação na condutividade das soluções de Ca(OH)₂. A sílica sol-gel SN-0 foi o material mais reativo. Isto pode ser atribuído à elevada superfície específica destas sílicas que, por serem nanoestruturadas, possuem

mais sítios em sua superfície que a sílica ativa. Pelo fato destes átomos não possuírem vizinhos aos quais se liguem, induzem as partículas de sílica a um estado termodinamicamente menos estável. Por este motivo, as sílicas nanoestruturadas sol-gel são mais reativas e apresentam maior atividade pozolânica que a sílica ativa nos primeiros minutos de reação (ZHANG e LI, 2002; QING *et al.*, 2007; MADANI *et al.*, 2012; SINGH *et al.* 2012;). A Figura 5.8 apresenta um esquema da reação dos íons Ca^{2+} nas superfícies da sílica ativa e da sílica sol-gel de mesma massa (0.5 g), evidenciando que o aumento da superfície específica de sílica possibilita a reação simultânea de uma maior quantidade de íons Ca^{2+} , elevando, desta forma, a reatividade do material.

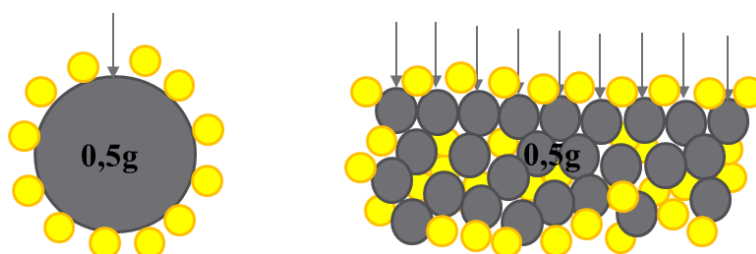


Figura 5.8 – Esquema da reação dos íons Ca^{2+} nas superfícies da sílica ativa e da sílica sol-gel para uma mesma massa de sílica (0.5 g).

Considerando que a concentração de grupos silanóis ($-\text{Si}-\text{OH}$) na superfície da sílica, quando esta é hidroxilada ao máximo, é cerca de $4,6 \text{ OH}/\text{nm}^2$, as sílicas sol-gel SN-0 e SN-1, de áreas $597,1 \text{ m}^2/\text{g}$ e $771,0 \text{ m}^2/\text{g}$ possuem cerca de 2980% e 3870% de grupos silanóis superficiais a mais que a sílica ativa, de área $19,4 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, conforme é mostrado pela memória de cálculo apresentada a seguir. Isto aumenta a taxa de dissolução de íons silicatos em água, resultando numa maior reatividade com os íons Ca^{+2} (BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004; MADANI *et al.*, 2012; GHAFARI *et al.*, 2014). Entretanto, isto faz com que as sílicas sol-gel necessitem de mais água para reagir quando utilizadas em pastas cimentícias (BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004; QING *et al.*, 2007).

Concentração de grupos silanóis na superfície da sílica SN-0:

$$C_{\text{Si-OH}} = 4,06 \times 10^{18} \times 597,1$$

$$C_{\text{Si-OH}} = 0,24 \times 10^{14} \text{ Si - OH/g}$$

Concentração de grupos silanóis na superfície da sílica SN-1:

$$C_{Si-OH} = 4,06 \times 10^{18} \times 771,0$$

$$C_{Si-OH} = 0,31 \times 10^{14} \text{ Si} - \text{OH}/g$$

Concentração de grupos silanóis na superfície da sílica ativa (SA):

$$C_{Si-OH} = 4,06 \times 10^{18} \times 19,4$$

$$C_{Si-OH} = 0,0078 \times 10^{14} \text{ Si} - \text{OH}/g$$

Desta forma, a sílica SN-0 possui cerca de 2980% de grupos silanóis a mais em sua superfície que a sílica ativa:

$$x = \frac{0,24 \times 100\%}{0,0078}$$

$$x = 3076\% - 100\%$$

$$x = 2976\% \approx 2980\%$$

Enquanto a sílica SN-1 possui cerca de 3870% de grupos silanóis a mais:

$$x = \frac{0,31 \times 100\%}{0,0078}$$

$$x = 3974\% - 100\%$$

$$x = 3874\% \approx 3870\%$$

A sílica sol-gel SN-1 também se mostrou bastante reativa no início do ensaio. Porém, sua velocidade de reação teve uma queda e o conjunto levou ~1h para saturar (6 vezes mais lento que a SN-0). Isto é explicado pelo tamanho médio e volume específico dos poros destas sílicas: os materiais são extremamente porosos, mas seus poros possuem dimensões micro. Por isso, grande parte de suas superfícies específicas encontram-se dentro destes poros que, por serem

demasiados pequenos, dificultam a entrada em grande quantidade dos íons Ca^{+2} , retardando a reação pozolânica. Assim, a velocidade de reação da sílica sol-gel SN-1 é controlada pela velocidade de entrada dos íons Ca^{+2} nos microporos do material.

Assim, a sílica sol-gel SN-0 é mais reativa que a sílica sol-gel SN-1, mesmo que possua superfície específica menor. Por isso, a reatividade pozolânica da sílica não é determinada apenas por sua área superficial específica, mas também pelo tamanho médio de seus poros.

A Figura 5.9 apresenta as curvas dos ensaios de variação de condutividade (mS/cm) até ~10000 min, utilizando sílica ativa (0.5, 2, 5 e 20 g) e os dois tipos de sílica sol-gel, SN-0 e SN-1 (0.5 g de cada). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25°C). O gráfico da Figura 5.9 também apresenta uma linha horizontal, indicando uma variação de condutividade igual a -8 mS/cm, o que representa ~90% da reação pozolânica.

Novamente, as sílicas sol-gel reagiram mais rápido que a sílica ativa: 26,4 vezes mais rápido, no caso da sílica SN-0 e 5,1 vezes mais rápido, no caso da sílica SN-1. A sílica sol-gel SN-0 foi o material mais reativo, mas sua reatividade foi proporcionalmente menor que no ensaio a 80°C.

À temperatura ambiente, nota-se que as curvas de variação com 20 g de sílica ativa e 0.5 g sílica sol-gel SN-0 apresentam a etapa de difusão, diferente do que foi observado nos ensaios a 80°C. Isto sugere que a diminuição da temperatura do meio afetou o mecanismo da reação pozolânica, aumentando o tempo de difusão dos íons Ca^{+2} através da camada de C-S-H.

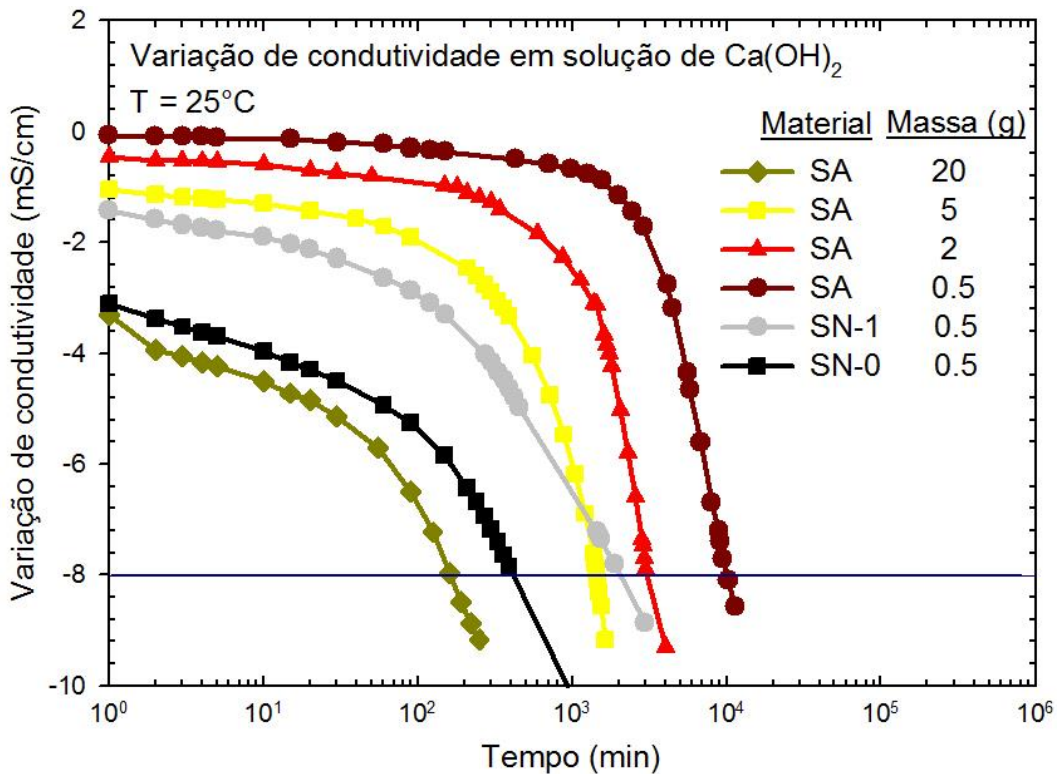


Figura 5.9 – Variação da condutividade de soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em função do tempo em ensaios conduzidos à temperatura ambiente

As linhas horizontais traçadas nas Figuras 5.6 e 5.9 indicam o instante em que cada ensaio alcançou ~90% de saturação, isto é, quando a variação de condutividade foi igual a -4,6 mS/cm nos ensaios a 80°C (Figura 5.6) e -8 mS/cm nos ensaios a 25°C (Figura 5.9). A Tabela 5.3 apresenta as áreas superficiais equivalentes a cada massa de sílica ativa (0.5, 2, 5 e 20 g) e a 0.5 g de cada sílica sol-gel, utilizadas nos ensaios. Por fim, a partir dos valores determinados pelas linhas horizontais, a Figura 5.10 estabelece a relação entre o tempo da reação pozolânica e as áreas superficiais das sílicas, nos ensaios realizados a 80°C e a 25°C .

Verifica-se que o aumento da área superficial de sílica afeta diretamente a velocidade da reação pozolânica, aumentando-a. Por isso, a área superficial é inversamente proporcional ao tempo de reação pozolânica, de modo que se pode criar uma curva de tendência para os ensaios com sílica ativa realizados a 80°C , a partir da Equação 5.1, e outra curva para os ensaios com SA realizados a 25°C , a partir da Equação 5.2, ambas apresentadas a seguir. De maneira

similar, o aumento da temperatura também diminuiu o tempo da reação pozolânica. Deste modo, a temperatura também é um fator inversamente proporcional ao tempo de reação.

$$t(S) = 1000S^{-1} \quad 5.1$$

$$t(S) = 100000S^{-1} \quad 5.2$$

Onde: t = tempo de reação pozolânica e S = área superficial de sílica utilizada.

Nos ensaios a 80°C e à temperatura ambiente, 0.5 g de sílica sol-gel SN-0 (de área 298,6m²) reagiu em 3min e em 420min, respectivamente, encontrando-se dentro da curva de tendência da sílica ativa, em ambos os casos. Por sua vez, 0.5 g de sílica sol-gel SN-1, de mesma área que 20 g de sílica ativa, isto é, 385m², reagiu num intervalo 22,5 vezes maior, nos ensaios a 80°C, e 11,7 vezes maior, nos ensaios a 25°C. Isto se deve à estrutura microporosa do material, que dificulta o acesso dos íons Ca⁺² à superfície de sílica, contida dentro dos microporos.

Adotando materiais pozolânicos com tamanho de poros acima de 6 nm, é possível prever, por meio das Equações 5.1 e 5.2, a pozolanicidade de diferentes sílicas, a qual será dada em função de suas áreas superficiais. O tempo da reação pozolânica será, então, calculado para sílicas que reagem à temperatura ambiente e a 80°C.

Tabela 5.3 – Áreas superficiais equivalentes às diferentes massas de sílica ativa

| Amostra | Massa (g) | Área Superficial (m²) |
|---------------------|------------------|---|
| Sílica ativa | 0,5 | 9,7 |
| | 2 | 38,8 |
| | 5 | 97,0 |
| | 20 | 387,9 |
| Sílica sol-gel SN-1 | 0,5 | 385,5 |
| Sílica sol-gel SN-0 | 0,5 | 298,6 |

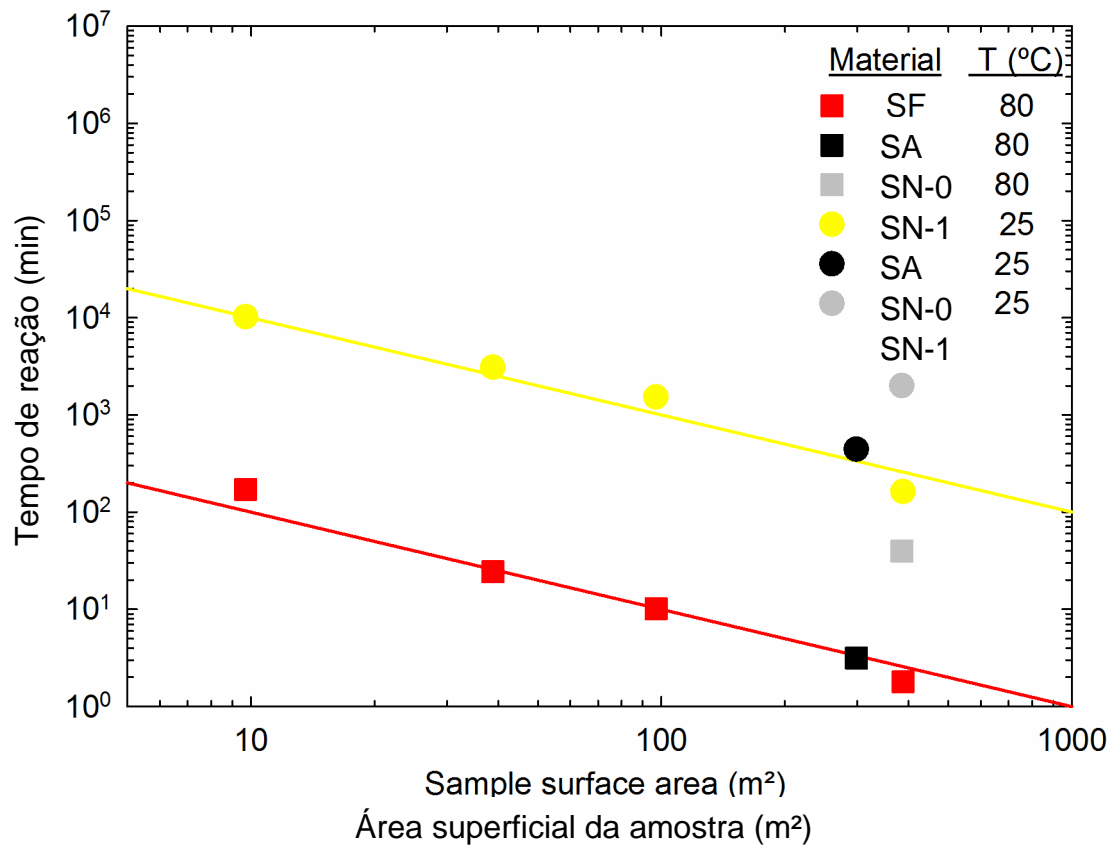


Figura 5.10 – Tempo de reação plotado em função da área superficial de amostra para ensaios realizados a diferentes temperaturas

6. CONCLUSÕES

Os resultados sugerem que ambas as sílicas sol-gel aglomeraram entre si e suas curvas de distribuição granulométrica foram semelhantes à da sílica ativa. As imagens de MEV e testes BET mostraram que isto resultou numa estrutura consideravelmente porosa, o que elevou a superfície específica dos materiais.

Ambas as sílicas sol-gel apresentaram ótima reatividade pozolânica, muito superior à da sílica ativa, sobretudo nos primeiros minutos de reação. A sílica sol-gel SN-0 foi o material mais reativo. A sílica sol-gel SN-1 apresentou atividade pozolânica considerável no início dos ensaios, mas esta foi comprometida pela estrutura microporosa do material, a qual dificulta o acesso à área superficial da sílica.

Os resultados deste estudo mostraram que a reatividade pozolânica da sílica pode ser comprometida por sua área superficial específica, pela quantidade de sílica utilizada, pela temperatura do meio e pelo tamanho médio e volume específico dos poros da sílica. A velocidade de reação de sílicas com tamanho médio de poros muito pequeno é reduzida ao decorrer da reação pozolânica.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a síntese de sílica sol-gel utilizando outros tipos de catalisador: ácidos, como HF e bases como NH_3 , a fim de verificar sua influência no tempo de gelificação da solução e, conseqüentemente, na estrutura da sílica, no tamanho médio e volume específico de seus poros;
- Modificar as razões molares dos reagentes da sílica sol-gel (TEOS, água e álcool), a fim obter materiais com novas estruturas.
- Moer a sílica sol-gel em moinhos de bola, a fim de verificar se isto provoca alteração em sua estrutura e influencia sua reatividade pozolânica;
- Avaliar a atividade pozolânica das sílicas sol-gel por meio de outras técnicas experimentais, tais como o teor fixado de CaO, o qual é realizado através do método de Chapelle. Comparar os resultados obtidos com as diferentes técnicas.
- Incorporar certas quantidades de sílica sol-gel a pastas de cimento Portland e avaliar seu efeito sobre a resistência mecânica, demanda de água, trabalhabilidade, calor de hidratação e tempo de pega.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 12653*; Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT *NBR 15895*; Materiais pozolânicos – Determinação do teor de cálcio fixado – Método de Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

ABNT *NBR 11172*; Aglomerantes de origem mineral – terminologia. Rio de Janeiro, 1990.

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

ACI Committee 234, Guide for the use of sílica fume in concrete, ACI 234R-96, **American Concrete Institute**. Farmington Hill, Michigan, 1996, 51p.

AELION, R.; LOEBEL, A.; EIRICH, F. **Journal of American Chemistry Society** v. 72, 1950. p. 5705-5712.

ASTM C 618-93. Standard test method for fly ash and row or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete. **American Society for Testing and Materials**, 1991.

BERRA, M.; CARASSITI, F.; MANGIALARDI, T.; PAOLINI, A. E.; SEBASTIANI, M. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. **Construction and Building Materials** v. 35, 2012. p. 666-675.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. **Sandia National Laboratories**. Albuquerque, New Mexico, 1990.

CHEN, J. J.; THOMAS, J. J.; TAYLOR, H. F. W.; JENNINGS, H. M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research** v. 34, 2004. p. 1499-1519.

CONG, X.; KIRKPATRICK, R. J. Si MAS NMR Study of the structure of calcium silicate hydrate. **Advances in Cement Based Materials** v. 3, 1996. p. 144-156.

COUTINHO, A. S.; GONÇALVES, A. Fabrico e propriedades do betão. Vol. I. ed. **LNEC**. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1997. 401p.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. In: Isaia, G. C. (ed), Concreto: ensino, pesquisa e realizações. 1 ed., São Paulo: **IBRACON**, 2005 pp. 345-379.

DU, H.; DU, S.; LIU, X. Effect of nano-silica on the mechanical and transport properties of lightweight concrete. **Construction and Building Materials** v. 82, 2015. p. 114-122.

FONSECA, G. C. da. Adições minerais e as disposições normativas relativas à produção de concreto no Brasil: uma abordagem epistêmica. 2010. 106f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Construção)** – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. 2010.

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

HANUS, M. J.; HARRIS, A. T. Nanotechnology innovations for the construction industry. **Progress in Materials Science** v. 58, 2013. p. 1056-1102.

HARUEHANSAPONG, S.; PULNGERN, T.; CHUCHEEPSAKUL, S. Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂. **Construction and Building Materials** v. 50, 2014. p. 471-477.

HEIKAL, M.; ALI, A. I.; ISMAIL, M. N.; IBRAHIM, A. N. S. Behavior of composite pastes containing silica non-particles at elevated temperature. **Construction and Building Materials** v. 70, 2014. p. 339-350.

HENCH, L. L. Sol-Gel Silica: Properties, processing and technology transfer. **Noyes Publications**, 1998.

HINCAPIÉ, I.; CABALLERO-GUZMAN, A.; HILTBRUNNER, D.; NOWACK, B. Use of engineered nanomaterials in the construction industry with specific emphasis on paints and their flows in construction and demolition waste in Switzerland. **Waste Management** v. 43, 2015. p. 398-406.

HOU, P.; QIAN, J.; CHENG, X.; SHAH, S. P. Effects of the pozzolanic reactivity of nanoSiO₂ on cement-based materials. **Cement and Concrete Composites** v. 55, 2015. p. 250-258.

HOUMARD, M.; NUNES, E. H. M.; VASCONCELOS, D. C. L.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. –C.; LANGLET, M.; VASCONCELOS, W. L. Correlation between sol-gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel. **Applied Surface Science** v. 289, 2014. p. 218-223.

ILER, R. K. The Chemistry of Silica, **Wiley**, New York, 1979. 866p.

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

KANTRO, D. L; Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste: a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, Orlando, v. 2, 1980.

KONG, D.; DU, X.; WEI, S.; ZHANG, H.; YANG, Y.; SHAH, S. P. Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials. **Construction and Building Materials** v. 37, 2013. p. 707-715.

LILKOV, V.; ROSTOVSKY, I.; PETROV, O.; TZVETANOVA, Y.; SAVOV, P. Long term study of hardened cement pastes containing sílica fume and fly ash. **Construction and Building Materials** v. 60, 2014. p. 48-56

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research** v. 41, 2011. p. 1244-1256.

LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research** v.19, 1989. p. 63-68 (a).

LUXÁN, M. P.; SÁNCHEZ, R. M. I.; FRÍAS, M. Investigations on the fly ash-calcium hydroxide reactions. **Cement and Concrete Research** v.19, 1989. p. 69-80 (b).

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

MADANI, H.; BAGHERI, A.; PARHIZKAR, T.; RAISGHASEMI, A. Chloride penetration and electrical resistivity of concretes containing nanosilica hydrosols with different specific surface areas. **Cement and Concrete Composites** v. 53, 2014. p. 18-24.

MAJUMDAR, A. J.; LARNER, L. J. The measurement of pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research** v.7, 1977. p. 209-210.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. São Paulo-SP. **IBRACON**, 2008. 674p.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. Concrete microstructure properties and materials. 4. ed. **New York: McGraw Hill Professional**, 2013. 659 p.

MUKHARJEE, B. B.; BARAI, S. V. Assessment of the influence of Nano-Silica on the behavior of mortar using factorial design of experiments. **Construction and Building Materials** v. 68, 2014. p. 416-425.

NEVILLE, A. M. Properties of concrete. 4th ed. England: **ELBS with Addison Wesley Longman**, 1996.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. Tecnologia do Concreto. 2. ed. Porto Alegre: **BOOKMAN**, 2013.

NILI, M.; EHSANI, A. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. **Materials and Design** v. 75, 2015. p. 174-183.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PERIS-MORA, E.; AMAHJOUR, F. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research** v. 31, 2001. p. 41-49.

POPE, E. J. A.; MACKENZIE, J. D. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 87, 1986. p. 185.

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

QUERCIA, G.; BROUWERS, H. J. H. Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures. In: **8th fib PhD Symposium in Kgs**, 2010, Lyngby, Denmark. *Anais...* Lyngby, Denmark, 2010.

RAASK, E.; BHASKAR, M. C. Pozzolanic activity of pulverized fuel ash. **Cement and Concrete Research** v. 5, 1975. p. 363-376.

RAO, K. S.; EL-HAMI, K.; KODAKI, T.; MATSUSHIGE, K.; MAKINO, K. A novel method for synthesis of silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 289, 2005. p. 125-131.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLÈRE, A. M.; DRON, R. Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires. **7e Congrès International de la Chimie des Ciments**, V. III, 36. Paris, 1980.

ROCHA, C. A. A. Estudo de concretos com adições minerais de resíduo de corte de rocha e de blocos cerâmicos moídos. 2008. 129f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)** – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro. 2008.

SAKULICH, A. R. Reinforced geopolymer composites for enhanced material greenness and durability. **Sustainable Cities and Society** v. 1, 2011. p. 195-210.

SANJUÁN, M. A.; ARGIZ, C.; GÁLVEZ, J. C.; MORAGUES, A. Effect of sílica fume fineness on the improvement of Portland cement strength performance. **Construction and Building Materials** v. 96, 2015. p. 55-64.

SEFFF, L.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M.; HOTZA, D.; REPETTE, W. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials** v. 23, 2009. p. 2487-2491.

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

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; AHALAWAT, S. Preparation of size controlled silica nano particles and its functional role in cementitious system. **Journal of Avanced Concrete Technology** v 10, 2012. p. 345-352.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; KUMAR, R.; MISHRA, G.; SHARMA, U.; SINGH, G.; AHALAWAT, S. Sol-gel processing of sílica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science** v. 214, 2014. p. 17-37.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHAH, S. P.; MISHRA, G.; AHALAWAT, S.; SHARMA, U. Studies on early stage hydration of tricalcium

silicate incorporating silica nanoparticles: Part I. **Construction and Building Materials** v. 74, 2015. p. 278-286.

SOARES, M. M. N. S. Determinação da atividade pozolânica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar comparada à sílica amorfa e cristalina. 2015. 116f. **Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas)** – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. 2015.

STÖBER, W.; FINK, A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 26, 1968. p. 62-69.

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, 2015. p. 92-97.

VENKAR RAO, N.; RAJASEKHAR, M.; VIJAYALAKSHMI, K.; VAMSHYKRISHNA, M. The future of civil engineering with the influence and impact of nanotechnology on properties of materials. **Procedia Materials Science** v. 10, 2015. p. 111-115.

VILLAR-COCIÑA, E.; VALENCIA-MORALES, E.; GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, R.; HERNÁNDEZ-RUIZ, J. Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic-diffusive model. **Cement and Concrete Research** v. 33, 2003. p. 517-524.

VORONKOV, M. G.; MILESHKEVICH, V. P.; YUZHELEVSKI, Y. A. The siloxane bond. **Consultants Bureau**. New York, 1978.

US EPA. Materials characterization paper in support of the proposed rulemaking: Identification of nonhazardous secondary materials that are solid waste silica fume (used as an ingredient in clinker manufacture). **United States Environmental Protection Agency**. Washington, DC, 2010.

WANG, J. G.; XIAO, Q.; ZHOU, H. J.; SUN, P. C.; DING, D. T.; CHEN, T. H. Anionic surfactant-templated mesoporous silica (MAS) nano-spheres with

radially oriented mesopores. **Journal of Colloid Interface Science** v.323, 2008. p. 332-337.

YU, R.; SPIESZ, P.; BROUWERS, H. J. H. Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount. **Construction and Building Materials** v. 65, 2014. p. 140-150.

ZHANG, Y. L.; LI, C. D. Nano-structured technology and nano-structured plastics. **China Light Industry Press**, 2002. p. 8-15; 386-389.

ZHANG, M. H.; TAM, C. T.; LEOW, M. P. Effect of water-to-cementitious materials ratio and silica fume on the autogenous shrinkage of concrete. **Cement and Concrete Research** v. 33, 2003. p. 1687-1694.

ZHANG, M.; LI, H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement. **Construction and Building Materials** v. 25, 2011. p. 608-616.

ZHANG, M.; ISLAM, J.; PEETHAMPARAN, S. Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. **Cement and Concrete Composites** v. 34, 2012. p. 650-662.