

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

**OTIMIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE PASTAS  
CIMENTÍCIAS COM SUPERDOSAGEM DE ADITIVO DISPERSANTE E ADIÇÃO  
DE SÍLICAS ATIVA E SOL-GEL**

Geciane da Silva Gonçalves  
Orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Andréia Bicalho Henriques

Belo Horizonte  
Agosto/2018

Geciane da Silva Gonçalves

OTIMIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE PASTAS CIMENTÍCIAS  
COM SUPERDOSAGEM DE ADITIVO DISPERSANTE E ADIÇÃO DE SÍLICAS  
ATIVA E SOL-GEL

Dissertação apresentada a 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. Manuel Houmard

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andréia Bicalho Henriques

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2018

G635o

Gonçalves, Geciane da Silva.

Otimização da resistência à compressão de pastas cimentícias com superdosagem de aditivo dispersante e adição de sílicas ativa e sol-gel [recurso eletrônico] / Geciane da Silva Gonçalves. – 2018.

1. recurso online (130 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Manuel Houmard.

Coorientadora: Andréia Bicalho Henriques.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses.  
3. Sílica - Teses. 4. Sílica gel - Teses. 5. Moagem - Teses. 6. Cimento - Teses. I. Houmard, Manuel. II. Henriques, Andréia Bicalho. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691(043)

Ficha catalográfica: Biblioteca Profº Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG

Geciane da Silva Gonçalves

**“OTIMIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE PASTAS  
CIMENTÍCIAS COM SUPERDOSAGEM DE ADITIVO DISPERSANTE E ADIÇÃO  
DE SÍLICAS ATIVA E SOL-GEL”**

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 de Minas Gerais

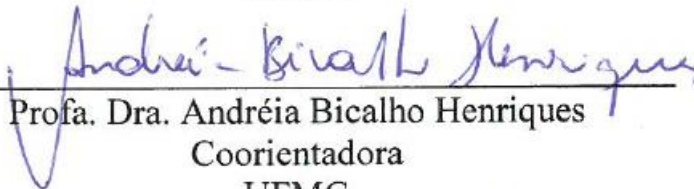
Belo Horizonte, 31 de agosto de 2018

BANCA EXAMINADORA



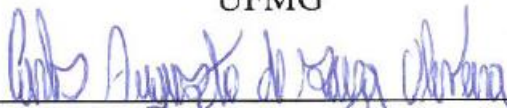
---

Prof. Dr. Manuel Houmard  
Orientador  
UFMG



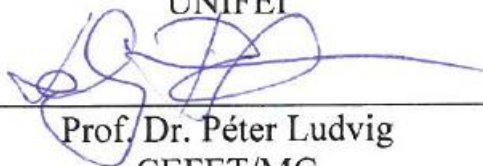
---

Prof. Dra. Andréia Bicalho Henriques  
Coorientadora  
UFMG



---

Prof. Dr. Carlos Augusto de Souza Oliveira  
UNIFEI



---

Prof. Dr. Péter Ludvig  
CEFET/MG

*“A alegria que se tem em pensar e aprender faz-nos pensar e aprender ainda  
mais”*

*Aristóteles*

Dedico este trabalho à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço...

Primeiro a Deus pela força e coragem durante esta caminhada e por colocar pessoas tão maravilhosas ao meu lado durante a realização deste trabalho.

Ao Prof.<sup>o</sup> Manuel Houmard pela paciência na orientação, pelos ensinamentos que tornaram possível a conclusão deste trabalho e por ser esta pessoa maravilhosa sempre presente e disposto a ajudar. À Prof.<sup>a</sup> Andréia, minha Coorientadora, pelo convívio e contribuições importantes para minha pesquisa.

À minha família, meu pai, minha mãe e minha irmã Shirley pelo carinho, conselhos, incentivo e apoio. Ao meu irmão, Cleidson, pela ajuda em confeccionar alguns “aparatos” que facilitaram meu trabalho experimental.

Ao colega, Tarcizo Cruz, pelos materiais cedidos e pelas dicas que contribuíram imensamente para o andamento da pesquisa.

Aos colegas: professores da Faculdades Kennedy, aos engenheiros da Gerência de Pontes e Estruturas do DER/MG pela amizade, incentivo e apoio.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Metálicos do DEMC, em especial a Dayana, o Igor e o Léo pela imensa ajuda durante a realização dos experimentos.

Ao Ricardo e ao Ederson, do Laboratório de Concreto de DEMC e à Isabella, aluna da Iniciação Científica, pela disponibilidade e ajuda na preparação das amostras.

E a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

## RESUMO

A utilização de adições minerais, como por exemplo, a sílica ativa, acarreta melhorias nas propriedades dos materiais cimentícios, principalmente relacionado à resistência à compressão da pasta. Com adições em escala nanométrica, a tendência de melhorias deve ser intensificada. Sílicas nanoestruturadas podem ser obtidas de diversas formas, por exemplo, pelo processo sol-gel. Nesta pesquisa foi realizada a comparação dos efeitos da utilização das sílicas ativa e sol-gel na estrutura e resistência à compressão de pasta de cimento Portland de alta resistência inicial com baixo fator água/cimento. Os efeitos da moagem da sílica, assim como a redução da quantidade de água de amassamento das amostras e quantidade de sílica adicionada à pasta foram avaliados. A hidratação da pasta de cimento foi estudada através da determinação do tempo de pega, pelo ensaio Vicat e por difração de raios X após 60 dias de cura. A resistência à compressão das amostras com adição de sílica foi medida. Para a adição de sílica ativa, a resistência à compressão foi avaliada para os diversos fatores água/cimento e diferentes frações de adição (de 10% a 25%). Medições de densidade e de porosidade pelo método de Arquimedes foram realizadas a fim de discutir as variações estruturais das amostras. As amostras de pasta de cimento produzidas com sílica ativa moída e baixo fator água/cimento apresentaram propriedades mecânicas de resistência à compressão superiores às amostras produzidas com sílica ativa não moída, após 28 dias de cura. Quanto à quantidade de sílica ativa adicionada à pasta, os resultados mostraram que a utilização da fração de 15% apresentou desempenho satisfatório, uma vez que não houve redução significativa da resistência à compressão quando comparado aos resultados utilizando a fração de 25%. Esta fração de adição foi utilizada para confecção das amostras de pasta de cimento com sílica sol-gel. Medições de densidade, porosidade e resistência à compressão apontaram evoluções estruturais semelhantes ao longo do processo de cura ao usar sílica ativa e sol-gel moída ou não moída. A sílica sol-gel apresentou poder pozolânico significativo provavelmente devido a sua alta área superficial específica. As amostras de pasta de cimento produzidas com sílica sol-gel, principalmente moída, apresentaram resistência à compressão superiores às amostras produzidas com sílica ativa industrializada.

**Palavras chaves:** *Materiais cimentícios, Adição mineral, Sílica, Sol-gel, Resistência à compressão, Moagem*

## **ABSTRACT**

The use of mineral additives, such as active silica, leads to improvements in the properties of cementitious materials, mainly related to the compressive strength of the paste. With additives particles in nanometer scale, the improvement tends to be intensified. Nanostructured silica can be obtained from various techniques, for example by the sol-gel process. In this research, the effects of silica fume and silica sol-gel on the structure and compressive strength of Portland cement paste with high initial resistance using low water/cement factor were compared. The effects of the silica milling, as well as the reduction of the kneading water amount of the samples and the amount of silica added to the paste were evaluated. The hydration of the cement paste was studied by Vicat assay along the cure and by X-ray diffraction after 60 days of cure. The compressive strength of the samples with silica additions was measured. For the addition of silica fume, the compressive strength was evaluated as a function of the water/cement and addition amount (from 10% to 25%) factors. Density and porosity measurements by the Archimedes method were performed in order to discuss the structural variations of the samples. Cement paste samples produced with ground silica fume and low water/cement factor presented mechanical properties of compressive strength superior to the samples produced with as-received silica fume after 28 days of cure. About the amount of silica fume added to the paste, the results showed that the use of 15% in weight presented satisfactory performance, since there was no significant reduction of the compressive strength when compared to the results using the amount of 25%. Thus, this quantity was used to produce cement paste samples with silica sol-gel. Measurements of density, porosity, and compressive strength showed similar structural evolutions along the cure process for the silica fume and silica sol-gel ground or not. The silica sol-gel showed significant pozzolanic activity probably due to its high specific surface area. Cement paste samples produced with silica sol-gel, specially the milled one, showed higher compressive strength than the samples produced with industrialized silica fume.

***Keywords:*** *Cementitious materials, Mineral addition, Silica, Sol-gel, Compressive strength, Milling*

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>22</b>
2.1. OBJETIVO GERAL	22
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
<b>3. JUSTIFICATIVA</b>	<b>23</b>
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>25</b>
4.1. COMPONENTES DA PASTA CIMENTÍCIA	25
4.1.1. <i>Cimento Portland</i>	25
4.1.1.1. <i>Composição do cimento</i>	27
4.1.1.2. <i>Tipos de cimento</i>	29
4.1.2. <i>Hidratação do cimento Portland</i>	31
4.1.2.1. <i>Generalidades</i>	31
4.1.2.2. <i>Hidratação das fases do clínquer</i>	32
4.1.2.3. <i>Processos de pega e endurecimento</i>	34
4.1.2.4. <i>Estágios de hidratação do cimento Portland</i>	34
4.1.2.5. <i>Produtos da hidratação do cimento Portland</i>	37
4.1.3. <i>Água</i>	39
4.1.3.1. <i>Fator água/cimento</i>	40
4.1.4. <i>Aditivos químicos dispersantes</i>	41
4.1.4.1. <i>Interação de cargas superficiais</i>	41
4.1.4.2. <i>Dispersão de partículas</i>	42
4.1.4.3. <i>Aditivos superplastificantes</i>	43
4.1.4.4. <i>Efeito dos aditivos superplastificantes sobre a hidratação do cimento</i>	47
4.1.5. <i>Adições minerais</i>	49
4.1.5.1. <i>Material cimentante</i>	50
4.1.5.2. <i>Fíler</i>	50
4.1.5.3. <i>Material pozolânico</i>	50
4.2. POZOLANICIDADE	51
4.2.1. <i>Reações pozolânicas</i>	51
4.2.2. <i>Sílica ativa</i>	52
4.2.3. <i>Nanosílica</i>	53
4.2.3.1. <i>Generalidades</i>	53
4.2.3.2. <i>Utilização em matrizes cimentícias</i>	54
4.2.3.3. <i>Métodos de fabricação</i>	57
4.2.4. <i>Etapas do processo sol-gel</i>	59
4.2.4.1. <i>Formação do sol</i>	59
4.2.4.2. <i>Formação do gel</i>	60



4.2.4.3. Envelhecimento e secagem do gel.....	61
4.2.4.4. Estabilização.....	63
4.2.4.5. Densificação.....	63
4.2.5. Reações de hidrólise e condensação.....	63
4.2.6. Sílica sol-gel como adição pozolânica.....	67
4.3. EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS.....	68
4.4. ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	70
4.4.1. Granulometria por difração de laser.....	70
4.4.2. Ensaio de adsorção de nitrogênio.....	71
4.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	73
4.4.4. Determinação do tempo de pega (Vicat).....	74
4.4.5. Determinação da densidade e porosidade da pasta de cimento endurecida pelo Método de Arquimedes.....	75
4.4.6. Resistência à compressão.....	76
4.4.7. Análise mineralógica – Difração de raios X (DRX).....	77
<b>5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>79</b>
5.1. MATÉRIAS-PRIMAS.....	80
5.1.1. Cimento Portland.....	80
5.1.2. Sílica ativa.....	80
5.1.3. Sílica sol-gel.....	81
5.1.4. Aditivo superplastificante.....	84
5.1.5. Água de amassamento.....	84
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	85
5.2.1. Granulometria por difração de laser.....	85
5.2.2. Ensaio de adsorção de nitrogênio.....	85
5.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	85
5.3. PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.....	86
5.4. MOLDAGEM DOS CORPOS-DE-PROVA.....	89
5.5. CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.....	92
5.5.1. Determinação do tempo de pega (Vicat).....	92
5.5.2. Determinação da densidade e porosidade da pasta de cimento endurecida pelo Método de Arquimedes.....	92
5.5.3. Resistência à compressão.....	95
5.5.4. Difração de raios X (DRX).....	96
<b>6. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>97</b>
6.1. CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA ATIVA E SÍLICA SOL-GEL.....	97
6.1.1. Análise microscópica - MEV.....	97
6.1.2. Análise granulométrica.....	99
6.1.3. Análise de adsorção de nitrogênio.....	100
6.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.....	102

6.2.1. Efeitos da moagem e da razão água/cimento .....	102
6.2.1.1. Análise do tempo de pega .....	102
6.2.1.2. Análise da porosidade e densidade .....	105
6.2.1.3. Análise mineralógica (DRX).....	106
6.2.1.4. Resistência à compressão.....	108
6.2.2. Efeito da quantidade de sílica ativa .....	109
6.2.2.1. Análise do tempo de pega .....	109
6.2.2.2. Análise da porosidade e densidade .....	110
6.2.2.3. Análise mineralógica (DRX).....	111
6.2.2.4. Resistência à compressão.....	112
6.2.3. Efeitos da sílica sol-gel.....	113
6.2.3.1. Análise do tempo de pega .....	113
6.2.3.2. Análise da porosidade e densidade .....	114
6.2.3.3. Análise mineralógica (DRX) e resistência à compressão .....	116
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>119</b>
7.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	119
7.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	120
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>121</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1	ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO .....	26
FIGURA 4.2	FOTOMICROGRAFIA DAS PRINCIPAIS FASES DO CIMENTO PORTLAND .....	28
FIGURA 4.3	ESTÁGIOS DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND.....	35
FIGURA 4.4	ESTRUTURA CRISTALINA DOS SILICATOS HIDRATADOS.....	38
FIGURA 4.5	ESTRUTURA CRISTALINA DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.....	38
FIGURA 4.6	ESTRUTURA CRISTALINA DOS PRODUTOS GERADOS NA HIDRATAÇÃO DOS ALUMINATOS.....	39
FIGURA 4.7	MONÔMERO DE UM LIGNOSULFONATO.....	44
FIGURA 4.8	MONÔMERO DE UM ADITIVO DE SEGUNDA GERAÇÃO.....	45
FIGURA 4.9	ILUSTRAÇÃO DO MECANISMO DE REPULSÃO ELETROSTÁTICA PARA A CADEIA DE NAFTALENO SULFONATO.....	45
FIGURA 4.10	ESTRUTURA DO POLICARBOXILATO.....	46
FIGURA 4.11	ILUSTRAÇÃO DO MECANISMO DE REPULSÃO ELETROESTÉRICA PARA A CADEIA DE POLICARBOXILATO.....	47
FIGURA 4.12	MICROGRAFIA DE PARTÍCULAS DE SÍLICA ATIVA OBTIDA COM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA .....	53
FIGURA 4.13	TIPOS DE GRUPOS ENCONTRADOS NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA AMORFA .....	54
FIGURA 4.14	PROCESSO SOL-GEL E SEUS PRODUTOS RESULTANTES .....	59
FIGURA 4.15	ETAPAS BÁSICAS DO PROCESSO SOL-GEL .....	59
FIGURA 4.16	DESENVOLVIMENTO ESTRUTURAL DE GÉIS DE SÍLICA .....	61
FIGURA 4.17	ESTRUTURA DA SÍLICA E OS GRUPAMENTOS PRESENTES .....	64
FIGURA 4.18	IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE MATERIAL A BASE DE SÍLICA .....	65
FIGURA 4.19	DEPENDÊNCIA DAS TAXAS RELATIVAS DE HIDRÓLISE DO $\text{Si}(\text{OR})_4$ E DAS REAÇÕES DE CONDENSAÇÃO NO pH .....	66
FIGURA 4.20	PREENCHIMENTO DOS INTERSTÍCIOS ENTRE AS PARTÍCULAS MAIORES COM PARTÍCULAS MENORES .....	69
FIGURA 4.21	PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE UM INSTRUMENTO DE DIFRAÇÃO A LASER.....	71
FIGURA 4.22	ESQUEMA CARACTERÍSTICO DE POROS COM DIFERENTES TIPOS E TAMANHOS.....	71
FIGURA 4.23	PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	72
FIGURA 4.24	FENÔMENO DA ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE DE MATERIAL POROSO.....	72
FIGURA 4.25	ORIGEM DAS RADIAÇÕES EMITIDAS DURANTE A VARREDURA DA AMOSTRA.....	74

	APARELHAGEM PARA EXECUÇÃO DO ENSAIO DE PENETRAÇÃO DE	
FIGURA 4.26	AGULHA DE VICAT – VISTA LATERAL E FRONTAL DO APARELHO.....	75
	APARELHAGEM PARA EXECUÇÃO DO ENSAIO DE PENETRAÇÃO DE	
FIGURA 4.27	AGULHA DE VICAT – VISTA LATERAL E FRONTAL DO APARELHO.....	75
FIGURA 4.28	COMPORTAMENTO DA FISSURAÇÃO EM CORPOS-DE-PROVA DURANTE E ENSAIO DE COMPRESSÃO.....	77
FIGURA 4.29	DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR PLANOS DE ÁTOMOS.....	78
FIGURA 5.1	MATRIZ EXPERIMENTAL ADOTADA NA PESQUISA.....	79
FIGURA 5.2	REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DA SÍLICA SOL-GEL.....	81
FIGURA 5.3	SOLUÇÃO SOL-GEL EM PROCESSO DE AGITAÇÃO.....	82
FIGURA 5.4	SÍLICA SOL-GEL APÓS 48 HORAS NA ESTUFA A 90°C.....	83
FIGURA 5.5	TRITURAÇÃO MANUAL DA SÍLICA SOL-GEL.....	83
FIGURA 5.6	MOINHO DE JARROS UTILIZADO NA MOAGEM DAS SÍLICAS.....	86
FIGURA 5.7	MATERIAIS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO COM ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA.....	87
FIGURA 5.8	MISTURA DOS MATERIAIS SECOS.....	88
FIGURA 5.9	ASPECTO DA PASTA DE CIMENTO APÓS TÉRMINO DA MISTURA.....	89
FIGURA 5.10	MOLDES PREENCHIDOS E COBERTOS COM FILME PLÁSTICO.....	90
FIGURA 5.11	APARATO UTILIZADO PARA DESFORMA DAS AMOSTRAS.....	90
FIGURA 5.12	AMOSTRAS SUBMETIDAS À CURA SUBMERSA EM ÁGUA A TEMPERATURA AMBIENTE.....	91
FIGURA 5.13	PROCESSO DE RETIFICAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.....	91
FIGURA 5.14	REALIZAÇÃO DO ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PEGA.....	92
FIGURA 5.15	APARATO ACOPLDO A BALANÇA PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E POROSIDADE DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO.....	93
FIGURA 5.16	ETAPAS DO PROCEDIMENTO DO MÉTODO DE ARQUIMEDES.....	95
FIGURA 5.17	PRENSA HIDRÁULICA UTILIZADA NO ENSAIO DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO.....	96
FIGURA 6.1	MICROGRAFIA DE PARTÍCULAS DE SÍLICA ATIVA NÃO MOÍDA E MOÍDA OBTIDA COM MEV.....	97
FIGURA 6.2	MICROGRAFIA DE PARTÍCULAS DE SÍLICA SOL-GEL NÃO MOÍDA E MOÍDA OBTIDA COM MEV.....	98
FIGURA 6.3	CURVAS GRANULOMÉTRICAS DA SÍLICA ATIVA E DA SÍLICA SOL-GEL.....	100
FIGURA 6.4	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESORÇÃO DA SÍLICA ATIVA E DA SÍLICA SOL-GEL.....	101

FIGURA 6.5	TEMPOS DE PEGA PARA PASTA DE CIMENTO COM ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA MOÍDA EM FUNÇÃO DO FATOR A/C .....	103
FIGURA 6.6	TEMPOS DE PEGA PARA PASTA DE CIMENTO COM ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA NÃO MOÍDA EM FUNÇÃO DO FATOR A/C .....	103
FIGURA 6.7	COMPARAÇÃO ENTRE TEMPOS DE PEGA DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO CONTENDO ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA (MOÍDA/NÃO MOÍDA) EM FUNÇÃO DO FATOR A/C .....	104
FIGURA 6.8	POROSIDADE TOTAL E ABERTA DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO COM SÍLICA ATIVA MOÍDA E NÃO MOÍDA EM FUNÇÃO DO FATOR A/C .....	105
FIGURA 6.9	DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO COM SÍLICA ATIVA (MOÍDA/NÃO MOÍDA) EM FUNÇÃO DO FATOR A/C .....	106
FIGURA 6.10	DIFRATOGRAMAS DAS PASTAS DE CIMENTO COM ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA MOÍDA .....	107
FIGURA 6.11	DIFRATOGRAMAS DAS PASTAS DE CIMENTO COM ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA NÃO MOÍDA .....	107
FIGURA 6.12	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS CIMENTÍCIAS EM FUNÇÃO DA RAZÃO A/C .....	108
FIGURA 6.13	TEMPO DE PEGA DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO COM VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE SÍLICA ATIVA .....	110
FIGURA 6.14	COMPARAÇÃO ENTRE OS TEMPOS DE PEGA DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO CONTENDO ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA (MOÍDA/NÃO MOÍDA) EM FUNÇÃO DO FATOR A/C .....	110
FIGURA 6.15	POROSIDADE TOTAL E ABERTA E DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE SÍLICA ATIVA .....	111
FIGURA 6.16	DIFRATOGRAMA DAS PASTAS DE CIMENTO COM DIFERENTES QUANTIDADES DE SÍLICA ATIVA .....	112
FIGURA 6.17	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS CIMENTÍCIAS EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE SÍLICA ATIVA MOÍDA COM IDADE DE CURA DE 3 E 28 DIAS .....	113
FIGURA 6.18	TEMPO DE PEGA DAS PASTAS DE CIMENTO COM ADIÇÃO SÍLICA SOL-GEL .....	114
FIGURA 6.19	COMPARATIVO ENTRE POROSIDADE TOTAL E ABERTA DAS PASTAS COM ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA E SÍLICA SOL-GEL AOS 3 E 28 DIAS DE CURA .....	115
FIGURA 6.20	COMPARATIVO ENTRE DENSIDADES DAS PASTAS COM ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA E SÍLICA SOL-GEL AOS 3 E 28 DIAS DE CURA .....	116
FIGURA 6.21	DIFRATOGRAMAS DAS PASTAS DE CIMENTO COM ADIÇÃO DE SÍLICA SOL-GEL E SÍLICA ATIVA .....	117
FIGURA 6.22	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DAS AMOSTRAS CONTENDO SÍLICA...	118

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1	PRINCIPAIS COMPOSTOS CONSTITUINTES DO CIMENTO PORTLAND.	28
TABELA 4.2	TIPOS DE CIMENTO PORTLAND NORMALIZADOS NO BRASIL .....	31
TABELA 4.3	AUTORES QUE ESTUDARAM OS EFEITOS DA NANOSÍLICA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS E SEUS RESULTADOS .....	56
TABELA 5.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA QUANTITATIVA DA SÍLICA ATIVA .....	80
TABELA 5.2	VOLUME DE REAGENTES PARA SÍNTESE DA SÍLICA SOL-GEL.....	82
TABELA 5.3	ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE ...	84
TABELA 5.4	DOSAGEM UTILIZADA PARA PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.....	87
TABELA 6.1	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA SÍLICA ATIVA E SÍLICA SOL-GEL .....	100
TABELA 6.2	ÁREA SUPERFICIAL, TAMANHO MÉDIO DOS POROS E VOLUME ESPECÍFICO DOS POROS MEDIDOS POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO .....	101
TABELA 6.3	COMPARATIVO ENTRE OS TEMPOS DE PEGA DAS PASTAS COM ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA E SÍLICA SOL-GEL .....	114

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a/c - Fator água cimento
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AFm - Monossulfoaluminato
- AFt - Etringita
- $Al_2O_3$  - Óxido de alumínio ou alumina
- BET - Brunauer, Emmett e Teller
- $CSH_2$  - Gesso
- $C_2S$  - Silicato dicálcio (belita)
- $C_3A$  - Aluminato tricálcio (celita)
- $C_3S$  - Silicato tricálcio (alita)
- $C_3SH_2$  - Silicato de cálcio hidratado
- $C_4AF$  - Ferroaluminato tetracálcio (ferrita)
- $C_6A\bar{S}_3H_{32}$  - Trissulfato hidratado (etringita)
- Ca - Cálcio
- $Ca^{2+}$  - Íon cálcio
- CALTECH - California Institute of Technology
- $CaCO_3$  - Carbonato de cálcio
- CaO - Óxido de cálcio ou cal
- $Ca(OH)_2$  - Hidróxido de cálcio (portlandita)
- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  - Sulfato de cálcio hidratado (gipsita)
- $Ca_2SiO_4$  - Silicato dicálcico (belita)
- $Ca_3SiO_4$  - Silicato tricálcico (alita)
- $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$  - Ferroaluminato tetracálcico
- $C_4A\bar{S}H_{18}$  - Monossulfoaluminato
- CH - Hidróxido de cálcio (portlandita)
- $CO_2$  - Anidrido carbônico
- $COO^-$  - Grupo carboxílico
- CPI - Cimento Portland comum
- CPI-S - Cimento Portland comum com adição
- CPII-E - Cimento Portland composto com escória
- CPII-Z - Cimento Portland composto com pozolana
- CPII-F - Cimento Portland composto com fíler

CPIII – Cimento Portland de alto-forno  
CPIV – Cimento Portland pozolânico  
CP V - ARI - Cimento Portland tipo V de alta resistência inicial  
RS – Cimento Portland resistente a sulfatos  
BC – Cimento Portland de baixo calor de hidratação  
CPB – Cimento Portland branco  
C-S-H - Silicato de cálcio hidratado  
DEMC - Departamento de Engenharia de Materiais e Construção  
DEMET - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
DRX - Difração de raios X  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Óxido de ferro  
H - Água  
H<sub>2</sub>O – Água  
HCl – Ácido clorídrico  
HNO<sub>3</sub> - Ácido nítrico  
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry  
K - Potássio  
K<sup>+</sup> - Íon potássio  
K<sub>2</sub>O - Óxido de potássio  
M - Óxido de magnésio  
MA – Módulo de alumina  
MS – Módulo de sílica  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
MgO - Óxido de magnésio  
Na – Sódio  
Na<sup>+</sup> - Íon sódio  
Na<sub>2</sub>O - Óxido de sódio  
NBR - Norma Brasileira Registrada  
NH<sub>4</sub>OH – Hidróxido de amônia  
OH<sup>-</sup> - Íon hidroxila  
PF - Perda ao fogo  
PVC – Policloreto de vinila  
R<sub>w</sub> – Razão molar de água  
RI – Resíduo insolúvel



S - Óxido de sílica

SiO<sub>2</sub> - Óxido de sílica

Si-OH – Grupo silanol

Si-O-Si – Grupo siloxano

Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> – Tetraetilortosilicato

Si(OR)<sub>4</sub> – Alcóxido de silício

SO<sub>3</sub> - Anidrido sulfúrico

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Íon sulfato

TEOS – Tetraetilortosilicato

TMOS - Tetrametilortosilicato

u.a. - Unidade de área

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å - Ångström (unidade de comprimento)  
 $\lambda$  - Comprimento de ondas dos raios X incidentes  
 $\varnothing$  - Diâmetro  
 $\theta$  - Ângulo de difração  
(°) - Graus  
°C - Grau Celsius  
% - Porcentagem  
 $\mu$  - Micro ( $10^{-6}$ )  
 $\mu$ l - Microlitro  
D - Diâmetro  
g - Gramas  
g/cm<sup>2</sup> - Grama por centímetro quadrado  
g/cm<sup>3</sup> - Grama por centímetro quadrado  
h – Altura da amostra  
Kg - Quilograma  
kg/m<sup>3</sup> - Quilograma por metro cúbico  
m - Metro  
m<sup>2</sup> - Metro quadrado  
m<sup>2</sup>/g - Metro quadrado por grama  
m<sup>3</sup> - Metro cúbico  
mm – Milímetros  
m<sub>g</sub> – massa seca  
m<sub>umid</sub> – massa úmida medida fora da água  
m<sub>sub</sub> – massa submersa  
MPa - Mega Pascal  
n - Nano ( $10^{-9}$ )  
nm – nanômetro  
pH - Concentração molar dos íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>)  
 $\rho$  – Densidade volumétrica  
rpm - Rotações por minuto

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por materiais cada vez mais resistentes têm impulsionado diversas pesquisas nas mais variadas áreas do conhecimento. Na construção civil, o cenário não é diferente. Particularmente relacionado aos materiais cimentícios, a evolução tem sido constante. O aumento do desempenho desses materiais está relacionado ao uso de adições minerais e aditivos químicos. De fato, a utilização desses elementos tem levado à produção de compósitos mais resistentes e duráveis, pois favorecem as propriedades mecânicas da matriz por meio das reações pozolânicas e melhor dispersão do material na pasta. Além disso as adições minerais promovem o aumento da ação aglomerante do cimento a partir do efeito fíler que garante o preenchimento dos vazios da microestrutura e reduz a porosidade do composto. Outro fator importante para garantir o desempenho desses compósitos reside no empacotamento perfeito das partículas.

O empacotamento de partículas é alcançado pela combinação de três parâmetros: empacotamento das partículas grossas, ajuste granulométrico dos materiais finos e controle do estado de dispersão da matriz cimentícia. Diversos fatores podem influenciar o processo de empacotamento das partículas, dentre eles pode-se citar, principalmente, a granulometria e a morfologia dessas partículas. A redução do tamanho dos grãos promove um melhor ajuste granulométrico, favorecendo o empacotamento, além de aumento da área superficial específica, que torna o material mais reativo beneficiando as reações pozolânicas. Por outro lado, a utilização de materiais muito finos requer a utilização de aditivos dispersantes para garantir a dispersão total dos aglomerados e assegurar a hidratação eficiente do conjunto. Além de promover a dispersão das partículas, os aditivos dispersantes, em especial os superplastificantes, proporcionam redução da quantidade de água necessária para obtenção de uma trabalhabilidade adequada. Um composto cimentício durável é caracterizado como um material com baixa porosidade. Isso também reflete na resistência mecânica do material, que possui correlação com o fator água/cimento. Neville (2015); Mehta e Monteiro (2013) esclarece que Abrams observou que há uma relação inversa e exponencial entre a resistência do concreto e o fator água/cimento. A análise da Lei de Abrams deduz que, ao diminuir o fator água/cimento para valores muito baixos seria possível produzir compósitos cimentícios com elevada resistência mecânica. Esta afirmação é verdadeira até certo

ponto, pois existem alguns fatores que podem influenciar tal fato. O primeiro está relacionado à quantidade mínima de água para garantir a ocorrência das reações de hidratação do cimento. Outro fator tem relação com a quantidade de água necessária para obter uma consistência adequada para moldagem. Dessa forma, ao utilizar-se uma grande quantidade de materiais de granulometria fina, torna-se necessário a utilização de uma dosagem elevada de aditivo superplastificante para garantir que o compósito cimentício atenda tanto ao quesito resistência mecânica quanto de trabalhabilidade.

Atualmente pesquisadores utilizam os conceitos da nanotecnologia para produção de materiais desenvolvidos em nível molecular, na escala nanométrica. Nessa escala, a matéria apresenta comportamento especial devido às altíssimas quantidades de superfície e interface. Mas estes conceitos não são novos ou recentes. Em 1959, o físico americano Richard Feynman, em sua palestra intitulada “Há mais espaços lá embaixo” realizada na Caltech (Califórnia), falava em “manipular e controlar coisas em escala atômica”, “arranjar os átomos da maneira que se quer”, “dispor os átomos um por um da forma que se desejar”, atividades hoje comuns à área da nanociência. Ele é considerado o precursor da nanotecnologia.

O principal objetivo desta ciência é criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos fundamentados pela capacidade tecnológica de manipular átomos e moléculas. Estes, denominados nanomateriais, apresentam pelo menos uma dimensão na ordem de nanômetros. A grande vantagem desses materiais é a intensificação de suas propriedades físicas e químicas tornando-os de grande interesse e importância para aplicações tecnológicas.

Na construção civil o desenvolvimento de materiais nanoestruturados pode tornar as estruturas mais leves, seguras e duráveis, principalmente quando se trata de materiais cimentícios. Sendo o cimento o material de construção mais consumido no mundo, ele e seus produtos são grandes candidatos à manipulação e controle de suas propriedades por meio da nanotecnologia. A incorporação de nanopartículas às matrizes cimentícias acarretam melhorias em sua microestrutura e propriedades mecânicas. Diversos estudos comprovam que a adição de nanosílica a argamassas e concretos são mais eficientes que adições minerais comuns, como a sílica ativa ou microsílica, uma vez que, as nanosílicas possuem partículas com dimensões

menores e maior área específica, tornando-as mais reativas. Esta propriedade pode viabilizar a utilização do produto em menor quantidade.

A nanosílica pode ser obtida de diversas formas. Um processo de destaque, pela facilidade de controle das suas características, é o processo sol-gel. Este envolve a formação de uma suspensão coloidal (sol) e gelificação da mesma para formar uma rede em uma fase líquida contínua (gel). Neste processo é possível alterar o pH da mistura utilizando um catalisador (ácido ou básico) para acelerar as reações de formação do gel de sílica. Esse gel é envelhecido, secado e moído para produzir o pó de sílica nanoestruturada.

Nesse contexto, este trabalho teve por objetivo a avaliação dos efeitos da sílica nanoestruturada utilizada como adição em pastas cimentícias com superdosagem de aditivo superplastificante, estudando as implicações na resistência mecânica destas, bem como comparar com os efeitos decorrentes da utilização de sílica ativa como adição. A sílica nanoestruturada com alta área superficial foi sintetizada via rota sol-gel, sendo denominada sílica sol-gel.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar o efeito da adição de sílica nanoestruturada de alta área superficial em pó, obtida pelo processo sol-gel, e sílica ativa industrializada, na resistência mecânica de pastas cimentícias com superdosagem de aditivo dispersante.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Definir rota de fabricação de pasta de cimento com superdosagem de aditivo superplastificante;
- Sintetizar sílica nanoestruturada por tecnologia sol-gel com poros finos e alta área superficial específica;
- Caracterizar a eficiência da moagem da sílica ativa e da sílica sol-gel na fragmentação dos aglomerados grandes;
- Definir a quantidade ideal de sílica a ser adicionada à pasta cimentícia;
- Definir o fator água/cimento ótima que garanta uma trabalhabilidade adequada para moldagem das amostras e otimizar as propriedades mecânicas;
- Comparar e discutir as propriedades estruturais e de resistência à compressão das amostras produzidas com sílica ativa e sílica sol-gel.

### 3. JUSTIFICATIVA

Durante anos o principal interesse de projetistas e usuários de estruturas de concreto era relativo à resistência mecânica do material. Por efeito dos crescentes problemas de degradação precoce da estrutura, percebe-se hoje uma tendência de conscientização sobre os aspectos de projeto voltados à durabilidade e vida útil da estrutura. A durabilidade de materiais cimentícios pode ser definida como sua capacidade de se conservar em determinado estado, com a mesma qualidade ao longo de um dado tempo. Em outras palavras, é a resistência de determinado elemento à degradação. Pode-se dizer que o material é considerado durável quando conserva sua qualidade e capacidade de utilização se exposto ao ambiente. Como nenhum material é eternamente durável, a quantificação desta durabilidade é denominada vida útil.

A durabilidade do concreto está intrinsicamente relacionada à sua composição, preparo e cura. Sabe-se que a resistência mecânica de materiais cimentícios depende basicamente das reações de hidratação do cimento Portland. Os principais produtos da hidratação do cimento são o silicato de cálcio hidratado, que é responsável pela resistência mecânica do material cimentício, o hidróxido de cálcio também conhecido como portlandita e outros. A contribuição do hidróxido de cálcio para a resistência mecânica da pasta de cimento hidratada é insignificante. Além disso, ele pode ser responsável por problemas de durabilidade, visto que pode ser facilmente carregado pela água, causando lixiviação, formação de  $\text{CaCO}_3$  (carbonatação), aumentando a porosidade da matriz da pasta cimentícia e levar à formação de fissuras.

Uma forma de minimizar os efeitos negativos da portlandita é adicionar materiais pozolânicos à mistura. A pozolana é um material fino que possui sílica amorfa em sua composição. Ao ser solubilizada, irá reagir com o hidróxido de cálcio formando silicato de cálcio hidratado, que é o principal produto da hidratação do cimento, reduzindo assim sua quantidade no material cimentício. Ademais os efeitos da reação pozolânica gera uma pasta de cimento mais resistente e menos porosa. Se as dimensões da partícula do material pozolânico forem reduzidas à escala nanométrica, presume-se que as características pozolânicas serão melhoradas, pois tendo maior área superficial disponível para ocorrer as reações pozolânicas, o processo de hidratação do cimento será ativado com maior intensidade, acarretando

em melhorias na microestrutura e propriedades mecânicas da pasta cimentícia. Como exemplo desse nanomaterial pode-se citar a sílica sol-gel de alta área superficial, que é nanoestruturada. A sílica sol-gel é obtida pelo processo sol-gel. É um processo químico para síntese de nanomateriais que se destaca principalmente pela facilidade de manipulação dos reagentes e controle do processo, além da alta pureza do produto obtido. A utilização de materiais finos requer altas dosagens de aditivo superplastificante para possibilitar a redução da quantidade de água de amassamento sem interferir na resistência mecânica do compósito.

Nesse âmbito, a pesquisa visou o estudo dos efeitos da adição de sílica ativa e sílica sol-gel de alta área superficial nas propriedades e resistência mecânica de pastas cimentícias com superdosagem de aditivo superplastificante, uma vez que a incorporação de materiais pozolânicos com alta área superficial específica é uma rota para o aumento da durabilidade dos materiais cimentícios, ocasionando menores gastos com manutenção das estruturas e menor degradação do meio ambiente.



## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

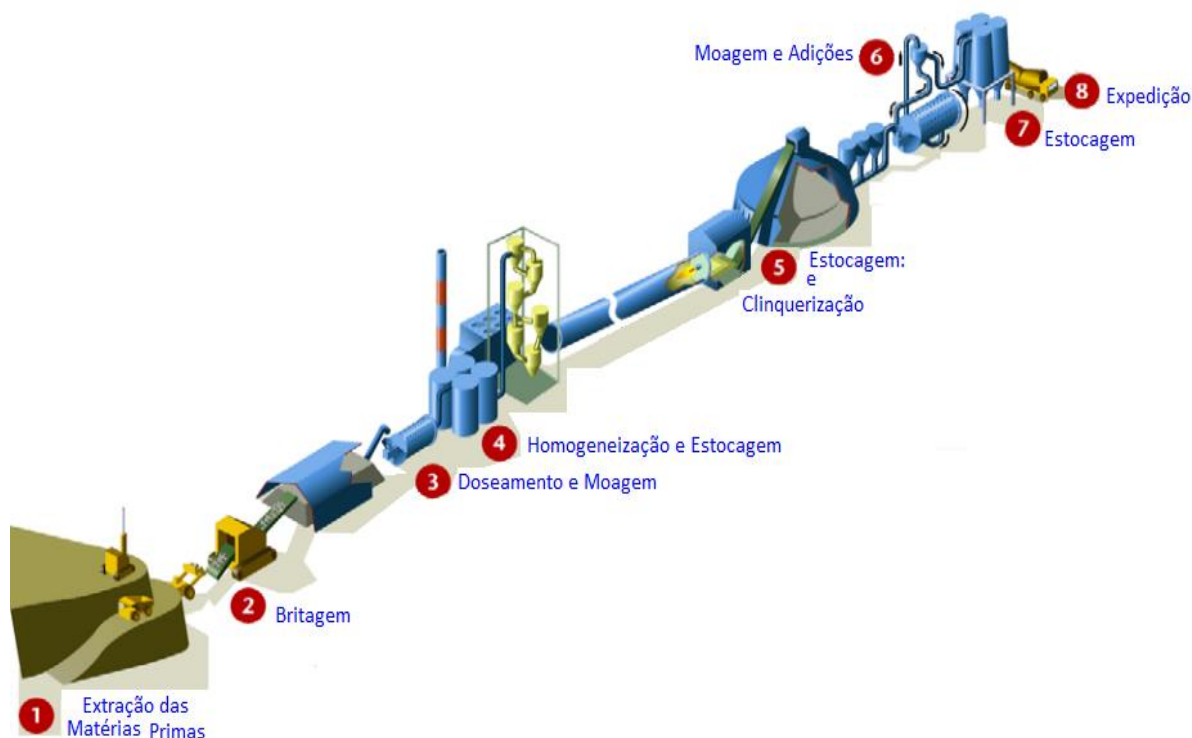
### 4.1. Componentes da pasta cimentícia

Os principais componentes das pastas de cimento são a água, cimento Portland e eventualmente adições minerais e aditivos químicos. Esses componentes serão detalhados nas seções a seguir.

#### 4.1.1. Cimento Portland

Segundo Mehta e Monteiro (2013) o cimento Portland é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer, constituído basicamente por silicatos de cálcio hidráulicos, usualmente com uma ou mais formas de sulfato de cálcio como produto de adição. O clínquer são nódulos de 5 a 25 mm de diâmetro, resultantes da calcinação a aproximadamente 1450°C de uma mistura de calcário e argila e eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera (BATTAGIN, 2011). A proporção adequada de materiais, ou seja, calcário, argila e corretivos, conforme Lyra (2010), é definida de acordo com a composição química das matérias primas através de módulos que relacionam os óxidos dos quatro constituintes principais denominados: Módulo de Sílica (MS) e Módulo de Alumina (MA). O MS controla a proporção das fases de silicato no clínquer. Aumentando este fator, diminui a proporção de líquido, dificultando a formação do clínquer. O MA determina a razão entre as fases aluminato e ferrita no clínquer, definindo a quantidade de líquido formado nas faixas mais baixas do processo de clinquerização. Dessa forma, se o processo de produção do clínquer for devidamente monitorado, considerando-se as etapas de britagem, moagem e mistura da matéria-prima, a formação dos compostos do cimento Portland será facilitada. O processo de fabricação do cimento pode ser visualizado na figura 4.1.

Figura 4.1 – Etapas do processo de fabricação do cimento



Fonte: Adaptado de WERLING, 2015

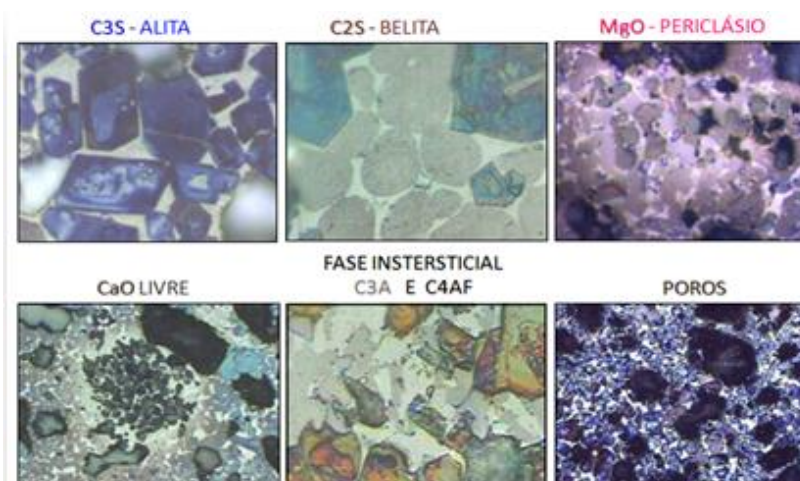
O estágio final da fabricação do cimento Portland é a moagem do clínquer em moinhos de bolas, com partículas entre 10 e 15  $\mu\text{m}$  e adição de aproximadamente 5% de gipsita ou sulfato de cálcio, com a finalidade de controlar a pega do cimento. A finura e a distribuição granulométrica do cimento são fatores preponderantes no seu comportamento reológico e desempenho mecânico, uma vez que pode influenciar seu processo de hidratação. Segundo Neville (2015) a área total superficial do cimento representa o material disponível para hidratação, determinando assim a velocidade de hidratação e evolução rápida da resistência, que leva à um maior desprendimento de calor de hidratação. Ainda conforme Neville (2015) é necessário considerar o custo da moagem do clínquer até uma finura maior, além de algumas desvantagens que a maior finura do cimento pode ocasionar, como, uma maior deterioração quando exposto ao ar ou uma reação mais enérgica com agregados álcali-reativos quando utilizado em concretos.

#### 4.1.1.1. Composição do cimento

De acordo com Battagin (2011) os principais constituintes do cimento Portland são o clínquer Portland, o sulfato de cálcio (gesso) e usualmente adições minerais. O clínquer Portland é composto por fases distintas. O silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_4$ ) comumente chamado alita é o principal constituinte do clínquer, correspondendo entre 40% a 70%, em massa da composição e também responsável pela resistência mecânica e endurecimento do cimento nas primeiras idades. Os cristais de alita possuem forma prismática hexagonal, como mostrado na figura 4.2. A belita ou silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) representa entre 10% a 20% do clínquer e desempenha papel importante na resistência mecânica do cimento em idades mais avançadas, pois apresenta taxa de hidratação mais lenta. Eles possuem cristais com formas arredondadas (Figura 4.2). A fase intersticial, composta por aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, preenche os espaços entre os cristais de alita e belita. Ela representa de 15% a 20% do clínquer. O aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) é responsável pela pega do cimento e o ferroaluminato tetracálcico ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) é responsável pela resistência química do cimento. A cal livre ( $\text{CaO}$ ) é formada pela descarbonatação do  $\text{CaCO}_3$  e é considerado indesejável no clínquer em teores maiores que 2%, pois, pode levar a expansão da pasta de cimento durante a hidratação. Ele serve também como parâmetro de controle das condições de fabricação do clínquer (BATTAGIN, 2011). O óxido de magnésio presente no cimento é derivado principalmente de calcários magnesianos usados como matéria prima para a produção do clínquer. Os sulfatos alcalinos ocorrem em clínqueres, cujas matérias-primas são ricas em elementos alcalinos (K e Na) e sulfatos (BATTAGIN, 2011). As morfologias das principais fases do cimento estão presentes na figura 4.2.

O sulfato de cálcio (gesso), adicionado ao cimento Portland, atua como retardador da pega da pasta de cimento, durante as reações de hidratação, reagindo com o aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ). A quantidade de gesso adicionado, entre 2% a 5% depende do teor e da reatividade do  $\text{C}_3\text{A}$ , da presença de álcalis e da finura do cimento (BATTAGIN, 2011). A reação resulta na formação do sulfoaluminato de cálcio na forma cristalina, impedindo que o  $\text{C}_3\text{A}$  forme um gel rígido. Com isso se retarda o início da pega, pois é a alta velocidade de hidratação do aluminato tricálcico, um dos fatores principais da pega prematura dos materiais cimentícios. A tabela 4.1 resume os principais compostos constituintes do cimento Portland.

Figura 4.2 – Fotomicrografia das principais fases do cimento Portland



Fonte: Adaptado de WERLING, 2015

Tabela 4.1 - Principais compostos constituintes do cimento Portland: teores mássicos e propriedades

(Adaptado de AL-NESHAWY, 2016)

Composto	Formula	Abreviação	% em peso	Propriedades
Alita ou silicato tricálcico	$\text{Ca}_3\text{SiO}_4$	$\text{C}_3\text{S}$	40-70%	$\text{C}_3\text{S}$ endurece rapidamente e é em grande parte responsável pela resistência inicial. Uma maior porcentagem de composto $\text{C}_3\text{S}$ produzirá um maior calor de hidratação e dará como resultado um ganho de resistência mais rápido.
Belita ou silicato dicálcico	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\text{C}_2\text{S}$	10-20%	$\text{C}_2\text{S}$ hidrata e endurece lentamente. Responsável pelo ganho de resistência a longo prazo
Aluminato tricálcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{C}_3\text{A}$		$\text{C}_3\text{A}$ é o primeiro composto a hidratar e liberta muito calor durante os estágios iniciais da hidratação, mas tem pouca contribuição na resistência.
Ferroaluminato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_4\text{AF}$	15-20%	Auxilia na fabricação do cimento Portland, permitindo baixar a temperatura de clinquerização. Contribui pouco para a resistência mesmo que ele se hidrata muito rapidamente. Também responsável pela cor cinza do Cimento Portland Comum.
Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CSH}_2$	2-5%	A adição de gesso diminui a taxa de hidratação do $\text{C}_3\text{A}$ .

As adições minerais usualmente adicionadas ao cimento são materiais pozolânicos e escórias que, segundo Battagin (2011) quando adicionadas ao cimento combinam-se e/ou são ativadas pelo hidróxido de cálcio liberado nas reações de hidratação do clínquer, originando compostos com propriedades ligantes. A ação da pozolana pode ser entendida como consequência de dois fenômenos. De início, a pozolana exerce uma ação física provocando a impermeabilização dos capilares do gel rígido formado pelos produtos de hidratação do cimento. Ao longo do tempo desenvolve-se um efeito químico, com a formação do silicato hidratado, o que produz um novo efeito impermeabilizante, pois ele se dá dentro dos poros do gel formado inicialmente pela hidratação do cimento (FUSCO, 2008).

#### 4.1.1.2. Tipos de cimento

Conforme Battagin (2011) o Brasil dispõe de oito tipos básicos normalizados de cimento Portland. A norma atualmente vigente é a NBR 16697:2018 que unifica as oito normas anteriores relacionadas ao material. São os tipos de cimento:

- *Cimento Portland Comum (CPI)*

CPI – Cimento Portland Comum – não possui nenhuma adição com exceção do gesso. É utilizado geralmente em obras em que não há exposição a ambientes nocivos.

CPI-S – Cimento Portland Comum com Adição – possui as mesmas características do CPI mas com adição de no máximo 5% de material pozolânico assegurando menor permeabilidade ao cimento.

- *Cimento Portland Composto (CPII)*

CPII-E – Cimento Portland Composto com Escória – constituído de 94% a 66% de clínquer e gesso e de 6% a 34% de escória de alto forno. Recomendado quando há necessidade de baixo calor de hidratação ou para estruturas que possam ser atacadas por sulfatos.

CPII-Z – Cimento Portland Composto com Pozolana – contém cerca de 6% a 14% de material pozolânico, proporciona maior impermeabilidade às estruturas. Recomendado para obras marítimas, industriais e subterrâneas.

CPII-F – Cimento Portland Composto com Fíler – constituído de 90% a 94% de clínquer e gesso e de 6% a 10% de fíler. Utilizado para preparo de argamassas, estruturas de concreto armado, pavimentos de concreto, etc.

- *Cimento Portland de Alto-Forno (CPIII)*

Contém adição de 35% a 70% de escória em sua composição. Isso garante maior impermeabilidade, durabilidade, além de baixo calor de hidratação.

- *Cimento Portland Pozolânico (CPIV)*

Contém de 15% a 50% de material pozolânico. É recomendado para grandes volumes de concreto devido ao baixo calor de hidratação.

- *Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI)*

Não contém adições em sua composição. Possui a particularidade de atingir altas resistências nos primeiros dias de aplicação. Esta propriedade é conseguida pela utilização de uma dosagem diferenciada de calcário e argila na produção do clínquer, assim como pela moagem mais fina do cimento, de forma que, ao reagir com a água, adquira elevadas resistências com maior velocidade. Recomendado em obras onde se torna necessária uma alta resistência inicial para desforma rápida das peças.

- *Cimento Portland Resistente a Sulfatos (RS)*

Recomendado quando o concreto está em contato com meios agressivos sulfatados, como por exemplo, redes de esgoto.

- *Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (BC)*

Tem a função de retardar o desprendimento de calor em peças de grande volume de concreto, evitando assim o aparecimento de fissuras.

- *Cimento Portland Branco (CPB)*

Pode ser estrutural, utilizado para fins arquitetônicos e não estrutural, indicado para rejuntamento cerâmico.

A tabela 4.2 mostra os principais tipos de cimento, suas nomenclaturas, classes de resistência (medido aos 28 dias, em MPa) e conteúdo de constituintes especificados em normas.

Tabela 4.2 – Tipos de cimento Portland normalizados no Brasil: resistências aos 28 dias e composições

(Adaptado da NBR 16697:2018)

Nome Técnico do Cimento Portland	Sigla	Classes de resistência (MPa)	Conteúdo dos componentes (%)				
			Clínquer + gesso	Escória	Pozolana	Fíler calcário	
Cimento Portland Comum	CPI		95-100		0-5		
	CPI-S		90-94	0	0	6-10	
Composto com escória granulada de alto-forno	CPII-E		51-94	6-34	0	0-15	
Composto com material pozolânico	CPII-Z	25, 32, 40	71-94	0	6-14	0-15	
Composto com material carbonático	CPII-F		75-89	0	0	11-25	
Alto-Forno	CPIII		25-65	35-75	0	0-10	
Pozolânico	CPIV		45-85	0	15-50	0-10	
Alta Resistência Inicial	CPV	ARI	90-100	0	0	0-10	
Cimento Portland branco	Estrutural Não estrutural	CPB	25, 32, 40	75-100	-	-	0-25
			-	50-74	-	-	26-50

#### 4.1.2. Hidratação do cimento Portland

##### 4.1.2.1. Generalidades

O cimento Portland obtém propriedade aglomerante quando em contato com a água. Segundo Cincotto (2011) a interação do cimento com a água é chamada reação de hidratação levando à formação de produtos hidratados, que possuem características de pega e endurecimento, a partir dos respectivos constituintes anidros. Conforme Taylor (1997) as reações de hidratação são mais complexas do que a simples transformação de partículas anidras em hidratadas, ou seja, a reação de hidratação do cimento Portland é composta de diversas reações, que é geralmente explicada por equações simplificadas e generalizadas.

A hidratação do cimento Portland ocorre por dois mecanismos, o primeiro é a hidratação por dissolução-precipitação, onde ocorre a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, formação de hidratos e posterior precipitação devido à supersaturação da solução (MEHTA E MONTEIRO, 2013). Ainda segundo Mehta (2013), em estágios posteriores, quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita, as reações ocorrem na superfície dos componentes do cimento anidro

sem entrarem em solução, ou seja, a hidratação da partícula residual de cimento pode ocorrer por reações no estado sólido, sendo denominado mecanismo topoquímico.

#### 4.1.2.2. Hidratação das fases do clínquer

O cimento Portland é um composto heterogêneo com várias fases distintas que, durante o processo de hidratação, não reagem à mesma velocidade. Segundo Mehta e Monteiro (2013), os aluminatos hidratam-se mais rapidamente que os silicatos. De fato, o enrijecimento (perda de consistência) e a pega (solidificação) são determinados pela reação dos aluminatos. Os silicatos por sua vez, têm papel fundamental nas características de endurecimento do cimento, ou seja, na taxa de desenvolvimento da resistência. Quarcioni e Cincotto (2008) enfatiza que o desenvolvimento de resistência mecânica de uma pasta de cimento decorre dos processos de hidratação dos silicatos tricálcico ( $C_3S$ ) e dicálcico ( $C_2S$ ). Neville (2015) salienta que os principais produtos de hidratação podem ser classificados em silicatos hidratados e aluminato tricálcico. Além disso, a hidratação dos silicatos resultam na formação de hidróxido de cálcio ou portlandita ( $Ca(OH)_2$ ) que cristaliza no meio após saturação da água de mistura e início da formação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), que libera calor.

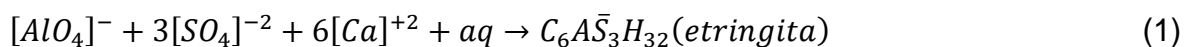
Sob a ótica da durabilidade do material cimentício endurecido, a presença de portlandita (hidróxido de cálcio) é nociva a este tipo de material, principalmente quando em contato com águas ácidas e sulfáticas. Diversas especificações recomendam o uso de pozolanas para reduzir o excesso de hidróxido de cálcio da pasta de cimento hidratada, como elucidado por Mehta e Monteiro (2013).

- Hidratação dos aluminatos

A reação do aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) com a água é instantânea e intensa formando rapidamente hidratos cristalinos que causa enrijecimento imediato da pasta com intensa liberação de calor. Para evitar tal processo é necessário adicionar gesso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) ao clínquer. O gesso reage com o aluminato tricálcico formando sulfoaluminato insolúvel ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ ) e também



aluminato de cálcio hidratado. As reações químicas mais importantes podem ser expressas da seguinte forma (MEHTA E MONTEIRO, 2013):



Como mostrado na equação (1) a etringita é o primeiro hidrato a se formar devido à elevada relação sulfato/aluminato na fase aquosa durante a primeira hora de hidratação. Após o sulfato da solução ter sido consumido e a concentração de aluminato se elevar novamente devido à renovação da hidratação do C<sub>3</sub>A e do C<sub>4</sub>AF, a etringita torna-se estável e é aos poucos convertida em monossulfato que contém mais de 5% de C<sub>3</sub>A (MEHTA E MONTEIRO, 2013):



- Hidratação dos silicatos

A hidratação dos silicatos (C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S) produzem um grupo de silicatos hidratados estruturalmente semelhantes, mas que possuem relação cálcio/sílica e teor de água combinada distintos. Esses hidratos são pouco cristalinos e forma um sólido poroso que denota características de um gel rígido. As principais equações químicas envolvidas são (MEHTA E MONTEIRO, 2013):



É possível, a partir de cálculos estequiométricos, mostrar que a hidratação do C<sub>3</sub>S produz uma maior quantidade de hidróxido de cálcio que a hidratação do C<sub>2</sub>S. Da mesma forma a quantidade de silicato hidratado produzida é diferente quando considerado o processo de hidratação dos silicatos. O C<sub>3</sub>S produz uma quantidade menor de C-S-H (silicato hidratado) do que o C<sub>2</sub>S, confirmando que a resistência final de um cimento Portland com alto teor de C<sub>3</sub>S é menor que a de um cimento com alto teor de C<sub>2</sub>S. Sob a ótica da durabilidade, cimentos com uma proporção maior de C<sub>2</sub>S são mais duráveis que outros contendo uma quantidade maior de C<sub>3</sub>S. Conforme Mehta e Monteiro (2013) ao considerar a velocidade de hidratação, nota-

se que o  $C_3S$  hidrata a uma velocidade maior que o  $C_2S$ , tendo em conta a instabilidade estrutural e calor de hidratação. Na presença de gesso, o  $C_3S$  começa a hidratar uma hora após a adição de água ao cimento, contribuindo principalmente, para o tempo final de pega e a resistência inicial da pasta de cimento. A evolução um tanto rápida da hidratação do  $C_3S$  é um fator importante na composição dos cimentos Portland de alta resistência inicial (MEHTA E MONTEIRO, 2013).

#### 4.1.2.3. Processos de pega e endurecimento

Enrijecimento, consoante Mehta e Monteiro (2013) é a perda de consistência da pasta plástica de cimento. Sendo a água livre da pasta de cimento responsável pela plasticidade, sua perda gradual, devido às reações iniciais de hidratação e a evaporação, causam o enrijecimento da pasta e por fim, a pega e o endurecimento. A pega, a solidificação da pasta plástica de cimento. O começo da solidificação, denominado início de pega, marca o ponto no tempo em que a pasta se torna não trabalhável. O tempo necessário para total solidificação da pasta é chamado fim de pega. Esses parâmetros podem ser determinados pelo aparelho de Vicat, que mede a resistência de uma pasta de cimento de consistência padrão à penetração de uma agulha sob uma carga de 300 g.

Mehta e Monteiro (2013) alega que uma pasta de cimento fresca possui pouca ou nenhuma resistência dado que ela corresponde o início da hidratação do  $C_3S$ . A reação dos compostos continua por várias semanas. O processo de preenchimento gradativo dos espaços vazios na pasta com os hidratos resulta na redução da porosidade e da permeabilidade e, conseqüentemente, aumento na resistência. Este fenômeno é denominado endurecimento.

Diversos aspectos podem influenciar o tempo de pega da pasta de cimento conforme menciona Mehta e Monteiro (2013) e Neville (2015). Fatores como baixas temperaturas, impurezas orgânicas e aditivo superplastificante tendem a aumentar o tempo de pega. Em contrapartida, a finura elevada do cimento, altas temperaturas e baixa razão água/cimento reduzem o tempo de pega.

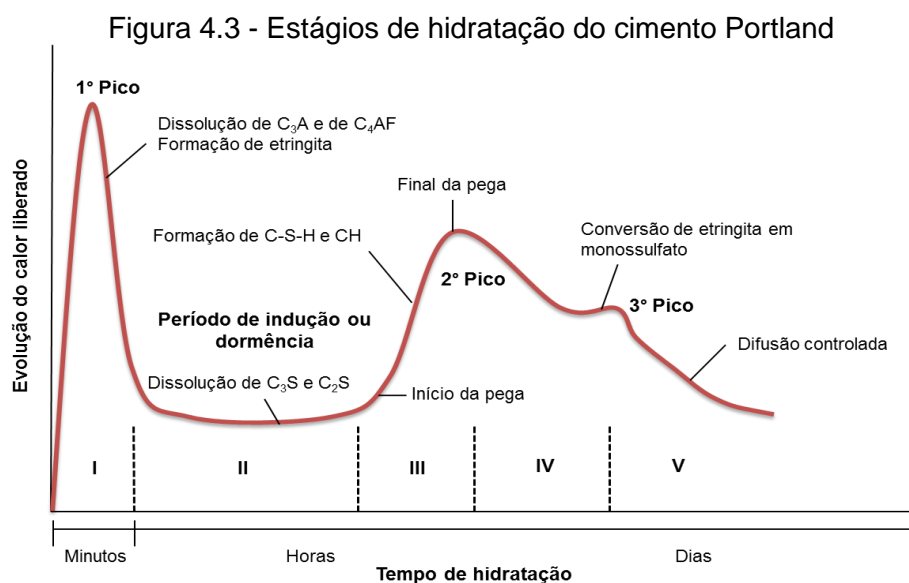
#### 4.1.2.4. Estágios de hidratação do cimento Portland

Quando um cimento é hidratado, conforme Mehta e Monteiro (2013), os compostos anidros reagem com a água para alcançar estados estáveis de baixa energia, liberando uma grande quantidade de energia na forma de calor. De acordo com Neville (2015) a velocidade de desprendimento do calor é uma indicação da velocidade da reação. Senff (2009) afirma que a quantidade e taxa de liberação de calor devido à hidratação das fases individuais do cimento podem ser usadas como indicativos da sua reatividade. A figura 4.3 mostra a taxa de liberação do calor em função da idade de hidratação do cimento.

Conforme mostrado na figura 4.3, os estágios de hidratação do cimento Portland são os seguintes:

- Estágio I – Mistura ou pré-indução

Tem duração entre 0 e 15 minutos e condiz com a hidratação inicial na superfície das partículas, envolvendo principalmente o  $C_3A$ , onde ocorre uma rápida evolução de calor durante poucos minutos. A dissolução das fases  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ , e  $C_4AF$  e da gipsita libera íons ( $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $OH^-$ ) que reagindo com os aluminatos formam dois hidratos de reação rápida: C-S-H (silicato de cálcio hidratado) e a etringita (AFt-sulfoaluminato de cálcio), de acordo com as reações (4) e (5) (NEVILLE, 2015; METHA E MONTEIRO, 2013; TAYLOR, 1997; SENFF, 2009).



Fonte: Adaptado de DOMONE, 2004.

A formação desses cristais cria um obstáculo dificultando a difusão de íons dentro e fora da região de interface, o que reduz depois a taxa das várias reações. (JOLICOEUR E SIMARD, 1998 *apud* SENFF, 2009). Ao final desse estágio há uma camada de hidratos sobre os grãos de cimento e o sistema entra em um período de “dormência” (RAMACHANDRAM, 1995)

- Estágio II – Período de indução ou dormência

Esse período possui velocidade de reação bem pequena e dura entre 15 minutos e 4 horas. É o período em que a pasta permanece trabalhável, devido à estrutura em rede que é criada a partir das ligações entre as partículas. Essa estrutura é resultante de forças atrativas entre partículas, formando aglomerações de grãos de cimento que ainda não reagiram (SENFF, 2009). Nesta fase ocorrerá aumento do pH à medida que a concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta na solução.

Quando a camada superficial semipermeável formada no estágio II é destruída pelo crescimento dos cristais de hidróxido de cálcio ou torna-se mais permeável devido à pressão osmótica, ocorre o fim do período de indução (NEVILLE, 2015; TAYLOR, 1997).

- Estágio III – Pega do cimento

Tem duração entre 4 e 8 horas. Nesse estágio a velocidade de hidratação aumenta e lentamente os produtos de hidratação dos grãos individuais entram em contato entre si ocorrendo assim a pega (NEVILLE, 2015). Segundo Mehta e Monteiro (2013), o início da pega marca o ponto no tempo em que a pasta se torna não trabalhável. É o começo da solidificação do material.

- Estágio IV – Endurecimento

Nesse estágio, que dura entre 8 e 24 horas, todo sulfato de cálcio (gipsita) foi consumido resultando em uma menor quantidade de  $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}$  (sulfato de cálcio hidratado) para reagir com aluminatos. Isso torna a etringita formada instável, transformando-se em uma fonte de sulfato para formar o monossulfoaluminato com o alumínio restante.

- Estágio V – Redução da velocidade

Nesse estágio as reações são controladas por difusão. Os grãos de cimento estão cobertos por uma camada espessa de hidratos, dificultando a chegada das moléculas de água às partes não hidratadas das partículas de cimento. Dura entre 1 e 28 dias.

Para Neville (2015) a hidratação do cimento pode ser influenciada por diversos fatores especialmente pela natureza e finura do cimento, temperatura, presença de aditivos e adições minerais. A finura do cimento interfere na velocidade da hidratação, uma vez que a hidratação se inicia na superfície das partículas e depende da área total superficial do cimento. Consequentemente uma maior velocidade de hidratação ocasiona maior desprendimento de calor.

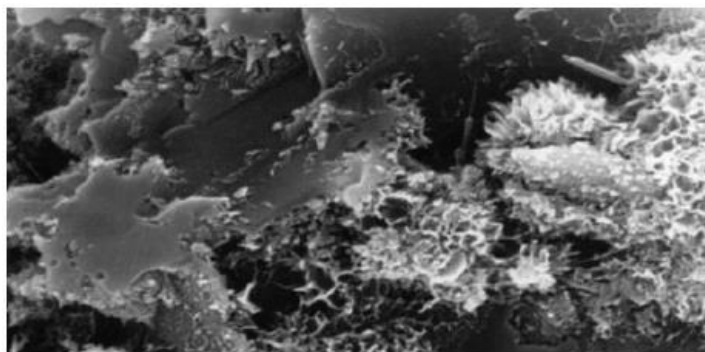
#### 4.1.2.5. Produtos da hidratação do cimento Portland

Os principais produtos da hidratação do cimento são (MEHTA E MONTEIRO, 2013; NEVILLE, 2015):

- Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)

Constitui de 50% a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland completamente hidratada e é a mais importante na determinação das propriedades da pasta, principalmente a resistência mecânica. A morfologia do C-S-H varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino, figura 4.4 e possui elevada área específica. A resistência do material é principalmente referida à força de Van der Waals.

Figura 4.4 – Estrutura cristalina dos silicatos hidratados – C-S-H

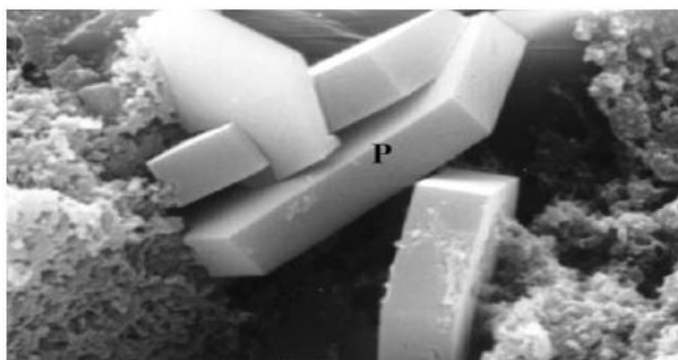


Fonte: AÏTCIN; FLATT, 2016

- Hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ )

Também conhecido como Portlandita, constitui de 20% a 25% do volume de sólidos na pasta hidratada. Tende a formar cristais grandes sob a forma de prismas hexagonais distintos (figura 4.5). Comparado ao C-S-H, o potencial de contribuição da portlandita para a resistência devido à força de Van der Waals é limitada devido à uma área específica consideravelmente menor. Ademais, o excesso de portlandita no cimento hidratado tem efeito prejudicial sobre a resistência química a ambientes agressivos, por possuir solubilidade maior que o C-S-H.

Figura 4.5 – Estrutura cristalina do hidróxido de cálcio –  $\text{Ca(OH)}_2$



Fonte: AÏTCIN; FLATT, 2016

- Sulfoaluminatos de cálcio

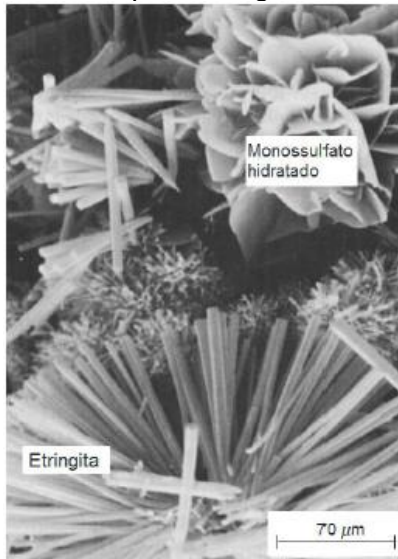
Ocupam de 15% a 20% do volume de sólidos na pasta endurecida e desempenham um papel menor nas relações estrutura-propriedade. Em pastas de cimento comum a etringita transforma-se eventualmente em monossulfato hidratado

que cristaliza em placas hexagonais. A presença de monossulfato hidratado em compósitos cimentícios torna o material vulnerável ao ataque por sulfato.

- Grãos de clínquer não hidratado

Dependendo da distribuição do tamanho das partículas de cimento anidro e do grau de hidratação, alguns grãos de clínquer não hidratado podem ser encontrados na microestrutura da pasta de cimento hidratado, mesmo após longo período de hidratação. Com a evolução da hidratação, primeiro são dissolvidas as partículas menores e as partículas maiores tornam-se menores. Em virtude do espaço limitado entre as partículas, os produtos de hidratação tendem a cristalizar-se muito próximo das partículas do clínquer em hidratação. Em idades posteriores, devido à falta de espaço disponível, a hidratação in loco de partículas do clínquer resulta na formação de um produto de hidratação muito denso, cuja morfologia assemelha-se à de uma partícula do clínquer original.

Figura 4.6 – Estrutura cristalina dos produtos gerados na hidratação dos aluminatos



Fonte: MEHTA E MONTEIRO, 2013

#### 4.1.3. Água

A água é um dos principais componentes dos materiais cimentícios, pois é responsável por transformações importantes como hidratação do cimento, reologia da pasta fresca, mecanismos de transportes, entre outros fenômenos. Segundo Isaia

(2011) como água de amassamento devem ser consideradas todas as suas formas de inclusão: água diretamente adicionada sob a forma líquida, sob a forma de gelo, adicionada à fração líquida dos aditivos químicos, água aderida aos agregados (grauído e miúdo). Conforme Fusco (2008), a água destinada ao amassamento de pastas cimentícias deve ser isenta de teores prejudiciais de substâncias estranhas. Neville (2015) ressalta que, embora seja aceitável a utilização de água potável para amassamento, existem algumas exceções, por exemplo, água potável salobra que possui teor excessivo de cloretos e águas minerais que contém teores indesejáveis de carbonatos. De acordo com a NBR 15900:09 a água de abastecimento público é considerada adequada para amassamento, não sendo necessário ensaios para garantia de qualidade.

A água pode estar presente inclusive na pasta endurecida. Para Mehta e Monteiro (2013) esta água é classificada em função do grau de dificuldade com que pode ser removida, em: água capilar, água adsorvida, água interlamelar e água quimicamente combinada.

- Água capilar: presente nos vazios maiores do que 50 Å. É o volume de água que está livre da influência das forças de atração exercidas pela superfície sólida. Sua remoção não causa variação de volume do sistema.
- Água adsorvida: está próxima à superfície do sólido. É responsável pela retração da pasta de cimento.
- Água interlamelar: água associada à estrutura do C-S-H. É perdida somente por secagem.
- Água quimicamente combinada: é a água que é parte integrante da estrutura de vários produtos hidratados do cimento. É liberada quando os produtos hidratados são decompostos por aquecimento.

#### 4.1.3.1. Fator água/cimento

O fator água/cimento é a quantidade de água necessária para completa hidratação cimento e também para se obter uma trabalhabilidade adequada. Assim, conforme Dantas (2013), as pastas de cimento ideais devem conter água suficiente para alcançar resistência máxima no estado endurecido e trabalhabilidade suficiente para permitir seu lançamento. Ainda segundo o mesmo autor qualquer quantidade



de água adicional utilizada para aumentar a trabalhabilidade da pasta, pode causar porosidade da pasta endurecida e redução da resistência mecânica. Neville (2015) lembra que o fator água/cimento determina a porosidade da pasta de cimento endurecida em qualquer estágio da hidratação.

#### 4.1.4. Aditivos químicos dispersantes

A norma brasileira ABNT NBR 11768:2011 define aditivos químicos como produtos que, adicionados em pequena quantidade a concretos de cimento Portland, modificam algumas de suas propriedades, no sentido de melhor adequá-las a determinadas condições, ou, como aqueles que possibilitam a redução mínima de 12% em peso da água de mistura na produção de concretos. Neville (2015) esclarece que os aditivos devem ser adicionados à mistura de concreto em teores não superiores a 5% em relação à massa de cimento durante a mistura antes do lançamento do concreto e, se tratando de superplastificantes, é necessário considerar o teor de sólidos do aditivo.

Ainda conforme Neville (2015), os aditivos devem ser misturados à água de amassamento, geralmente durante a parte final da descarga de água, obedecendo procedimentos especiais para sua incorporação à mistura. A eficiência do aditivo pode variar, dependendo da dosagem e constituintes da mistura e também das propriedades do cimento. Os aditivos hoje são largamente utilizados em misturas cimentícias em virtude das inúmeras vantagens que podem propiciar, permitindo a produção de materiais cimentícios para uma grande variedade de aplicações (HARTMANN et al, 2011).

##### 4.1.4.1. Interação de cargas superficiais

Normalmente em materiais com dimensões menores que 100  $\mu\text{m}$  as forças de superfície possuem predomínio em relação às forças mássicas. Isso se deve à elevada área superficial específica que controla a forma de interação das partículas. Dessa forma se as cargas atrativas forem superiores à repulsivas, a aglomeração poderá ocorrer naturalmente (AÏTCIN, 2002).

As principais forças superficiais presentes entre partículas são: as forças de Van der Waals, as forças eletrostáticas e outras, de menor intensidade como,

capilaridade, solvatação e adsorção de água. As forças de Van der Waals são consequências das interações entre os dipolos elétricos situado na superfície das partículas. De acordo com Cyr (1999) as forças eletrostáticas surgem em decorrência do desequilíbrio das cargas elétricas na superfície das partículas em função das ligações insaturadas existentes na estrutura que, em suspensão aquosa, podem atrair outras partículas ou íons de sinais opostos, ou repelirem as de mesmo sinal. O surgimento de cargas elétricas na superfície das partículas gera um potencial elétrico, levando à atração de uma grande quantidade de íons de carga contrárias (contra-íons) presentes na solução ao redor.

#### 4.1.4.2. Dispersão de partículas

As partículas de cimento têm inclinação à aglomeração quando em contato com a água devido às forças superficiais. Essa estrutura aglomerada causa retenção de água de mistura levando à formação de canais entre as partículas que detém parte da água destinada à hidratação e diluição da mistura. Além disso os aglomerados podem interferir na reologia e microestrutura do material. Para evitar tal adversidade é necessário eliminar os aglomerados procurando sempre obter suspensões dispersas estáveis, obtendo assim misturas menos viscosa e com maiores concentrações de sólidos (CASTRO E PANDOLFELLI, 2009).

O princípio para obtenção de uma suspensão dispersa é função das forças superficiais entre as partículas, uma vez que, se as forças repulsivas excederem as forças atrativas, haverá dispersão da suspensão. Caso isso não ocorra, torna-se necessário o uso de dispersantes para promover a desaglomeração das partículas. A dispersão estável das partículas desaglomeradas pode ser obtido a partir de três mecanismos que geram forças repulsivas entre partículas: efeito eletrostático, efeito estérico e efeito eletroestérico (LYRA, 2010).

A estabilização pelo efeito eletrostático decorre da formação de uma dupla camada elétrica em torno da partícula, quando em solvente polar. O controle da estabilização é devido ao potencial de superfície das partículas e pela espessura da dupla camada formada pelos contra-íons (LYRA, 2010).

A estabilização por efeito estérico é obtida pela adsorção na superfície das partículas de um polímero neutro com cadeia molecular longa que cria uma barreira

física impedindo que as partículas cheguem à distância de atuação das forças de Van der Waals (LYRA, 2010). Este polímero deve ter afinidade com a partícula e também com o solvente para ser adsorvido sobre toda a superfície.

O efeito eletroestérico dá-se pela combinação dos mecanismos eletrostático e estérico. A estabilização da suspensão é atingida pela adsorção de moléculas com grupos ionizáveis (fosfatos, sulfatos) ou moléculas poliméricas (polieletrólitos) à superfície das partículas. Os grupos ionizáveis se dissociam na solução e se somam à barreira física, ocasionando o aumento do potencial de repulsão.

Dessa forma, torna-se indispensável a utilização de dispersantes para promover a desaglomeração das partículas de cimento Portland. Segundo Castro e Pandolfelli (2009), a dispersão dessas partículas, utilizando aditivos superplastificante, evita sua ligação prematura, minimizando a quantidade de água necessária para adequada trabalhabilidade da mistura, tornando-as trabalháveis pelo intervalo de tempo necessário à sua aplicação. Ainda segundo esses autores a ação dispersante do aditivo possibilita que uma maior área superficial do cimento entre em contato com a água da mistura. Isso permite um aumento da taxa de hidratação e como resultado aumento da resistência inicial do material, além de uma matriz mais densa e menos permeável, resultando em melhor desempenho mecânico.

#### 4.1.4.3. Aditivos superplastificantes

Os aditivos superplastificantes são polímeros orgânicos solúveis em água, obtidos sinteticamente por meio de polimerização ou como subprodutos industriais. São compostos que possuem moléculas longas e massa molecular elevada, que podem ser ajustadas para criação de polímeros com diferentes características e desempenho. Grande parte dos superplastificantes são polieletrólitos, que possuem a capacidade de se adsorverem na interface sólido-líquido e impor forças de repulsão reduzindo ou eliminando a adesão entre as partículas (CASTRO E PANDOLFELLI, 2009). Dessa forma, segundo Lyra (2010), partículas de cimento com cargas opostas, que tendem a atrair-se, podem se repelir resultando numa hidratação mais rápida ou mais lenta do cimento e alterando os tempos de pega inicial e final.

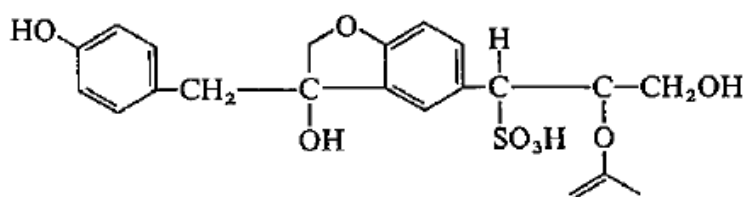
Hartmann et al. (2011) ressalta as principais finalidades de um aditivo superplastificante:

- Reduzir o consumo de água para uma mesma consistência resultando em aumento de resistência e durabilidade do concreto;
- Aumentar a fluidez da massa sem alterar o consumo de água;
- Reduzir a quantidade de cimento do concreto, mantendo a consistência e a resistência à compressão, reduzindo custo, retração e tensões térmicas.

Os aditivos superplastificantes podem ser divididos em três tipos, a saber: os condensados de lignosulfonados modificados ou aditivos de primeira geração; os condensados sulfonados de melanina-formaldeído, condensados sulfonados de naftaleno-formaldeídos e os poliacrilatos ou aditivos de segunda geração; e os éteres, base policarboxilato ou aditivos de terceira geração.

O superplastificante conhecido como aditivo de primeira geração possui lignosulfonados em sua composição. O lignosulfonado é um subproduto da indústria de celulose e contém uma mistura de produtos de lignina (20% a 30% em massa), produtos da decomposição da celulose, carboidratos e ácidos sulfurosos livres ou sulfatos (RIXON, MAILVAGANAM, 1999). O emprego desse aditivo permite a redução de 8% a 12% em massa da água de amassamento, podendo alcançar até 15% em massa, segundo alguns fabricantes. Possui como desvantagem principal o retardo da pega da mistura devido ao alto teor de açúcar (lignina) em sua composição. A figura 4.7 mostra um monômero deste elemento.

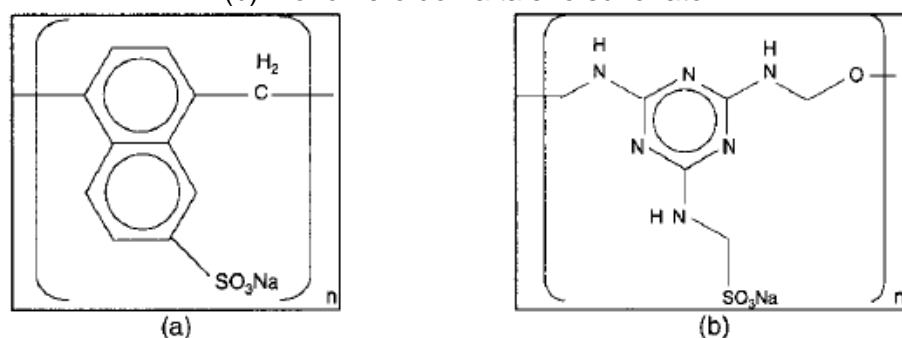
Figura 4.7 – Monômero de um lignosulfonato



Fonte: Adaptado de RIXON, MAILVAGANAM, 1999.

O aditivo de segunda geração é obtido por processos de sulfonação e polimerização e possui sais condensados de naftaleno sulfonato e melamina sulfonato em sua composição. A utilização desse aditivo possibilita a redução de até 25% em massa da quantidade de água da mistura. A figura 4.8 apresenta o monômero dos dois elementos.

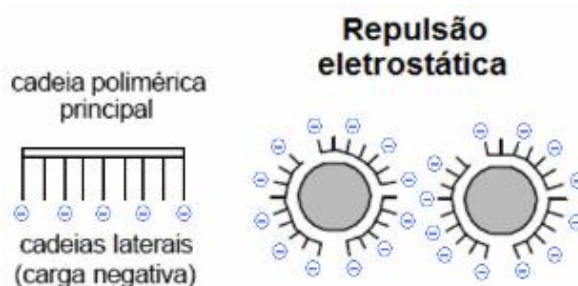
Figura 4.8 – Monômero de um aditivo de segunda geração: (a) Melanina sulfonato; (b) Monômero do naftaleno sulfonato



Fonte: RAMACHANDRAN, 1995

Seu princípio ativo é fundamentado na repulsão eletrostática. A dissociação do grupo sulfônico gera carga negativa sobre a superfície da partícula de cimento produzindo a repulsão mútua de partículas adjacentes, aumentando a dispersão. A repulsão eletrostática é obtida a partir dos grupos ( $\text{SO}_3^-$ ) carregados negativamente como mostrado na figura 4.9 (SENF, 2009; COLLEPARDI, 2005).

Figura 4.9 – Ilustração do mecanismo de repulsão eletrostática para a cadeia de naftaleno sulfonato



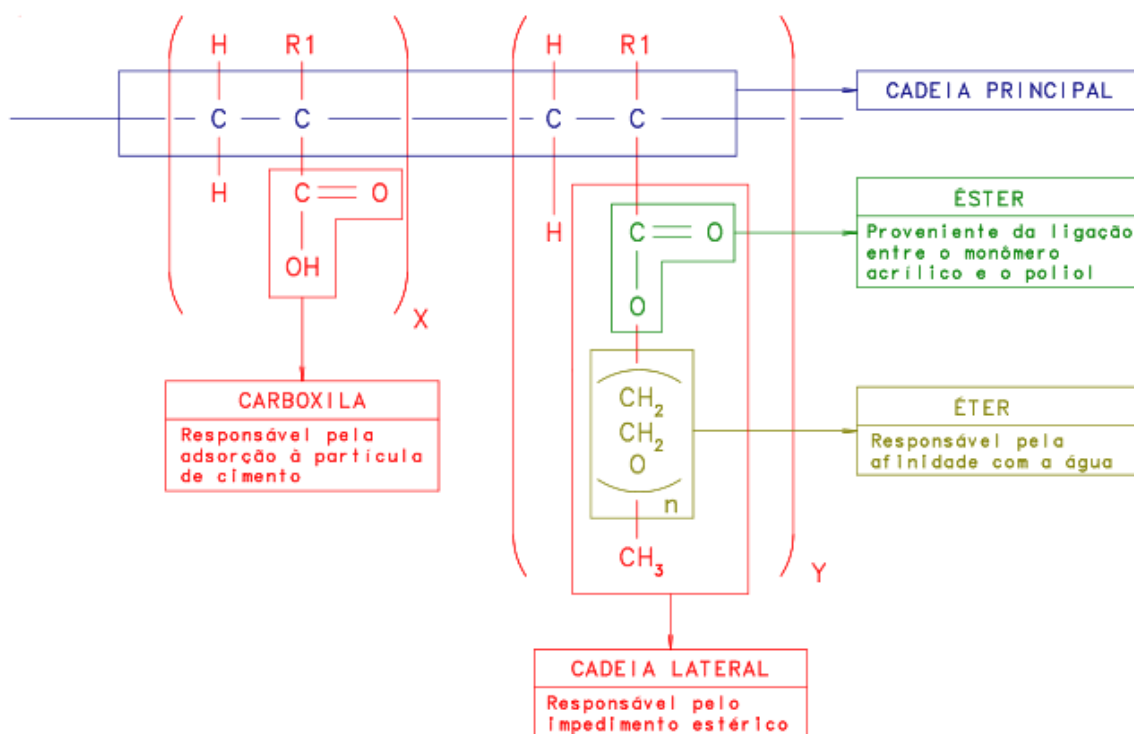
Fonte: Adaptado de COLLEPARDI, 2005.

Os policarboxilatos ou aditivos de terceira geração, também conhecidos como aditivos superplastificantes de alta eficiência ou hiperplastificantes, visto que permite uma redução de água de aproximadamente 40% em massa. São aditivos à base de policarboxilatos com moléculas de poliéteres (CASTRO E PANDOLFELLI, 2009). São formados por grupos carboxílicos e possuem cadeias laterais de diferentes comprimentos, sendo um parâmetro relevante para eficiência do aditivo. A dispersão das partículas de cimento e a estabilização da suspensão podem ser controladas através da mudança do comprimento dessas cadeias e pela mudança da cadeia central (YAMADA et al., 2000). A estrutura do policarboxilato é mostrado na figura 4.10.

O mecanismo de dispersão ocorre através da repulsão eletrostática, conforme Figura 4.11. Existem outros mecanismos que também contribui para a dispersão das partículas de cimento, tais como (CASTRO E PANDOLFELLI, 2009):

- Redução da tensão superficial da água;
- Filme lubrificante entre as partículas de cimento;
- Dispersão dos grãos de cimento, liberando a água aprisionada entre os aglomerados;
- Inibição da reação de hidratação na superfície das partículas de cimento, deixando mais água livre para fluidificar a mistura;
- Mudança na morfologia dos produtos de hidratação;
- Impedimento estérico induzido evitando o contato partícula-partícula.

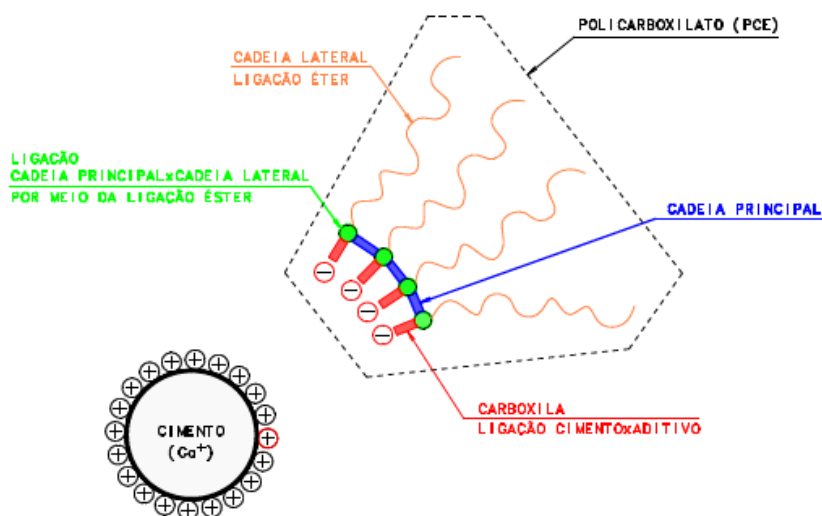
Figura 4.10 – Estrutura do Policarboxilato



Fonte: ROJAS E CINCOTTO, 2013

Para COLLEPARDI (2005) a repulsão eletrostática é favorecida pela presença de cargas negativas atribuídas aos grupos carboxílicos (COO<sup>-</sup>) e o efeito estérico é promovido pelas cadeias poliméricas longas laterais neutras à cadeia principal que se projetam sobre a superfície da partícula de cimento adjacente.

Figura 4.11 – Ilustração do mecanismo de repulsão eletrostática para a cadeia de policarboxilato



Fonte: ROJAS E CINCOTTO, 2013

Chandra e Björnström (2002) realizaram estudos comparando os efeitos do lignosulfonato, naftaleno sulfonato, melamina sulfonato e policarboxilato sobre a fluidez e a redução do espalhamento nas argamassas. Os resultados mostraram que o policarboxilato foi o mais eficiente, melhorando as propriedades de fluidez das argamassas.

#### 4.1.4.4. Efeito dos aditivos superplastificantes sobre a hidratação do cimento

Um fator relevante no comportamento dos superplastificantes é a composição do cimento. Para garantir a eficiência da dispersão das partículas é necessário que o aditivo reaja com os hidratos do cimento. Conforme Erdogdu (2000), isso pode ocorrer devido aos efeitos de defloculação e dispersão do aditivo sobre as partículas de cimento ou pela influência sobre as taxas de reação do  $C_3A$  e  $C_3S$ .

Levando em consideração as etapas de hidratação do cimento, é possível verificar que o superplastificante influencia, principalmente, os estágios I (mistura), II (dormência) e III (pega). Segundo Castro e Pandolfelli (2009), no estágio I, a presença do superplastificante influencia a taxa da reação de hidratação, os produtos da reação ou ambos, uma vez que interfere nos processos de nucleação e/ou crescimento dos hidratos. No estágio II, a quantidade de íons sulfato ( $SO_4^{2-}$ )

disponível determina o comportamento do sistema, principalmente o tempo de início de pega. No estágio III ocorre a auto-inibição da hidratação do cimento.

Como mencionado anteriormente, os principais produtos da hidratação do cimento são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), a portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), a etringita (AFt) e o monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). Inicialmente a reação de hidratação forma uma camada fina de C-S-H sobre a superfície do cimento que funciona como um obstáculo para difusão da água, retardando o processo de hidratação. Por ser permeável, a membrana de C-S-H permite o fluxo de íons  $\text{Ca}^{2+}$  para a solução, que reage para formar  $\text{Ca(OH)}_2$  que precipita no fluido, enquanto há formação de excesso de silicato dentro da membrana. Isso gera diferencial de pressão osmótica, que leva à ruptura da membrana, restaurando a concentração de silicato possibilitando a formação de C-S-H secundário. Este material possui carga negativa atraindo os íons  $\text{Ca}^{2+}$  formando uma camada de cargas positivas adjacentes à superfície do C-S-H. Os ânions do superplastificante tendem a se aglomerar ao redor desta camada. Assim, os íons  $\text{Ca}^{2+}$  não estarão disponíveis para as reações de formação do  $\text{Ca(OH)}_2$ , impedindo que esses participem das reações de pega e endurecimento, inibindo ou retardando a hidratação (CASTRO E PANDOLFELLI, 2009).

Em resumo, o processo de hidratação será influenciado pela adsorção do aditivo na superfície das partículas de cimento inibindo a nucleação e crescimento dos cristais. Isso pode causar alterações na microestrutura da pasta, como por exemplo, a amorfização da etringita que crescem como cristais pequenos e cúbicos, ao invés de forma de agulha.

Diversos estudos foram realizados com o objetivo de verificar a influência do superplastificante nas reações de hidratação do cimento. Lyra (2010) realizou um estudo afim de avaliar os efeitos da variação do teor de superplastificante a base policarboxilato em suspensão de cimento a partir de ensaios de reometria, calorimetria e medidas de potencial zeta. Os resultados obtidos demonstraram que para teores de 0,05% a 1,50% de aditivo ocorre a diminuição da viscosidade e da tensão de escoamento e aumento do tempo de pega dos cimentos, devido ao efeito da adsorção do aditivo na superfície das partículas. Rojas e Cincotto (2013) estudaram a influência da estrutura molecular de policarboxilatos na hidratação do cimento a partir de ensaios de calor de hidratação, tempos de pega e análise



termogravimétrica realizadas em pasta de cimento. Os resultados obtidos mostraram que o fator determinante do retardo da pasta de cimento é a densidade de carga aniônica do sistema que é maior quanto menor for a densidade das cadeias laterais da estrutura do superplastificante.

#### 4.1.5. Adições minerais

Segundo Dal Molin (2011), a utilização de adições minerais influencia benéficamente muitas propriedades de misturas cimentícias, seja pelo efeito físico associado com o tamanho reduzidos das partículas, pelo efeito químico pozolânico ou pela ação conjunta dos dois efeitos. Ainda de acordo Dal Molin (2011) a eficiência de uma adição mineral pode variar em função da quantidade utilizada, das condições de cura e também de sua composição química, mineralógica e granulométrica. As pastas de cimento com adição, no estado fresco, tendem a ser mais coesas, com redução considerável da tendência de exsudação, quando comparadas a pastas sem adição (DAL MOLIN, 2011). De acordo com Dal Molin (2011), as pastas com adição, no estado endurecido, apresentam uma melhora notável na resistência à compressão. Além das melhorias supracitadas, esses materiais conduzem também a alguma vantagem econômica e ambiental, uma vez que a maioria utilizada hoje são subprodutos industriais reciclados.

Adições minerais são materiais silicosos finamente moídos, adicionados ao concreto em quantidades relativamente grandes, em torno de 20 a 100% da massa de cimento Portland (MEHTA E MONTEIRO, 2013). Esses materiais além de modificar as propriedades físicas e mecânicas do compósito, preenchem também a porosidade da matriz cimentícia aumentando a ação ligante do cimento, resultando em microestruturas mais densas, que possibilita melhorias na durabilidade do material. As adições minerais diferem do cimento Portland em três aspectos principais, a saber: possuem menor densidade específica, partículas menores e denotam atividade pozolânica.

As adições minerais podem ser divididas em material cimentante, fíler e material pozolânico.

#### 4.1.5.1. Material cimentante

Dal Molin (2011) define material cimentante como aquele que não precisa do hidróxido de cálcio no cimento para reagir e formar produtos cimentantes. Possui auto hidratação lenta e forma pouco produto cimentante, inviabilizando sua utilização como material estrutural. Ainda segundo Dal Molin (2011) este material quando utilizado em adição ou substituição parcial do cimento Portland, a presença de hidróxido de cálcio acelera sua hidratação, como por exemplo, a escória de alto-forno.

#### 4.1.5.2. Fíler

Segundo Neville (2015) o fíler é um material finamente moído, com aproximadamente a mesma finura do cimento Portland, que, devido às suas propriedades físicas exerce um efeito positivo sobre as propriedades de materiais cimentícios, tais como trabalhabilidade, densidade e permeabilidade. Possui efeito físico de empacotamento das partículas e podem ativar a hidratação dos grãos de cimento Portland atuando como pontos de nucleação (NEVILLE, 2015; DAL MOLIN, 2011).

#### 4.1.5.3. Material pozolânico

A ABNT NBR 12653:2012 define material pozolânico como material silicoso ou sílico-aluminoso que por si só possui pouca ou nenhuma propriedade cimentícia, mas quando finamente dividido e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio formado previamente, à temperatura ambiente, para formar silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Esta mesma norma classifica os materiais pozolânicos em naturais e artificiais. As pozolanas naturais possuem origem vulcânica ou sedimentar com atividade pozolânica. As pozolanas artificiais são obtidas por tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividades pozolânicas como a sílica ativa e a cinza volante.

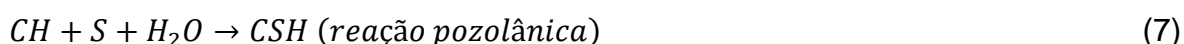
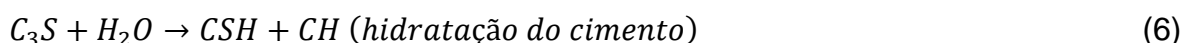
A utilização de materiais pozolânicos, tanto como adição quanto como substituição parcial ao cimento, garante grandes benefícios aos materiais cimentícios. Além de melhorar as propriedades físicas e mecânicas da pasta,

através das reações pozolânicas, essas adições possuem também efeito fíler, preenchendo os vazios da microestrutura aumentando assim a ação aglomerante do cimento e reduzindo a porosidade da matriz da pasta cimentícia. Os mecanismos das reações pozolânicas e demais propriedades dos materiais pozolânicos serão detalhados em itens adiantes.

## 4.2. Pozolanicidade

### 4.2.1. Reações pozolânicas

As pozolanas são materiais predominantemente na forma vítrea que se solubilizam em meio alcalino e reagem com íons  $\text{Ca}^{2+}$  formando silicatos de cálcio hidratado, conforme mostrado nas equações (6) e (7) (JONH, CINCOTTO E SILVA, 2015).



Sendo:  $\text{C}_3\text{S}$  = silicato tricálcico; CH = hidróxido de cálcio; CSH = silicato de cálcio hidratado; S =  $\text{SiO}_2$  (sílica).

A reação pozolânica possui as seguintes características:

- É uma reação lenta, conseqüentemente a liberação de calor e desenvolvimento de resistência também é lento;
- A reação consome o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento, o que é um ganho para a durabilidade da pasta de cimento endurecida, principalmente frente a ambientes agressivos;
- Os produtos da reação preenchem os espaços capilares grandes, melhorando a porosidade da pasta e conseqüentemente a resistência mecânica.

Nas primeiras idades, as adições pozolânicas são consideradas inertes e não são aglomerantes, pois as reações não ocorrem na mesma taxa que as reações de hidratação do cimento, mas possuem efeito fíler. Segundo Mehta e Monteiro (2013) o efeito fíler refere-se ao processo de refinamento dos poros devido à reação entre as partículas da pozolana e do hidróxido de cálcio:

- Refinamento do tamanho do poro: a formação de produtos de hidratação secundários ao redor das partículas da pozolana tende a preencher os vazios capilares grandes com material microporoso e de baixa densidade.
- Refinamento do tamanho do grão: a nucleação do hidróxido de cálcio ao redor de partículas finas e bem distribuídas de pozolana terá o efeito de substituir os cristais grandes orientados de hidróxido de cálcio por numerosos cristais, pequenos e menos orientados além de produtos de reação pouco cristalinos.

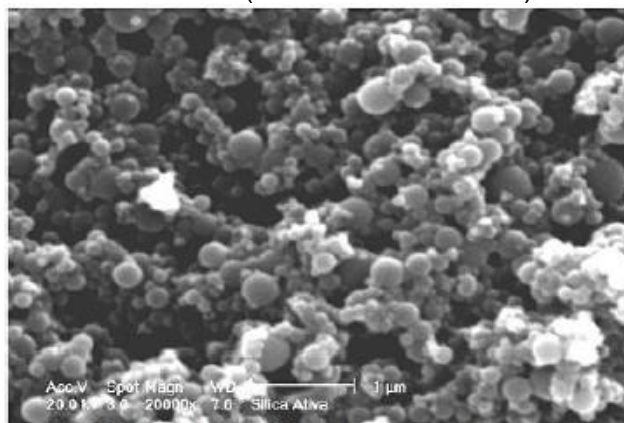
As adições pozolânicas modificam a cinética da hidratação do cimento, principalmente nas primeiras idades. Isso pode ser observado a partir das variações do grau de hidratação, da quantidade de água ligada e da evolução do calor de hidratação do cimento. Além disso, a natureza e o tipo de adição utilizada podem influenciar o processo de pega do cimento. Geralmente observa-se um aumento do tempo de pega quando são utilizadas adições pozolânicas em materiais cimentícios.

#### 4.2.2. Sílica ativa

A sílica ativa é um subproduto da fabricação do silício metálico, das ligas de ferro-silício e de outras ligas de silício em fornos arco-voltaicos a temperaturas acima de 2000°C (DAL MOLIN, 2011; AÏTCIN, 2002). A esta temperatura ocorre redução do quartzo em silício e este processo produz vapor de SiO que oxida e condensa em zonas de baixa temperatura em partículas esféricas minúsculas consistindo em sílica amorfa, removida por filtragem (MEHTA E MONTEIRO, 2013).

O material obtido possui diâmetro médio de 0,1  $\mu\text{m}$ , área específica da ordem de 20.000  $\text{m}^2/\text{kg}$  e densidade de 2200  $\text{kg}/\text{m}^3$  (MEHTA E MONTEIRO, 2013). A figura 4.12 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da sílica ativa.

Figura 4.12 – Micrografia de partículas de sílica ativa obtida com microscópio eletrônico de varredura (elétrons secundários)



Fonte: DAL MOLIN, 2011

Por possuir características pozolânicas, a sílica ativa é utilizada como adição em materiais cimentícios. Conforme Dal Molin (2011) a reação do hidróxido de cálcio (CH) com a sílica ativa (reação pozolânica) dispensa longos períodos de cura para atingir as resistências desejadas. Aïtcin (2002) comenta que os efeitos benéficos da sílica ativa na microestrutura e nas propriedades mecânicas do concreto se deve também ao efeito fíler.

Aïtcin (2002) complementa que devido ao tamanho reduzido de suas partículas, a adição de sílica ativa reduz a exsudação interna e superficial da mistura, uma vez que a porosidade da zona de transição entre a pasta e os agregados é reduzida, para o caso de concretos. As partículas de sílica ativa funcionam como ponto de nucleação para o crescimento do C-S-H, acelerando a hidratação inicial do cimento (DAL MOLIN, 2011). Devido à finura das partículas da sílica ativa, concretos ou pastas com essa adição demandará maior quantidade de água para alcançar determinada trabalhabilidade. Este problema pode ser contornado com a utilização de aditivos superplastificantes.

### 4.2.3. Nanosílica

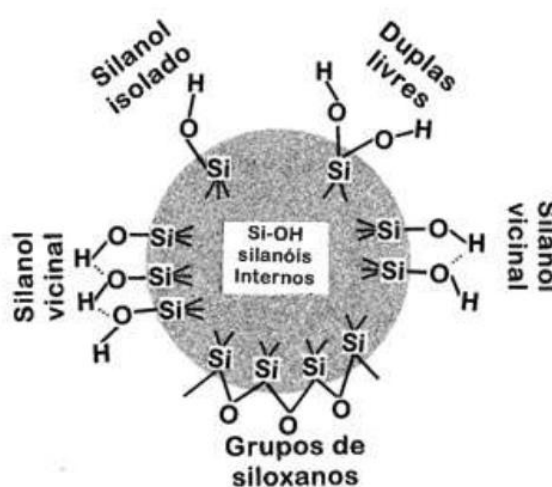
#### 4.2.3.1. Generalidades

Nanosílicas são nanopartículas de sílica amorfa com tamanho de partícula que pode variar de 1 a 500 nm. Segundo Soares (2014) a superfície da sílica amorfa

ainda pode ter a presença de grupos silanóis ( $\equiv\text{SiOH}$ ) e grupos de siloxanos ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ). A figura 4.13 mostra estes grupos.

A presença de grupos silanóis sobre a superfície da sílica, associada a grande área superficial, justifica o fato de a nanosílica apresentar grande reatividade superficial em relação aos demais tipos de adições minerais (SENF, 2009). Estas características tornam a nanosílica um material com fortes tendências pozolânicas reagindo com o hidróxido de cálcio (CH) formado na hidratação do cimento Portland.

Figura 4.13 – Tipos de grupos encontrados na superfície da sílica amorfa.



Fonte: Adaptado de ZHURAVLEV, 2000

#### 4.2.3.2. Utilização em matrizes cimentícias

A nanosílica pode ser utilizada como adição em matrizes cimentícias e presume-se ser mais eficiente que outras adições minerais devido à sua maior área específica e também ao tamanho de suas partículas (DANTAS, 2013). Isso garante maior reatividade podendo levar a redução na quantidade a ser utilizada. As nanopartículas de sílica possuem também função de preenchimento, preenchendo os espaços vazios entre os grãos de cimento. Conseguem-se com baixo consumo de água, misturas densas, pouco porosas e com maior resistência (CAUDURO, 2015).

Singh, et al., (2013) citado por Cauduro (2015), explica que a hidratação do cimento pode ser acelerada pela adição de nanosílica, pois ao ser adicionada aos grãos de cimento e água aumenta a concentração de  $\text{H}_2\text{SiO}_2^{-4}$  que reage com o  $\text{Ca}^{2+}$

disponível constituindo um adicional de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Estas partículas de C-S-H estão distribuídas na água entre as partículas de cimento e servem como pontos de nucleação para a fase mais compacta do C-S-H. A formação da fase de C-S-H não é limitada a superfície do grão também ocorrendo nos poros. Isso provoca a aceleração da hidratação do cimento. Diversos autores estudaram os efeitos da nanosílica nas propriedades mecânicas e reológicas de matrizes cimentícia, como pode ser visto na tabela 4.3.

Ainda há controvérsias em relação à quantidade ideal de nanosílica a ser adicionada às misturas. Alguns autores defendem que as porcentagens adequadas devem ser baixas, em torno de 1 a 5% em relação à massa de cimento, pois esta quantidade já seria suficiente para ganhos de resistência consideráveis, como pode ser observado na tabela 4.3. A sílica nanoestruturada fabricada nesse estudo visa a completa substituição da sílica ativa e será então usada em teor bem mais importante do que na grande maioria dos artigos da literatura.

A nanosílica pode ser incorporada na pasta cimentícia também na forma coloidal. Um sistema coloidal é composto por partículas muito pequenas dispersas numa solução. As partículas coloidais são comumente distribuídas como uma fase separada, a fase dispersa, em outra substância ou substâncias, o dispersante ou fase contínua, caracterizando um sistema heterogêneo (BERGNA E ROBERTS, 2006). Conforme explica Bergna e Roberts (2006) a sílica coloidal é uma suspensão de aglomerados amorfos de partículas de dióxido de silício, com tamanho entre 1 e 1000 nm e tipicamente na forma esférica, dispersa em fase líquida (geralmente água ou álcoois). Uma dispersão estável de partículas coloidais nesse caso significa que as partículas sólidas não se aglomeram e não sofrem sedimentação a uma taxa significativa. Esta suspensão apresenta geralmente concentração de sólidos entre 5 e 40 %, densidade entre 1,3 e 2,3 g/cm<sup>3</sup> e pH entre 7 e 10,5.

Tabela 4.3 – Autores que estudaram os efeitos da nanosílica em materiais cimentícios e seus resultados. (Adaptado de CAUDURO, 2015)

Referência	Teor de Nanosílica (%)	Material Relação água/cimento (a/c)	Resistência à Compressão (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Observações
QING, et.al., (2007)	1 a 5%	Pastas de cimento a/c=0,22	Aumentou 40% (61 p/ 86 MPa)	Aumentou 88% (5,8 p/ 10,9 MPa)	Alterou consistência e início e fim de pega.
SANCHEZ E INCE, (2009)	0,005 a 0,5%	Pastas de cimento a/c=0,365 e 0,45	Não alterou	Não alterou	Com uso de nanotubos de carbono
GIVI, et.al., (2010)	0 a 2%	Argamassas a/c=0,4	Aumentou 24% (42,3 p/ 52,4 MPa)	Aumentou 55% (4,7 p/ 7,3 MPa)	-
NAZARI, et. al., (2011)	0 a 5%	Pastas de cimento a/c=0,4	Aumentou 77% (31 p/ 55 MPa)	Aumentou 57% (4,2 p/ 6,6 MPa)	-
BERRA, et.al., (2012)	0,8 e 3,8%	Pastas de cimento a/c=0,5	Não alterou	Não foi medido	Observada redução da porosidade.
HOU, et al., (2012)	0 a 5%	Argamassas a/c=0,5	Não alterou	Não foi medido	-
SINGH, et al., (2012)	0,25 a 5%	Pastas de cimento a/c=0,3 a 0,33	Aumentou 35% (54 p/ 73 MPa)	Não foi medido	Resistência à compressão 64% maior no 1º dia.
KAWASHIMA, et al., (2012)	2,25 e 5%	Argamassas a/c=0,55	Diminuiu 32% (48 p/ 33 MPa)	Não foi medido	-
KONG, et al., (2012)	0,25 a 1%	Pastas e argamassas a/c=0,3	Aumentou 12,5% (48 p/ 54 MPa)	Não foi medido	Observado refinamento dos poros.
RODRIGUEZ, et al., (2012)	5, 10 e 20%	Argamassas a/c=0,3	Aumentou 26% (32 p/ 38 MPa)	Não foi medido	Reduziu em 20% a porosidade.
HOU, et al., (2013)	0 a 5%	Argamassas a/c=0,5	Aumentou 35% (23 p/ 31 MPa)	Não foi medido	Observada redução da consistência.
QUERCIA, et al., (2014)	0,5%	Argamassas a/c=0,45	Aumentou 12% (78,2 p/ 87,7 MPa)	Aumentou 21,5% (4,5 p/ 5,5 MPa)	-



#### 4.2.3.3. Método de fabricação

O processo sol-gel é um dos processos utilizados para obtenção de nanomateriais. Consiste basicamente na preparação de um sol, gelificação desse sol, e posteriormente remoção do solvente. As reações podem ser aceleradas por catalisadores ácidos ou básicos. O desempenho do material vai depender das condições da síntese, ou seja, da relação molar dos reagentes, o tipo de meio de reação (ácido ou básico) e a temperatura do tratamento térmico.

A nanosílica pode ser obtida por diversos processos. Características do material como tamanho de partículas, tamanho dos poros e formato das partículas dependem diretamente do tipo de síntese, das temperaturas utilizadas e da sua eficiência.

A utilização do processo sol-gel remonta dos anos 1845 quando Selmi registrou seus estudos sobre dispersões coloidais de cloreto de prata. Em 1939 o processo sol-gel foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela empresa alemã Schott Glass para disposição de camadas de óxidos sobre vidros. Em 1932 Kistler inventou o processo de produção de aerogéis em um trabalho pioneiro mostrando que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é realizada em condições supercríticas. No final dos anos 1950, houve maior interesse em pesquisar a utilização do gel obtido pelas dispersões coloidais para gerar pellets de combustível nuclear misto que utilizasse temperaturas mais baixas que o método convencional. No final dos anos 60 Dislich mostrou que era possível preparar vidros a partir das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos. Nos anos 1970 diversos grupos de pesquisa aplicaram o processo sol-gel na preparação de corpos monolíticos de sílica utilizados na fabricação de fibras óticas. A partir da década de 80, as pesquisas sobre o processo sol-gel aceleraram com a preparação de materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros. Hoje o processo sol-gel é alvo de diversas pesquisas para aplicação nas mais variadas áreas do conhecimento.

O processo sol-gel é um processo químico de síntese de materiais que envolve a formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de gelificação a baixas temperaturas (BENVENUTTI et al., 2009). Os materiais sol-gel são, na verdade, sólidos metaestáveis que são formados em reações controladas por

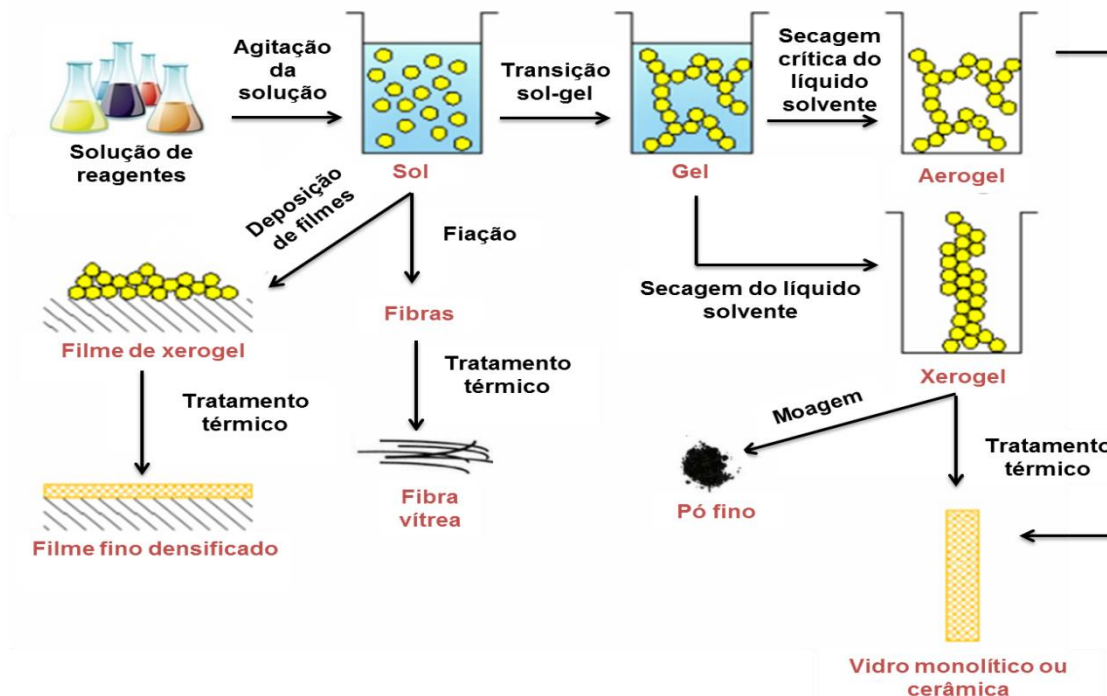
cinética de precursores moleculares, denominados alcóxidos. Neste processo a etapa de gelificação ocorre a partir de reações de hidrólise e condensação do precursor alcóxido em meio aquoso, resultando em um material com partículas nanométricas. A rota via alcóxido se mostra muito versátil por oferecer maior facilidade de controle na etapa da gelificação, conforme expõe Alfaya e Kubota (2002). O processo sol-gel permite a obtenção de uma grande variedade de materiais para as mais diversas aplicações.

Essas reações resultam na transição de um líquido para um sólido. Durante o processo, as reações de gelificação levam à formação de um estado sol, que se caracteriza por apresentar partículas de óxidos metálicos de tamanho coloidal suspensas em um meio contínuo. As partículas podem ser amorfas ou cristalinas, e podem ter subestruturas densas, porosas ou poliméricas. Este último pode ser devido à agregação de unidades químicas subcoloidais (SCHUBERT, 2012). A evolução desse processo forma o estado gel que apresenta conectividade entre as unidades de dimensões coloidais, formando uma rede tridimensional, entrelaçada contendo solvente retido nos poros (BRINKER E SCHERER, 1990; D'ALELIO, 2013). Segundo Levy e Zayat (2015) um gel consiste em uma rede sólida porosa, tridimensionalmente contínua, envolvendo uma fase líquida contínua (gel úmido). Na maioria dos sistemas sol-gel para a síntese de materiais de óxido, a gelificação, isto é, a formação dos géis é devida à formação de ligações covalentes entre as partículas de sol. A estrutura de uma rede de gel depende basicamente do tamanho e forma das partículas de sol. A figura 4.14 mostra os diferentes processos de transição sol-gel levando a produção de diferentes tipos de materiais sol-gel como filmes nanométricos, pós finos nanoestruturados ou ainda monólitos cerâmicos.

Um alcóxido é um composto resultante da reação de um haleto metálico com um determinado álcool, em presença de um receptor do ácido formado para deslocar a reação (AIROLDI E FARIAS, 2004). É utilizado em síntese de materiais. Os tetraortoalcoxissilanos são os principais alcóxidos de silício e são representados pela fórmula geral  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , sendo mais comuns os compostos formados a partir de grupos metoxi (TMOS) e etoxi (TEOS) (AIROLDI E FARIAS, 2004). Ainda segundo esses autores, ambos têm largo emprego na obtenção de novos materiais a partir do processo sol-gel possibilitando, através do polímero tridimensional formado,

adicionar o silício na forma de óxido, o qual pode estar acompanhado de outro elemento desejado na mesma matriz.

Figura 4.14 – Processo sol-gel e seus produtos resultantes

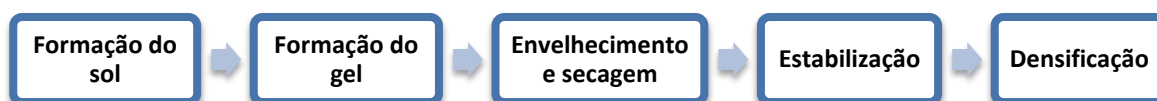


Fonte: Adaptado de CATAURO e BOLLINO, 2012; BRINKER e SCHERER, 1990.

#### 4.2.4. Etapas do processo sol-gel

As etapas do processo sol-gel consistem basicamente de: formação do sol, formação do gel, secagem do gel, estabilização e densificação conforme esquematizado na figura 4.15.

Figura 4.15 – Etapas básicas do processo sol-gel.



Fonte: Adaptado de FILHO, 1998

##### 4.2.4.1. Formação do sol

A etapa de formação do sol ocorre com a mistura do alcóxido com água num solvente, normalmente um álcool, à temperatura ambiente ou ligeiramente elevada. Os alcóxidos sofrem reações de hidrólise em contato com a água. Os produtos da

hidrólise sofrem reações de condensação entre si formando ligações de óxido de metal, que contribuem para o crescimento de espécies moleculares maiores (BALLARD E FANELLI, 1993 *apud* FILHO, 1998).

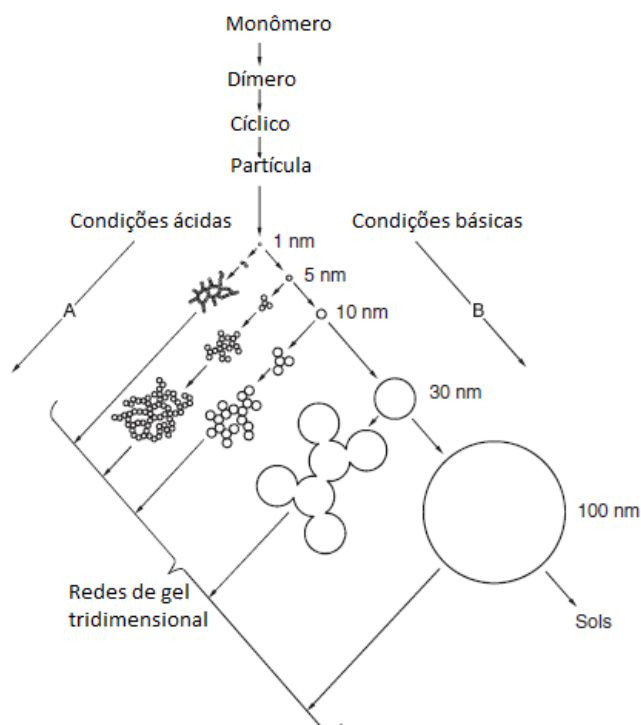
#### 4.2.4.2. Formação do gel

À medida que as partículas solares se acumulam e condensam, a viscosidade do sol aumenta gradualmente. A transição sol-gel (ponto de gel) é alcançada quando uma rede contínua é formada e a viscosidade aumenta acentuadamente obtendo-se um corpo de gel elástico estável. Na prática, o tempo de gelificação ( $t_{gel}$  = tempo em que o ponto de gel é alcançado após o início da hidrólise e das reações de condensação) é determinado girando o recipiente para baixo. Uma vez que todo o líquido é retido no corpo do gel, nenhum líquido pode fluir para fora do recipiente. Dessa forma o volume do gel nesta fase é igual ao volume da solução precursora original (LEVY E ZAYAT, 2015).

Os valores típicos de  $t_{gel}$  para  $Si(OEt)_4$  são 92 horas com 0,05 mol de HCl ou 107 horas com 0,05 mol de  $NH_4OH$  como catalisador. Sem um catalisador,  $t_{gel}$  seria cerca de 1000 horas (BRINKER E SCHERER, 1990). O  $t_{gel}$  pode ser reduzido com o aumento da taxa de reações de condensação, permitindo assim influenciar propositalmente os tempos de gelificação.

Um gel úmido é uma rede sólida contínua, cujos poros contêm uma fase líquida. No ponto de gel, porém, oligômeros não ligados de vários tamanhos ou mesmo espécies monoméricas ainda estão dissolvidos ou dispersos no líquido poroso. Esse é um fator importante para o envelhecimento dos géis. Na gelificação as partículas crescem por agregação ou condensação até colidirem para formar aglomerados de partículas. Os agrupamentos tornam-se maiores por colisões repetidas produzindo aglomerados de vários tamanhos (LEVY E ZAYAT, 2015).

Figura 4.16 – Desenvolvimento estrutural de géis de sílica



Fonte: Adaptado de SCHUBERT, 2012

#### 4.2.4.3. Envelhecimento e secagem do gel

O aumento acentuado da viscosidade no ponto de gel solidifica em uma estrutura de rede específica. Contudo, esta estrutura pode mudar consideravelmente com o tempo, dependendo de algumas condições como temperatura, solvente ou pH. É conveniente compreender que as reações químicas que levam à formação da rede não são finalizadas com a gelificação, e os rearranjos estruturais ocorrem nos géis úmidos. Este fenômeno intensifica a rigidez dos géis e é denominado envelhecimento. O envelhecimento do gel se deve a vários processos (LEVY E ZAYAT, 2015, SCHUBERT, 2012; BRINKER E SCHERER, 1990):

- A rede de um gel úmido ainda contém uma fase líquida contínua. O líquido dos poros inicialmente é um sol, ou seja, contém partículas condensáveis ou mesmo monômeros que, eventualmente se condensam na rede existente. Isso causa mudanças graduais na estrutura e nas propriedades dos géis.
- A rede de gel ainda é muito flexível. Isso permite que os grupos vizinhos M-OH ou M-OR se aproximem e sofram reações de condensação, causando contração da rede e expulsão de líquido dos poros. Esse encolhimento

espontâneo de alguns géis é chamado sinérese e continua enquanto a rede de gel exibe flexibilidade suficiente. A força motriz é a redução da grande interface sólido-líquido nos géis.

- A massa é dissolvida de regiões termodinamicamente desfavoráveis, como pequenas partículas. Os solutos se condensam em regiões termodinamicamente favoráveis, particularmente em poros, fendas, entre outros. Esse processo resulta no desaparecimento de partículas pequenas e no preenchimento dos poros pequenos.

A secagem do gel úmido ocorre em três estágios (LEVY E ZAYAT, 2015):

- O gel encolhe pelo volume previamente ocupado pelo líquido. O líquido flui do interior do corpo do gel para a sua superfície. Se a rede é compatível, o gel se deforma. Após o encolhimento, os grupos OH na superfície interna se aproximam e podem reagir uns com os outros e novas pontes M-O-M são formadas. À medida que a secagem prossegue, a rede torna-se cada vez mais rígida e a tensão superficial no líquido aumenta de forma correspondente, porque os raios dos poros se tornam menores.
- Este estágio do processo de secagem começa quando a tensão superficial já não é capaz de deformar a rede e o corpo do gel torna-se muito rígido para posterior encolhimento. A tensão no gel torna-se tão grande que a probabilidade de trincas é maior. Um filme líquido permanece nas paredes dos poros, ou seja, a maior parte do líquido ainda se evapora da superfície exterior do corpo de gel.
- Nesta fase o filme líquido é rompido e pode deixar a rede apenas por difusão através da fase gasosa.

Dependendo da técnica utilizada para a obtenção do produto final, os géis resultantes são classificados em: xerogéis que são géis secos por secagem direta sob condições normais formando materiais com poros pequenos (em torno de 2 nm) e alta área superficial específica, aerogéis (secagem por extração supercrítica do solvente) e criogéis obtidos pela sublimação do solvente.

#### 4.2.4.4. Estabilização

A estabilização significa reduzir a área superficial suficientemente de forma a garantir que o material possa ser utilizado em uma dada temperatura sem mudanças estruturais reversíveis (FILHO, 1998).

#### 4.2.4.5. Densificação

Segundo Brinker e Scherer (1990) a densificação do gel ocorre com o aumento da temperatura causando encolhimento e fortalecimento da estrutura do material. Desta forma haverá aumento da densidade do gel e conseqüentemente diminuição da porosidade e da área superficial.

#### 4.2.5. Reações de hidrólise e condensação

O princípio químico básico que rege o processamento sol-gel de materiais a base de sílica é a transformação de espécies contendo Si-OR e Si-OH em compostos de siloxano por reações de condensação. Do ponto de vista estrutural, isso corresponde à ligação de tetraedros  $\text{SiO}_4$  por compartilhamento de ângulo (figura 4.17). Para obter um gel estável, o número de ligações de siloxanos (Si-O-Si) deve ser maximizado e, conseqüentemente, o número de grupos silanol (Si-OH) e alcoxo (Si-OR) deve ser reduzido.

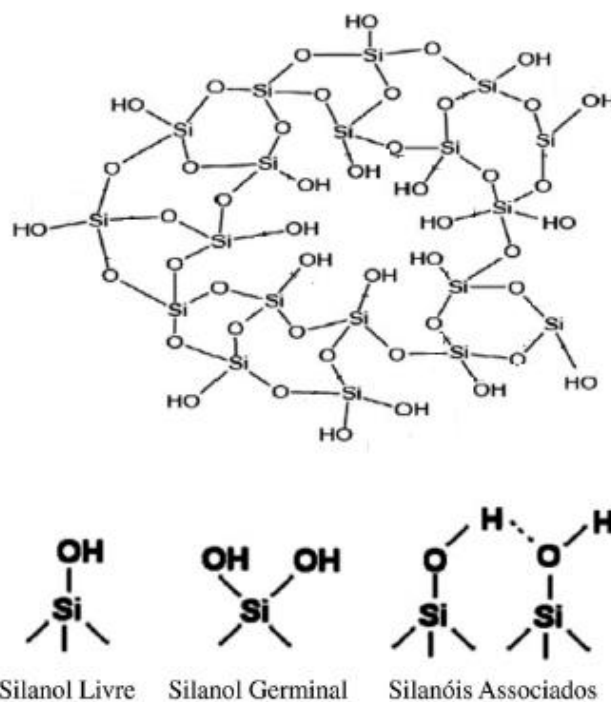
Em sistemas à base de alcóxido, as reações de hidrólise dos grupos Si-OR devem preceder a condensação para gerar os grupos Si-OH, que são necessários para a condensação. O fato de que os grupos reativos devem ser criados em primeiro lugar é um fator importante para as reações típicas de polimerização orgânica.

A hidrólise envolve reações de decomposição pela água e quase sempre é necessário haver um agente que favorece a reação, o chamado catalisador. Os alcóxidos de silício (TEOS e TMOS) possuem baixa reatividade, portanto para que as reações sejam mais rápidas e completas torna-se necessário a adição de catalisadores, classificados geralmente em ácidos e básicos. A hidrólise depende de vários fatores como o pH da solução, a quantidade de água, a temperatura, a

homogeneização, além do tipo catalisador utilizado. A equação (8) mostra simplificada a hidrólise do alcóxido de silício (BRINKER E SCHERER, 1990):

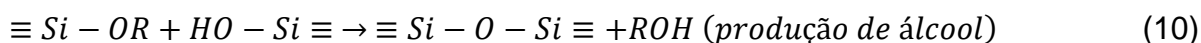
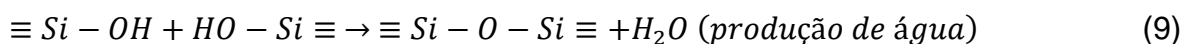


Figura 4.17 – Estrutura da sílica e os grupamentos presentes.



Fonte: CARVALHO et al., 2014

A hidrólise dá-se através de uma reação nucleofílica entre o átomo de oxigênio da água e o átomo de silício, produzindo um álcool e uma molécula hidrolisada do alcóxido (NASCIMENTO, 2007). Após a hidrólise ocorrerá as reações de condensação: uma com produção de água e outra produzindo álcool. Essas reações estão envolvidas com o grupo silanol  $[Si(OH)_4]$  e tem como produto o óxido de sílica ( $SiO_2$ ) e água ou álcool. As equações (9) e (10) representam estas reações.

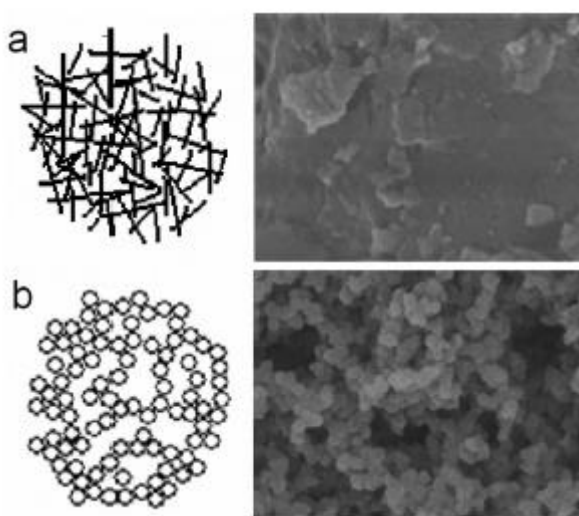


Segundo Alfaya e Kubota (2002) soluções com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais mais densos com tamanho médio de poros pequeno, pois sob condições de catálise ácida a condensação ocorre preferencialmente entre grupos silanóis localizados em monômeros no final da cadeia polimérica. O gel



formado possui cadeia polimérica entrelaçada que, ao secar forma uma matriz de baixo volume de poro. Ainda conforme Alfaya e Kubota (2002) na catálise básica, a condensação ocorre preferencialmente entre monômeros altamente ramificados levando à formação de géis particulados que, após secagem dão origem a materiais com alta porosidade e partículas primárias esféricas. A figura 4.18 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura de um material a base de sílica sintetizada em meio ácido e em meio básico.

Figura 4.18 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de material a base de sílica (a) sintetizado em meio ácido (b) sintetizado em meio básico.



Fonte: BENVENUTTI, MORO E COSTA, 2009

Preparar materiais através do processo sol-gel exige que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e se deem de forma controlada. Dessa maneira, as condições que determinam os parâmetros associados à evolução dessas reações devem ser rigorosamente obedecidas. Controlar os parâmetros é essencial para definir a estrutura e propriedade do produto final. As propriedades físicas do material tais como área superficial específica e tamanho médio dos poros dependem de diversos parâmetros, sendo os mais importantes: razão molar água/sílica, tipo e concentração do catalisador, solvente e o tipo de precursor alcóxido utilizado (BRINKER E SCHERER, 1990; SCHUBERT, 2012):

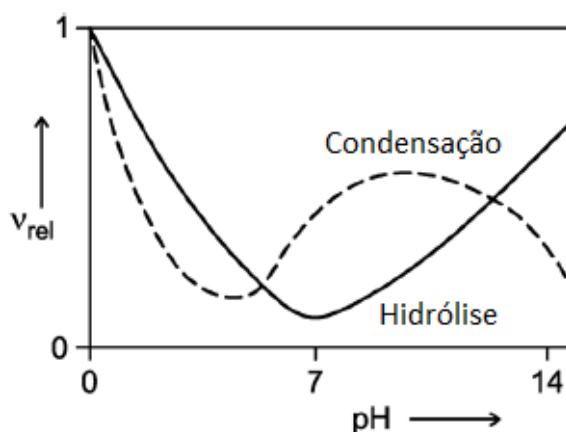
- Razão molar água/sílica

A reação geral para o processamento sol-gel de tetralcoxissilanos requer razão molar de água igual a dois ( $R_w = 2$ ), ou seja, dois equivalentes de água para converter  $\text{Si}(\text{OR})_4$  em  $\text{SiO}_2$ . A razão molar de água juntamente com o tipo de catalisador, influenciam fortemente as propriedades dos géis de sílica.

- Catalisador

Os mecanismos de reação para catálise ácida ou básica são muito diferentes. Aliás, as taxas de reação para hidrólise e condensação de alcóxidos de silício têm uma dependência de pH diferentes, conforme figura 4.19. A taxa de reação mínima para hidrólise é de  $\text{pH} = 7$  e para condensação em torno de  $\text{pH} = 4,5$ . A  $\text{pH} < 5$ , a hidrólise é favorita, e a condensação é o passo determinante da velocidade. Um excesso de monômeros ou oligômeros pequenos com grupos  $\text{Si-OH}$  reativos são formados simultaneamente. Em contraste, a hidrólise é o passo determinante da velocidade em  $\text{pH} > 5$ , e as espécies hidrolisadas são imediatamente consumidas devido à condensação mais rápida.

Figura 4.19 – Dependência das taxas relativas de hidrólise do  $\text{Si}(\text{OR})_4$  e das reações de condensação no pH.



Fonte: LEVY E ZAYAT, 2015

- Solvente

Geralmente é necessário a utilização de um solvente para homogeneizar a mistura reacional de sistemas à base de alcóxido, principalmente no início da

reação. A polaridade, o momento do dipolo, a viscosidade e o comportamento prótico ou aprótico do solvente influenciam as taxas de reação e, conseqüentemente, a estrutura do material sol-gel final. Os solventes polares e próticos (água, álcoois e formamida) estabilizam espécies polares como  $[\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y]_n$  por pontes de hidrogênio. Estes geralmente desempenham um papel muito importante nos sistemas sol-gel.

- Precursor

Para síntese via rota alcóxido, os grupos Si-OR dos alcóxidos de silício devem primeiro ser hidrolisados antes que as reações de condensação possam ocorrer. As taxas de hidrólise de alcoxissilanos são influenciadas por fatores estéricos. Qualquer ramificação do grupo alcóxi ou aumento do comprimento da cadeia diminui a taxa de hidrólise dos alcoxissilanos.

#### 4.2.6. Sílica sol-gel como adição pozolânica

A sílica sol-gel é um tipo de nanosílica obtida por processo sol-gel. Iler (1979) citado por Costa (2016) define sílica sol-gel como um polímero inorgânico constituído de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e grupos silanóis (SiOH) em sua superfície. Possui dimensões nanométricas (0,1 nm a 100 nm) e elevada área superficial. Devido a essas características presume-se que a sílica sol-gel possua características pozolânicas, podendo ser utilizada como adição em cimentos Portland, conforme estudado por Carneiro et al. (2017).

Costa (2016) avaliou os efeitos da sílica sol-gel, obtida pelo processo de síntese sol-gel, na estrutura e resistência mecânica de pasta de cimento e concretos de pós reativos com baixa razão água/cimento. Para isso foram sintetizadas em laboratório dois tipos de sílica sol-gel (S1 e S2) utilizando como reagentes o ortosilicato de tetraetil (TEOS), álcool etílico (Etanol), água deionizada e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e as seguintes razões molares (TEOS/Etanol/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{HNO}_3$ ): 1/4/4/0 para S1 e 1/4/4/0,001 para S2. As sílicas obtidas foram utilizadas como adição em pastas cimentícias para avaliação de seus efeitos sobre as propriedades mecânicas desta. Para estudo de comparação, foram utilizadas também adições de sílica ativa. Os resultados obtidos no ensaio de adsorção de nitrogênio (método B.E.T) mostraram

que as sílicas sol-gel têm maior área superficial, se comparadas com a sílica ativa. Quando adicionadas à pasta cimentícia, as sílicas sol-gel mostraram possuir maior poder pozolânico, principalmente a sílica sol-gel S1, uma vez que os resultados da difração de raios X mostrou que houve consumo de toda a portlandita produzida na hidratação do cimento com essa sílica. Considerando a resistência à compressão, as pastas produzidas com sílica sol-gel S2 apresentou valores de resistência maiores que as pastas produzidas com as outras adições.

Flores et al. (2008) examinou em sua pesquisa as propriedades mecânicas de argamassas superplastificantes de alto desempenho com adição de nanosílica sintetizada por processo sol-gel. Os resultados obtidos mostraram um aumento na resistência à compressão da argamassa com nanopartículas.

Sobolev (2010) relata em sua pesquisa o efeito das nanopartículas de sílica com dimensões de 5-70 nm nas propriedades mecânicas dos materiais de nanocimento com aditivo superplastificante. Os resultados experimentais mostraram um aumento na resistência à compressão e à flexão das argamassas produzidas com nanopartículas, além da eficiência de aditivos superplastificantes na dispersão das partículas. Argamassas com 0,25% de adição de nanosílica apresentou um aumento de 16% na resistência à compressão em 1 dia, atingindo 63,9 MPa e aos 28 dias de cura uma resistência à compressão de 95,9 MPa (a argamassa de referência atingiu 92,1 MPa aos 28 dias. Isso mostra a eficiência da nanosílica como adição pozolânica, principalmente quando bem dispersa, na obtenção de compósitos cimentícios com melhor desempenho.

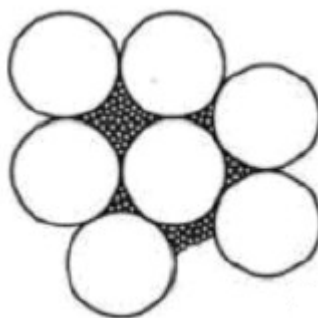
#### **4.3. Empacotamento de partículas**

Compósitos cimentícios constituídos de partículas com granulometria fina (tamanho máximo  $\leq 4750 \mu\text{m}$ ) e baixo fator água/cimento, apresentam matrizes densas e necessitam de aditivos superplastificantes para promover a dispersão das partículas e assim alcançar a trabalhabilidade adequada. Segundo Castro e Pandolfelli (2009) a produção de materiais cimentícios com trabalhabilidade adequada, elevada resistência mecânica e durabilidade é possível utilizando aditivos superplastificantes, que permitem a obtenção de misturas com fator água/cimento

inferior a 0,30 e adições minerais com grãos menores que as partículas de cimento e que possuem efeito fíler e pozolânico.

Contudo, para uma melhor eficiência do conjunto, é indispensável a consideração do empacotamento de partículas que garante baixa porosidade da matriz cimentícia, aumentando assim sua resistência mecânica. O estudo do empacotamento de partículas pode ser definido como o problema da correta seleção da proporção e tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios sejam preenchidos por partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente, como mostrado na figura 4.20 (OLIVEIRA et al.,2000).

Figura 4.20 - Preenchimento dos interstícios entre as partículas maiores com partículas menores



Fonte: Adaptado de SENFF, 2009

Diversos fatores podem afetar o empacotamento de partículas, como, a distribuição granulométrica, que altera a condição de dispersão inicial e a morfologia das partículas. Conforme Castro e Pandolfelli (2009) a dosagem da mistura depende da densidade de empacotamento, ou seja, a menor porosidade é concomitante à máxima densidade de empacotamento, onde o grau de hidratação é menor. A quantidade de água necessária para uma trabalhabilidade adequada também está relacionada à densidade de empacotamento das partículas, pois quanto maior a área superficial e menor a densidade de empacotamento, maior será a quantidade de água.

As adições minerais influenciam a densidade de empacotamento do conjunto alterando a quantidade de água de preenchimento. O material pozolânico possui área superficial maior que a do cimento, influenciando a quantidade e água na camada de superfície. O aditivo superplastificantes diminui apenas a quantidade de

água na camada de superfície, o que leva à redução de demanda de água quando um material pozolânico é adicionado junto com um aditivo superplastificantes.

De maneira geral, segundo Castro e Pandolfelli (2009), o efeito da inclusão das adições minerais sobre as propriedades de compósitos cimentícios no estado fresco depende da forma de suas partículas e de sua distribuição granulométrica. Sobre as propriedades do concreto no estado endurecido, seu efeito depende do comportamento da mistura quando no estado fresco e também das propriedades químicas que interferem no desenvolvimento da resistência e da durabilidade.

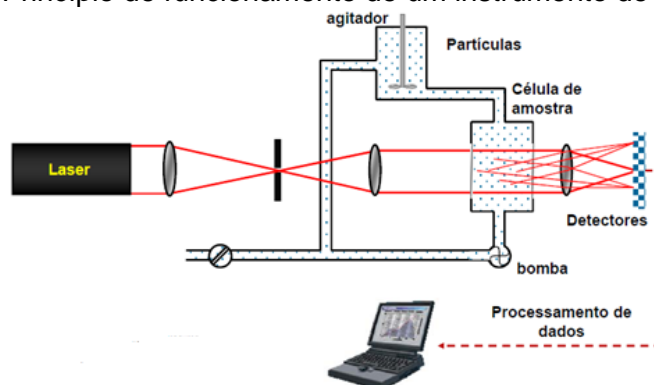
#### **4.4. Ensaaios para caracterização dos materiais**

Os principais ensaios realizados neste trabalho para caracterização estrutural e determinação das propriedades mecânicas e estruturais dos materiais estão descritos nos itens a seguir.

##### **4.4.1. Granulometria por difração de laser**

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração de laser é um método pelo qual as partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido que são detectadas por uma luz incidente e, correlacionadas com o tamanho de partículas. O princípio em que o método se baseia é de que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e adsorção) formando uma cápsula tridimensional de luz. O formato e o tamanho desta cápsula são afetados pelo índice de refração relativo da partícula. Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula através de softwares matemáticos (PANINI e NETO, 2006; HOLLER et.al.,2009; ALVES, 2011; FLORENCIO e SELMO, 2006; RODRIGUES et.al., 2007). A figura 4.21 mostra o princípio de funcionamento de um equipamento de difração a laser.

Figura 4.21 – Princípio de funcionamento de um instrumento de difração a laser

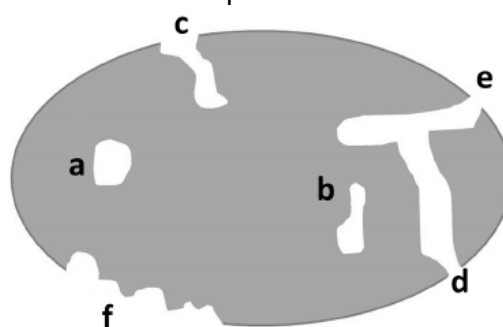


Fonte: Adaptado de ALLEN, 1997.

#### 4.4.2. Ensaio de adsorção de nitrogênio

Segundo Calpa (2011) um material nanoporoso é um material constituído por uma estrutura na fase sólida que possui em seu interior cavidades, canais ou interstícios na escala nanométrica. Ainda conforme o mesmo autor, as propriedades destes tipos de materiais são função tanto da natureza da parte sólida como da distribuição de tamanhos, forma e tipo de poros que possui, conferindo características que definem sua classificação como aberto ou fechado, conforme figura 4.22. Sólidos porosos possuem alta área superficial e alto volume específico de poros.

Figura 4.22 – Esquema característico de poros com diferentes tipos e tamanhos: (a) e (b) poros fechados; (c) poro aberto; (d) e (e) poros abertos interconectados; (f) rugosidade da superfície.

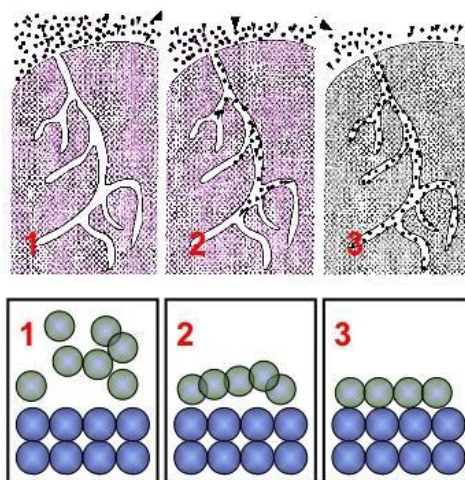


Fonte: SANTOS et al., 2016

De acordo com a IUPAC, os poros são classificados, considerando seu diâmetro, em: microporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos (diâmetro na faixa de 2 – 50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm).

Esta classificação, segundo Hernández (2003) se baseia em análises de tamanhos de poros procedentes de estudos de adsorção de nitrogênio na sua temperatura de ebulição e na largura estatística das camadas de moléculas de  $N_2$  adsorvidas nas paredes dos poros, conforme figura 4.23. Dessa forma é possível obter informação textural de uma ampla faixa de materiais porosos, como extensão da área superficial específica, tamanhos de poros e sua distribuição.

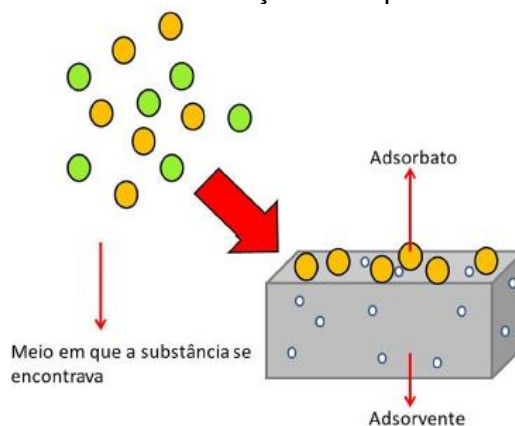
Figura 4.23 – Processo de adsorção: (1) Difusão para a superfície do adsorvente; (2) Migração para o interior dos poros do adsorvente; (3) Formação da monocamada de adsorbato.



Fonte: LOWELL e SHIELDS, 1991

Este processo é realizado pela adsorção e desorção de nitrogênio gasoso sobre a superfície da partícula e comumente analisado pela técnica B.E.T. como mostrado na figura 4.24.

Figura 4.24 – Fenômeno da adsorção na superfície de material poroso



Fonte: SANTOS et.al., 2016



No processo, o nitrogênio é utilizado como adsorbato em sua temperatura de evaporação (77 K) sobre a superfície limpa do adsorbente. A uma determinada pressão mínima, os poros menores são cheios com o nitrogênio que passa para o estado líquido. O valor da pressão relativa ( $P/P_0$ ) para os microporos está na faixa de 0,01 – 0,2. Os poros maiores são preenchidos com o acréscimo de pressão ( $P/P_0 > 0,99$ ) (SING, 2001; LLEWELLYN, 2000; ROUQUERON et.al., 1999). Segundo Calpa (2011), quanto menor o tamanho do poro, maior será o potencial de adsorção. Se o poro for espaçoso, as moléculas irão se adsorver numa única camada (monocamada) e enquanto a quantidade adsorvida aumenta, o adsorbato irá se ordenando em camadas sucessivas (multicamadas).

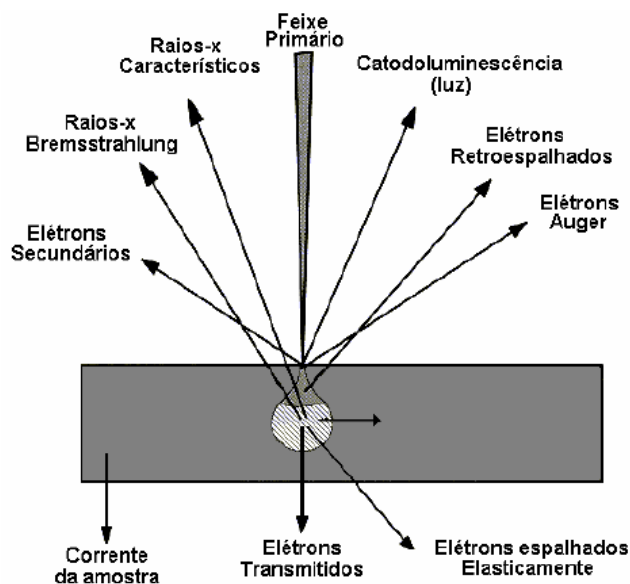
Em razão do ensaio ser realizado em temperatura constante, é possível obter as isotermas de adsorção e desorção do processo, isto é, a medida da quantidade adsorvida nas diferentes pressões de equilíbrio do gás. A forma do gráfico depende das propriedades de superfície e porosidade (FULVIO, 2009). Em geral, as isotermas podem ser decompostas em três regiões. A primeira ocorre a baixa pressão relativa e é onde ocorre a formação da monocamada que fornece informações sobre a área superficial específica do material. É nesta região que deve ser feito o tratamento de B.E.T. para determinação desta propriedade. A segunda região ocorre para valores intermediários de pressão relativa e é referente à formação de multicamadas. A terceira região ocorre para altos valores de pressão relativa e é característica de fenômeno de condensação do volume gasoso (LYRA, 2010).

#### 4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise microestrutural de materiais se faz necessária, uma vez que permite entender as correlações entre microestrutura e propriedades, além de possibilitar prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas. Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons varre toda a superfície da amostra e sua interação emite uma série de radiações como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc., conforme mostra figura 4.25. Estes sinais são utilizados para formação de imagens ou análise da composição da amostra. Segundo Maliska (2012), os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os

retroespalhados. Enquanto o feixe de elétrons primários varre a amostra, estes sinais sofrem modificações de acordo com a variação da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagens de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

Figura 4.25 – Origem das radiações emitidas durante a varredura da amostra



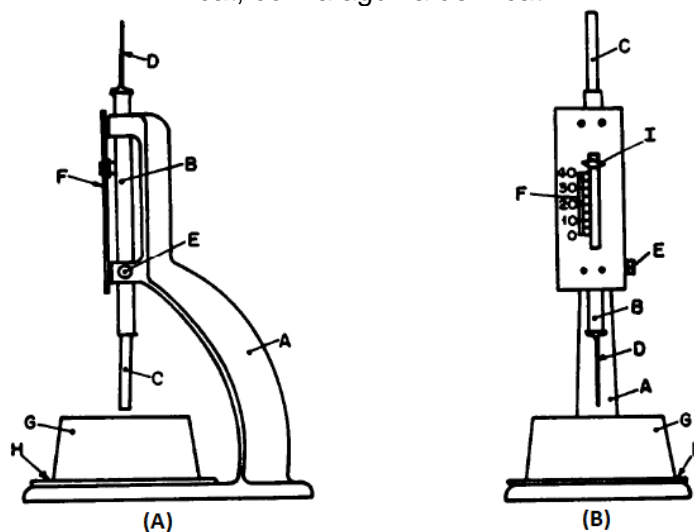
Fonte: MALISKA, 2012

Para análise no MEV é necessário que as amostras sejam preparadas adequadamente, ou seja, devem ser fixadas e metalizadas. Conforme Gross et al. (2014) a amostra deve ser montada de forma adequada no suporte porta amostras do MEV (“stub”), ajustando-se a melhor orientação em relação ao feixe de elétrons e ao coletor. Após a montagem é realizada a cobertura da amostra com metal. Este procedimento tem como objetivo prover ou aumentar a condutividade da superfície da amostra através de uma fina camada (com até 20-30 nm de espessura) de metal, podendo ser ouro, ouro-paládio ou carbono.

#### 4.4.4. Determinação do tempo de pega – Vicat

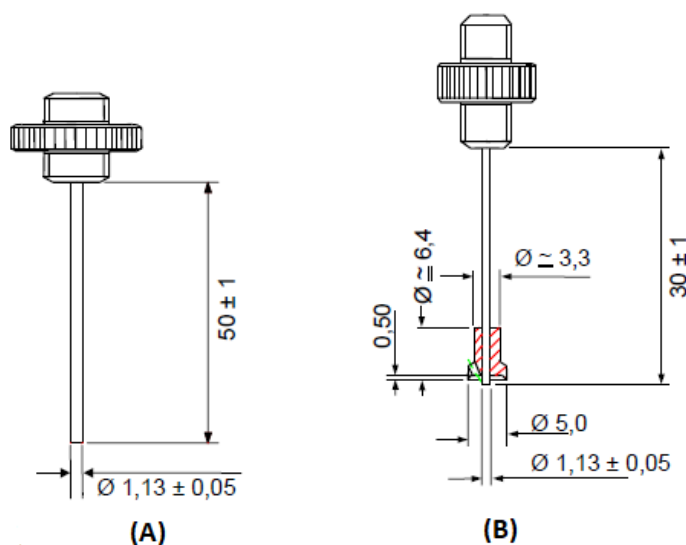
A determinação do tempo de pega é realizada pelo aparelho Vicat em um ensaio de penetração da agulha de Vicat na pasta de cimento no estado fresco. As figuras 4.26 e 4.27 mostram, esquematicamente, o aparelho para realização do ensaio.

Figura 4.26 – Aparelhagem para execução do ensaio de penetração de agulha de Vicat: (A) Vista lateral do aparelho de Vicat com a sonda de Tetmajer; (B) Vista frontal do aparelho de Vicat, com a agulha de Vicat



Fonte: Adaptado da norma NBR NM 43, 2003

Figura 4.27 – Aparelhagem para execução do ensaio de penetração de agulha de Vicat: (A) Agulha para determinação do tempo de pega inicial; (B) Agulha e acessório para determinação do tempo de fim de pega



Fonte: Adaptado da norma NBR NM 43, 2003

#### 4.4.5. Determinação da densidade e porosidade da pasta de cimento endurecida pelo método de Arquimedes

Uma forma de estimar a densidade e volume de poros de materiais porosos é através do Método de Arquimedes. Pelo princípio de Arquimedes um fluido em equilíbrio age sobre um monólito nele imerso (parcial ou totalmente) com uma força vertical orientada de baixo para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de

gravidade do volume de fluido deslocado. Dessa forma é possível determinar a densidade desses materiais, com grande precisão, a partir das medidas de massas, utilizando basicamente uma balança analítica.

#### 4.4.6. Resistência à compressão

A resistência mecânica de um material pode ser definida como a capacidade desse material de suportar as cargas aplicadas sobre ele, sem que o mesmo entre em colapso (ANDRADE E TUTIKIAN, 2011). Diversos fatores podem influenciar a resistência mecânica de materiais cimentícios. Dentre eles podemos citar: porosidade da matriz cimentícia, hidratação do cimento, processo de cura e parâmetros referentes aos procedimentos de moldagem e de ensaio.

A resistência de materiais cimentícios é fortemente influenciada pelo volume de vazios formados principalmente por ação da água (NEVILLE, 2015). A microestrutura da pasta cimentícia endurecida é formada basicamente por: fase sólida, constituída pelo C-S-H (silicato de cálcio hidratado) e hidróxido de cálcio (portlandita), fase líquida, composta pela água (não combinada, fisicamente adsorvida e quimicamente combinada) e os vazios compostos principalmente pelo ar incorporado, ar aprisionado, pelos vazios capilares e pelo espaço interlamelar do C-S-H. Sendo a parte sólida responsável pela resistência mecânica do material, pode-se concluir que os vazios tem grande influência nessa propriedade (ANDRADE E TUTIKIAN, 2011).

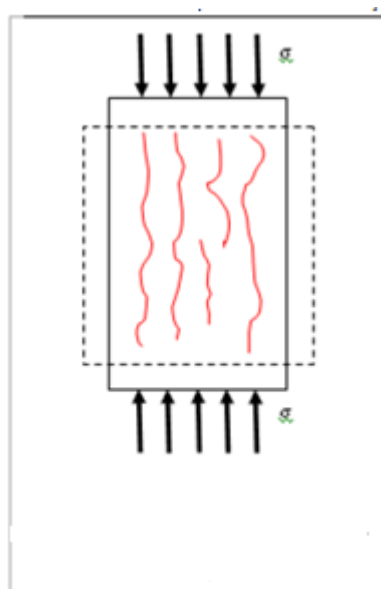
O fator água/cimento é o parâmetro mais importante em materiais cimentícios e tem influência direta em sua resistência mecânica, uma vez que está relacionada à quantidade de água a ser adicionada à mistura. Desta forma pode-se dizer que quanto menor o fator água/cimento maiores serão os valores de resistência mecânica, até certo ponto, pois deve-se levar em consideração a quantidade de água mínima necessária à hidratação do cimento Portland e à trabalhabilidade para formar uma estrutura mais densa e homogênea (ANDRADE E TUTIKIAN, 2011).

Os procedimentos relacionados à execução do ensaio de resistência à compressão de materiais cimentícios devem ser padronizados de forma a evitar possíveis diferenças provenientes de procedimentos inapropriados de preparo e execução. No Brasil a ABNT NBR 5738:2008 padroniza a moldagem de corpos-de-

prova empregados em ensaios para determinação da resistência de compósitos cimentícios. Para ensaios de resistência à compressão, os corpos-de-prova devem possuir formato cilíndrico e altura igual ao dobro do diâmetro. A superfície dos corpos-de-prova deve ser regularizada para evitar concentrações de tensão nas amostras.

A ABNT NBR 5739:2007 padroniza a execução do ensaio de resistência à compressão de compósitos cimentícios. Após retificação, os corpos-de-prova são dispostos na prensa para realização do ensaio. Durante o ensaio o equipamento exerce uma deformação aumentando gradualmente a força de compressão levando o corpo-de-prova a fissuração até que o mesmo venha a romper, conforme ilustrado na figura 4.28.

Figura 4.28 – Comportamento da fissuração em corpos-de-prova durante o ensaio de compressão



Fonte: Adaptado ANDRADE E TUTIKIAN, 2011

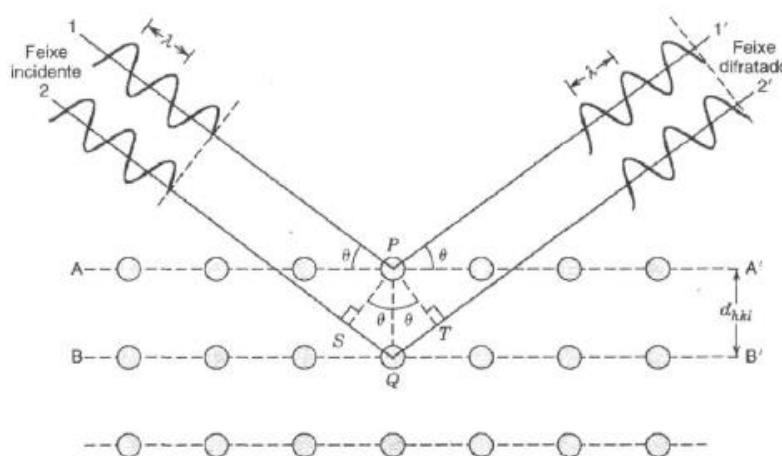
#### 4.4.7. Análise mineralógica – Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma das técnicas mais utilizadas para caracterização estrutural de materiais. Esta técnica se fundamenta na presença de estrutura cristalina no material ou na periodicidade do arranjo atômico. Não é aplicável em materiais sólidos amorfos.

Quando um feixe de raios X monocromáticos incide sobre um material cristalino ocorre o fenômeno da difração. Os átomos funcionam como obstáculos, ou centros de espalhamento dos raios X e pode ser considerado como uma fonte de emissão esférica de radiação.

Ao se incidir um feixe de raios X sobre um cristal, onde os átomos estão repetidamente espaçados, cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação. Nestas condições poderá haver interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente. O comprimento de onda da radiação incidente deve ser da mesma ordem de grandeza do tamanho da partícula a ser analisada.

Figura 4.29 – Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').



Fonte: CALLISTER, 2002

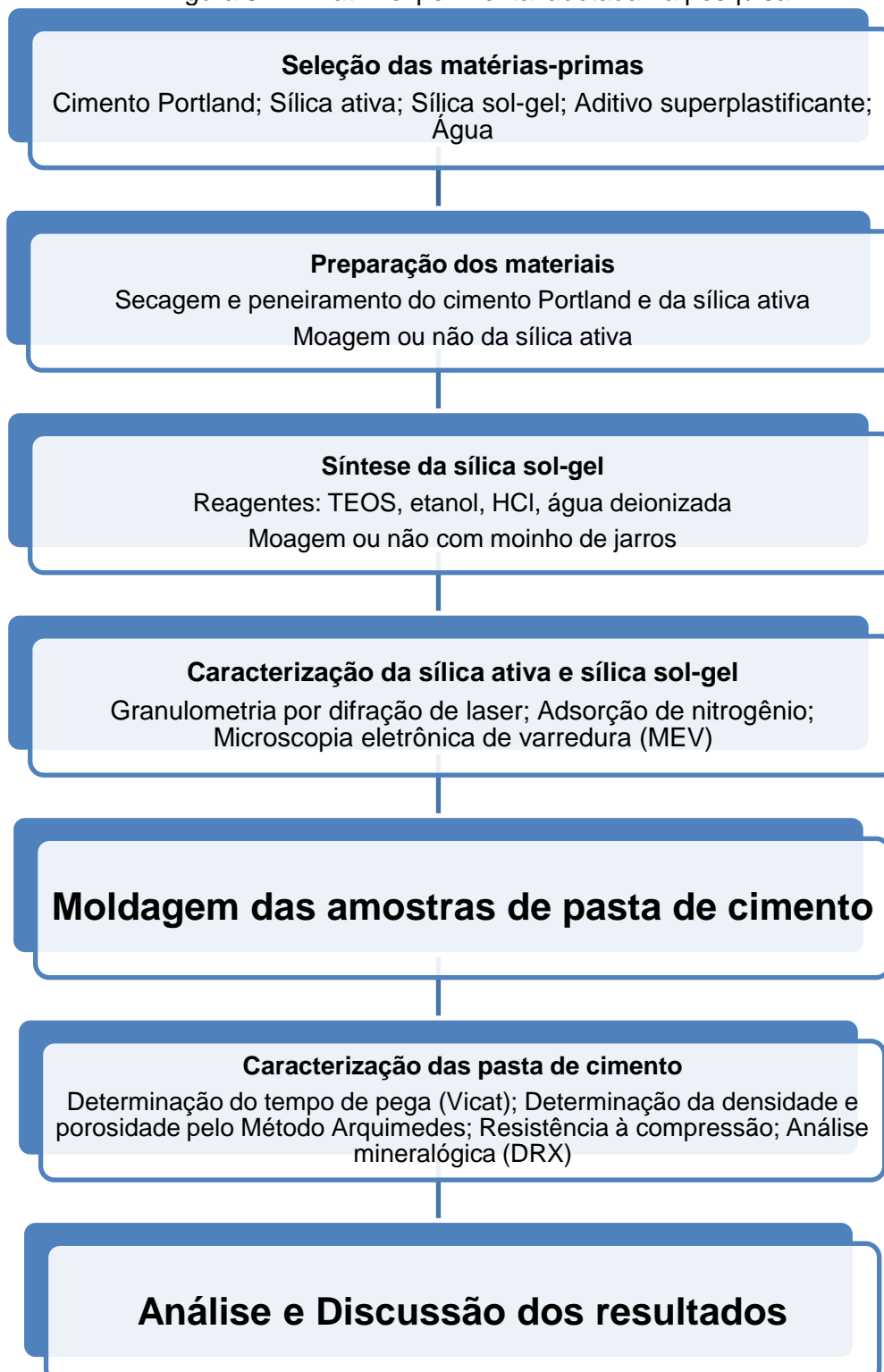
A difração de raios X obedece a Lei de Bragg, que designa a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a produziram (específico para cada fase cristalina).

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X podemos citar: a confiabilidade dos resultados obtidos, visto que o perfil de difração é característico para cada fase cristalina, simplicidade e rapidez, possibilidade de análise de materiais compostos, análise quantitativa.

## 5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A matriz experimental adotada nesta pesquisa é apresentada esquematicamente na figura 5.1.

Figura 5.1 – Matriz experimental adotada na pesquisa



## 5.1. Matérias-primas

As especificações dos materiais utilizados nesta pesquisa estão descritas a seguir.

### 5.1.1. Cimento Portland

O cimento utilizado foi o cimento Portland CPV-ARI, de alta resistência inicial. É um tipo de cimento com baixo teor de adições, por este motivo foi escolhido para realização dos experimentos. Este material possui massa específica de 3,11 g/cm<sup>3</sup>, área superficial específica de 0,470 m<sup>2</sup>/g e diâmetro médio de partículas de 10 µm.

### 5.1.2. Sílica ativa

A sílica ativa utilizada possui coloração cinza e encontra-se na forma de pó. O material foi fornecido pela empresa Tecnosil Indústria e Comércio de Materiais de Construção LTDA. De acordo com certificado de análise do fabricante, a sílica ativa possui massa específica de 2,40 g/cm<sup>3</sup>, área superficial específica de 19,0 m<sup>2</sup>/g, diâmetro médio de partículas de 0,20 µm e densidade volumétrica de 0,45 g/cm<sup>3</sup>. A composição química do material está descrita na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Composição química quantitativa da sílica ativa (TECNOSIL, 2015)

Características	Sigla	(%)
Óxido de silício	SiO <sub>2</sub>	95,0
Óxido de sódio	Na <sub>2</sub> O	0,2
Óxido de ferro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1
Óxido de cálcio	CaO	0,4
Óxido de alumínio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3
Óxido de magnésio	MgO	0,5
Óxido de potássio	K <sub>2</sub> O	1,0
Perda ao fogo	PF	1,8
Equivalente alcalino em Na <sub>2</sub> O	-	0,9
Umidade	-	0,1
Retido em 45 µm (325 mesh)	-	1,0



### 5.1.3. Sílica sol-gel

A sílica sol-gel utilizada foi sintetizada em laboratório via rota sol-gel utilizando como precursor de sílica o tetraetilortosilicato (TEOS), álcool etílico (etanol) como solvente, água e ácido clorídrico (HCl) como catalisador. A proporção molar de reagentes adotada foi 1/4/4/0,001. O procedimento para síntese do material será descrito posteriormente.

A sílica nanoestruturada utilizada no preparo das pastas de cimento foi sintetizada no laboratório de Materiais Metálicos do DEMC/UFMG a partir do processo sol-gel, sendo denominada sílica sol-gel. Os reagentes utilizados foram: o precursor de sílica tetraetilortosilicato (TEOS), álcool etílico (etanol), água deionizada e ácido clorídrico (HCl), conforme mostrado na figura 5.2.

A proporção de reagentes (TEOS/etanol/água/HCl) foi dada pela razão molar 1/4/4/0,001 (HOUMARD et al.,2014). Os volumes de reagentes foram calculados a partir das massas moleculares e densidade desses materiais e das razões molares requeridas e é mostrado na tabela 5.2. Utilizando esta proporção de reagentes foi possível obter ao final do processo uma massa aproximada de 60 g de sílica sol-gel ( $\text{SiO}_2$ ).

Figura 5.2 – Reagentes utilizados na síntese da sílica sol-gel: (A) água deionizada; (B) TEOS; (C) etanol; (D) ácido clorídrico (HCl)



Fonte: Autora

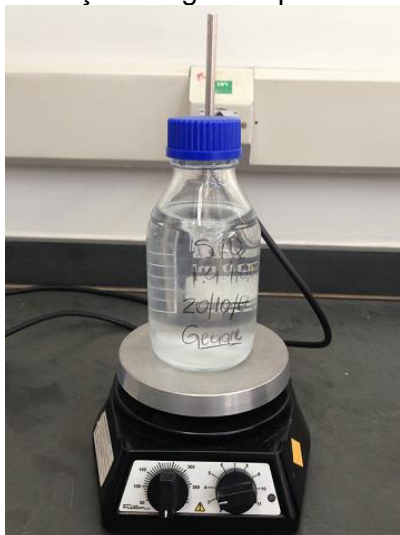
Tabela 5.2 – Volume de reagentes para síntese da sílica sol-gel

Reagentes	Unidade	Volume
TEOS [Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	mL	223,0
Água deionizada (H <sub>2</sub> O)	mL	72,0
Álcool etílico (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	mL	233,0
Ácido clorídrico (HCl)	μL	84,0

O processo de síntese da sílica sol-gel é composto basicamente pelas seguintes etapas: preparação da solução, gelificação, envelhecimento, secagem e moagem. O procedimento para a síntese seguiu o seguinte roteiro:

- Foi realizado, primeiramente, a ambientação dos instrumentos e recipientes;
- O álcool etílico foi misturado à água em recipiente de vidro e levado para o agitador magnético Fisatom modelo 752A em velocidade nível 3;
- Logo depois, o ácido clorídrico foi adicionado à mistura e agitado por 10 minutos;
- O precursor de sílica (TEOS) foi adicionado à solução que permaneceu em agitação por 1 hora (Figura 5.3)

Figura 5.3 – Solução sol-gel em processo de agitação



Fonte: Autora

- Após esse tempo, o agitador magnético foi desligado e a mistura foi levada à estufa a 80°C até gelificação total da solução. Em seguida, o material permaneceu na estufa a 90°C por mais 48 horas, com o recipiente destampado para secagem;

Figura 5.4 – Sílica sol-gel após 48 horas na estufa a 90°C



Fonte: Autora

- A seguir o material foi lavado com água corrente e levado para secar novamente na estufa a 90°C por 24 horas, em recipiente de vidro e destampado. Após secagem, a estufa foi desligada e a sílica sol-gel permaneceu dentro da mesma até total resfriamento;
- A trituração do material foi realizada manualmente utilizando um almofariz e pistilo, ambos de porcelana (Figura 5.5);

Figura 5.5 – Trituração manual da sílica sol-gel



Fonte: Autora

- Além da trituração manual, parte da sílica sol-gel foi também moída em moinho de jarros, por aproximadamente 12 horas;

- Ambas foram acondicionadas em recipiente adequado para evitar contato com umidade.

#### 5.1.4. Aditivo superplastificante

O aditivo dispersante utilizado é um superplastificante de 3ª geração a base de policarboxilato éter, cujo nome comercial é Glenium 51, produzido pela BASF S/A. Os polímeros de éter policarboxílico possuem largas cadeias laterais que se depositam na superfície das partículas de cimento iniciando o mecanismo de dispersão eletrostática. Com esse mecanismo, mesmo durante o início do processo de hidratação do cimento, o polímero continua atuando promovendo a dispersão das partículas. As especificações técnicas do aditivo estão descritas na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Especificações técnicas do aditivo superplastificante (BASF/2015)

Propriedades	Definição
Base química	Éter policarboxílico
Aspecto	Líquido
Cor	Bege
pH	5 – 7
Densidade	1,067 – 1,107 g/cm <sup>3</sup>
Sólidos	28,5 – 31,5%
Viscosidade	< 150 cps
Ação secundária: redutor de água	
Solubilidade em água: total	
Não contém cloreto de cálcio ou ingredientes a base de cloreto	

De acordo com o fabricante, o aditivo deve ser utilizado nas dosagens de 0,2% a 1,0% sobre o peso de cimento (s.p.c), portanto nesta pesquisa, para obter maior fluidez da pasta de cimento, foi utilizada a dosagem de 2,0% s.p.c.

#### 5.1.5. Água de amassamento

A água utilizada nos processos realizados nesta pesquisa, exceto para síntese da sílica sol-gel, foi disponibilizada pela rede pública de abastecimento. Esta água está em conformidade com as recomendações da NBR/15900-09 e é considerada adequada para uso como água de amassamento para concretos e compósitos cimentícios sem necessidade de testes.

## 5.2. Caracterização das matérias-primas

A sílica ativa (moída ou não moída) e a sílica sol-gel (moída manualmente ou com moinho) foram preparadas e enviadas para realização de ensaios de caracterização estrutural e demais propriedades relevantes. As técnicas utilizadas foram: granulometria por difração de laser, ensaio de adsorção de nitrogênio e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 5.2.1. Granulometria por difração de laser

A análise granulométrica das sílicas (ativa e sol-gel) utilizadas nesta pesquisa foi realizada no laboratório de Caracterização de materiais sólidos do INCT-Acqua em um granulômetro a laser CILAS 1064. Este granulômetro integra duas fontes de laser sequenciadas posicionadas a 0° e 45°, para produzir um padrão de difração que é projetada sobre as partículas e, detectadas e interpretadas por um software possibilitando medidas de tamanho entre 0,04 e 500 µm. A análise granulométrica foi realizada dispersando as sílicas em água, sem uso de dispersante, no equipamento.

### 5.2.2. Ensaio de adsorção de nitrogênio

A área superficial específica, o tamanho dos poros e o volume de poros das sílicas ativa e sol-gel utilizadas nesta pesquisa foram determinadas, após secagem a 150°C no vácuo, a partir do ensaio de adsorção de nitrogênio em equipamento Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e Surface Area e Pore Size Analyzer no laboratório de Caracterização de materiais sólidos do INCT-Acqua.

### 5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para determinação da morfologia das sílicas ativa e sol-gel utilizadas nesta pesquisa, amostras foram preparadas e enviadas ao Centro de Microscopia (CM-UFMG) para realização de análise usando o microscópio eletrônico de varredura FEG – Quanta 200 FEI. Os pós de sílica foram espalhados em fita de carbono e depois metalizados para obter imagens de elétrons secundários de qualidade.

### 5.3. Preparação das pastas de cimento

O cimento Portland e a sílica ativa foram secos em estufa a 90°C por 12 horas aproximadamente, resfriadas e posteriormente peneiradas. Parte das sílicas ativa e sol-gel foram moídas em moinho de jarros, por aproximadamente 12 horas, com o intuito de conseguir dispersar melhor essa adição nas pastas de cimento moldadas e avaliar esse efeito nas propriedades dos materiais. O equipamento utilizado para moagem do material foi um moinho de jarros de três roletes modelo SL – 34 da Solab (Figura 5.6).

Figura 5.6 – Moinho de jarros utilizado na moagem das sílicas



Fonte: Autora

No preparo das amostras de pasta de cimento foram utilizadas adições de sílica ativa moída e não moída, bem como, sílica sol-gel moída e não moída. Partindo da dosagem desenvolvida e utilizada por Costa (2016), as quantidades de adição empregadas foram 25%, 20%, 15% e 10% sobre a massa de cimento utilizada e os fatores água/cimento ( $a/c$ ) adotados foram 0,35; 0,30; 0,25 e 0,20. Por conter adição de material fino (sílica ativa e sílica sol-gel) e utilizar baixas razão  $a/c$ , foi necessário a utilização de aditivo superplastificante para obter uma melhor trabalhabilidade com menor quantidade de água. Em acordo com Castro et al. (2009); Lyra (2010); Hartmann et al. (2011) e Neville (2015) o aditivo superplastificante foi superdosado para possibilitar a redução da razão  $a/c$ . A tabela 5.4 apresenta a dosagem de materiais utilizada na preparação das pastas de cimento.

Tabela 5.4 – Dosagem utilizada para preparação das pastas de cimento

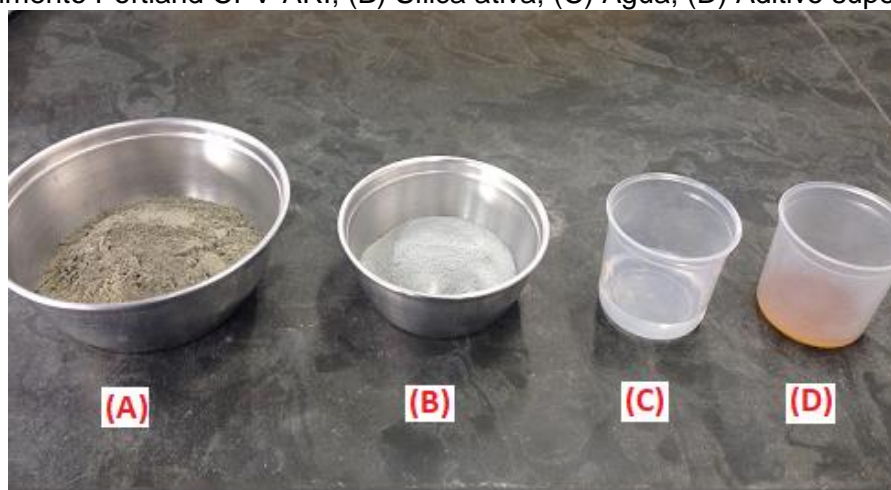
Componente	Dosagem
Cimento Portland CPV-ARI	1
Sílica ativa ou sílica sol-gel*	25%; 20%; 15%; 10%
Aditivo superplastificante**	2%
Fator a/c	0,35; 0,30; 0,25; 0,20

\*Porcentagens sobre a massa de cimento utilizada

\*\*Porcentagem sobre a massa de cimento utilizada, considerando o teor de sólidos do aditivo

Na primeira etapa da pesquisa foram preparadas amostras contendo adição de sílica ativa moída ou não moída com o objetivo de otimizar a quantidade de adição e fator a/c a ser utilizada. Para este fim, fixou-se a quantidade de sílica em 25%, em acordo com Costa (2016) e, assim, produziu-se quatro lotes de amostras de pasta de cimento contendo sílica ativa moída e quatro lotes contendo sílica ativa não moída para cada fator a/c, para avaliação do efeito da moagem da sílica sobre a microestrutura da pasta e determinação da quantidade de água ótima a ser adotada. Em seguida para determinação da quantidade de sílica ativa a ser utilizada, o fator a/c foi fixado de acordo com os primeiros resultados obtidos e produziu-se quatro lotes de amostras variando-se a quantidade de sílica ativa. Os materiais utilizados estão representados na figura 5.7.

Figura 5.7 – Materiais utilizados na preparação das pastas de cimento com adição de sílica ativa: (A) Cimento Portland CPV-ARI; (B) Sílica ativa; (C) Água; (D) Aditivo superplastificante



Fonte: Autora

Após determinação do fator a/c e quantidade de adição ótimos, foram preparadas as amostras de pasta de cimento com adição de sílica sol-gel. O

procedimento para moldagem das amostras tanto com adição de sílica ativa quanto de sílica sol-gel segue o mesmo roteiro.

A pesagem dos materiais foi realizada em balança com precisão de 0,1 g, modelo Explorer Ohaus. O preparo da pasta de cimento foi realizado em um misturador eletromecânico (argamassadeira), da marca Conteco, com capacidade de cinco litros, com dois níveis velocidades (alta/baixa), com hélice naval e movimento planetário. Primeiramente foi realizada a mistura dos materiais secos por aproximadamente 5 minutos, alternando entre velocidade alta e baixa. Para evitar dissipação dos materiais durante a mistura, optou-se por revestir o equipamento com papel filme, conforme mostra figura 5.8.

Figura 5.8 – Mistura dos materiais secos



Fonte: Autora

Em seguida, parte da água foi adicionada gradativamente à mistura de pós. Durante este processo a argamassadeira permaneceu em velocidade baixa por 3 minutos e posteriormente em velocidade alta por 2 minutos. Logo após, o restante da água, misturado ao superplastificante, foi adicionado à pasta e a mesma permaneceu em processo de mistura durante 20 minutos, tempo necessário para alcançar a fluidez desejada, alternando-se a velocidade da argamassadeira (alta/baixa). A figura 5.9 mostra a consistência final da pasta de cimento.



Figura 5.9 – Aspecto da pasta de cimento após término da mistura



Fonte: Autora

#### 5.4. Moldagem dos corpos-de-prova

Os moldes utilizados para produção das amostras foram confeccionados em PVC, que é um material rígido, inerte e não absorvente, conforme preconizado pela NBR 5738:2015. Moldes em formato cilíndrico com dimensões de 50 mm de altura e 25 mm de diâmetro externo (diâmetro interno  $\approx$  21,5 mm) respeitando o item da norma que recomenda que as amostras devem ter altura igual a duas vezes o diâmetro da base para ensaio de compressão (NBR 5738, 2015). A pasta de cimento pronta foi vertida nesses moldes e adensadas com auxílio de um fio metálico para eliminação das bolhas de ar. Para facilitar a futura desmoldagem, o interior dos moldes foi coberto com uma fina camada de vaselina sólida, bem como, sua borda inferior, para facilitar a aderência dos moldes na placa onde foram colocados. Dessa forma evita-se fuga da pasta de cimento para fora da fôrma. Os moldes foram cobertos com filme plástico para evitar perda de umidade para o ambiente (figura 5.10). Após 48 horas, as amostras foram desformadas com auxílio do aparato mostrado na figura 5.11. As amostras destinadas aos ensaios com 28 dias de cura foram imersas em água à temperatura ambiente e acondicionadas adequadamente até completar o período para realização dos ensaios (figura 5.12). As outras amostras foram postas para secar em estufa à temperatura de 90°C por 12 horas, aproximadamente, para realização dos ensaios pertinentes.

Figura 5.10 – Moldes preenchidos e cobertos com filme plástico



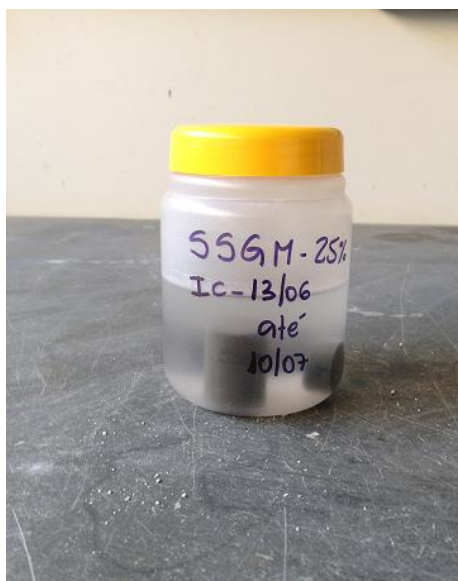
Fonte: Autora

Figura 5.11 – Aparato utilizado para desforma das amostras



Fonte: Autora

Figura 5.12 – Amostras submetidas à cura submersa em água, à temperatura ambiente



Fonte: Autora

Antes da realização dos ensaios, as amostras passaram por um processo de retificação, conforme recomendado pela NBR/5738-15, em uma máquina de corte Low Speed Precise Saw, modelo DTQ-5, à velocidade de 400 rpm, com disco de corte e resfriamento da lâmina com água (Figura 5.13). Este procedimento é necessário, particularmente para o ensaio de resistência à compressão, pois as amostras devem apresentar topos paralelos, lisos e íntegros, a fim de evitar concentrações de tensão locais nas amostras durante o ensaio.

Figura 5.13 – Processo de retificação dos corpos-de-prova



Fonte: Autora

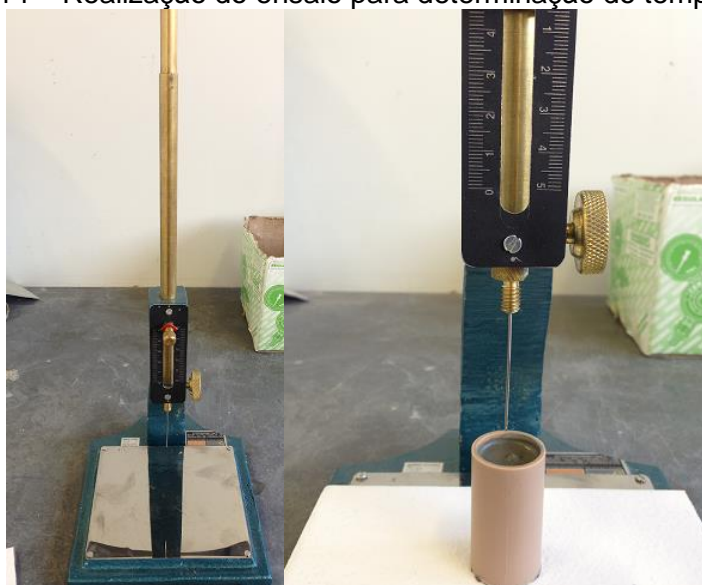
## 5.5. Caracterização das pastas de cimento

Os ensaios realizados nas amostras de pasta de cimento foram: Determinação do tempo de pega (Vicat), Determinação da densidade e porosidade pelo Método de Arquimedes, Ensaio de Resistência à compressão e Difração de raios X (DRX).

### 5.5.1. Determinação do tempo de pega (Vicat)

Este ensaio foi realizado em todas as pastas produzidas, no estado fresco, em equipamento conforme com as normas ABNT NBR NM 43:2003 e ABNT NBR NM 65:2002, para determinação do tempo de início e fim de pega, conforme mostrado na figura 5.14. Além disso, o ensaio deve permitir também discutir as velocidades das reações de hidratação do cimento, bem como as reações pozolânicas.

Figura 5.14 – Realização do ensaio para determinação do tempo de pega



Fonte: Autora

### 5.5.2. Determinação da densidade e porosidade da pasta de cimento endurecida pelo Método de Arquimedes

Este método foi utilizado para determinar a densidade, porosidade total, porosidade aberta e fechada das amostras de pasta de cimento produzidas tanto com adição de sílica ativa quanto sílica sol-gel. O ensaio foi realizado em amostras

com 3 e 28 dias de cura, previamente secas em estufa a 90°C por 12 horas, utilizando água como fluido. Para realização do ensaio foi necessário adaptar um aparato à balança analítica para medição das massas. A balança utilizada no procedimento foi uma balança de precisão Marte, modelo AD 330, capacidade mínima de 0,02 g e capacidade máxima de 340 g. O aparato é composto de duas plataformas, uma para medição submersa e outra para medição seca e úmida, como mostrado na figura 5.15.

Figura 5.15 – Aparato acoplado à balança para determinação da densidade e porosidade das amostras de pasta de cimento



Fonte: Autora

As etapas do processo estão descritas a seguir e algumas etapas ilustradas na figura 5.16:

- As amostras foram retiradas do processo de cura e postas para secar em uma estufa a 90°C por 12 horas;
- Em seguida as amostras foram pesadas para obtenção de sua massa seca;
- Após obtenção da massa seca, as amostras foram imersas em um recipiente com água a temperatura ambiente e submetida à vácuo. Este procedimento é necessário para remover o ar aprisionado nos poros da matriz, garantindo que estes estejam totalmente preenchidos com água;
- Em seguida as amostras foram pesadas, com auxílio do aparato, para determinação da massa úmida. É necessário, antes da pesagem, remover o excesso de água na superfície da amostra.

- Posteriormente foi realizada a pesagem das amostras submersas. Nesta etapa é importante garantir que a amostra esteja totalmente imersa no líquido e que não esteja em contato com as paredes do recipiente. O líquido utilizado foi água à temperatura ambiente.

Após obtenção dos valores das massas pertinentes, foi possível calcular a porosidade total e aberta das amostras utilizando as equações (11) e (12) (COSTA, 2016):

$$\text{Porosidade total (\%)} = 100 * \left( 1 - \frac{m_g}{d * (m_{umid} - m_{sub})} \right) \quad (11)$$

$$\text{Porosidade aberta (\%)} = 100 * \left( \frac{(m_{umid} - m_g)}{(m_{umid} - m_{sub})} \right) \quad (12)$$

Sendo,

$m_g$  = massa seca (g)

$m_{umid}$  = massa úmida medida fora da água (g)

$m_{sub}$  = massa submersa (g)

$d$  = densidade teórica da amostra após hidratação ( $\text{g/cm}^3$ )

A porosidade fechada foi obtida pela diferença entre porosidade total e porosidade aberta. A densidade foi determinada pela média das massas específicas teóricas dos materiais sólidos utilizados na produção das amostras, ponderada pelas frações mássicas do traço adotado. Os valores das massas específicas adotadas foram:  $3,11 \text{ g/cm}^3$  para o cimento,  $2,40 \text{ g/cm}^3$  para a sílica ativa e  $2,22 \text{ g/cm}^3$  para a sílica sol-gel. A densidade volumétrica ( $\rho$ ) é dada pela quantidade de massa ( $m$ ) em uma unidade de volume ( $v$ ) e calculada pela equação (13):

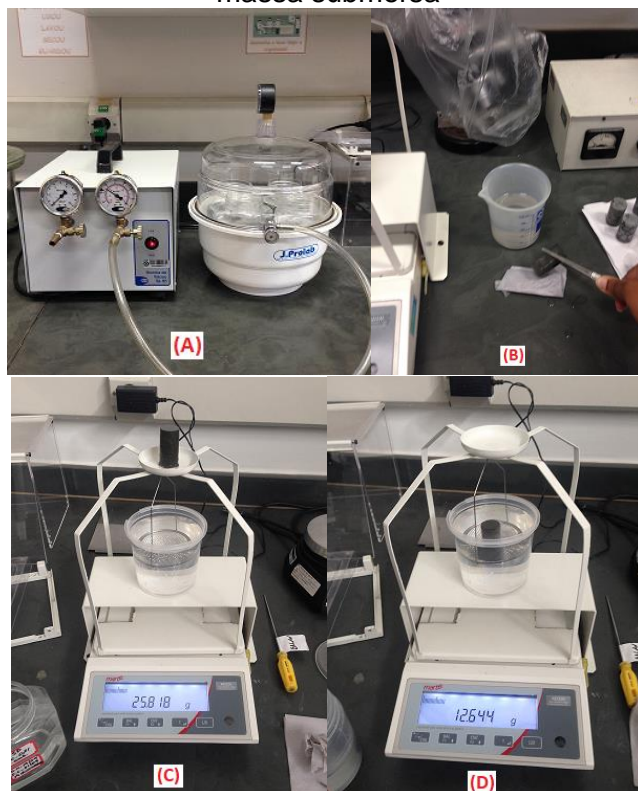
$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{m}{\left(\frac{\pi D^2}{4}\right) * h} \quad (13)$$

Sendo:

$D$  = diâmetro da amostra (cm)

$h$  = altura da amostra (cm)

Figura 5.16 – Etapas do procedimento do Método de Arquimedes: (A) Bomba de vácuo; (B) Remoção do excesso de água da amostra; (C) Obtenção da massa úmida; (D) Obtenção da massa submersa



Fonte: Autora

Após determinação da densidade e porosidade total, aberta e fechada das amostras, as mesmas foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão.

### 5.5.3. Resistência à compressão

Para análise da resistência à compressão das amostras de pasta de cimento produzidas, adotou-se as idades de cura de 3 e 28 dias, sendo ensaiados 4 corpos-de-prova para cada idade. O valor da resistência mecânica adotada foi uma média aritmética dos valores de resistência à compressão de cada corpo-de-prova.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Concreto do Departamento de Engenharia de Materiais de Construção (DEMC-UFMG) utilizando uma prensa hidráulica computadorizada da marca EMIC, modelo 7061, com capacidade de carga máxima de 200.000 Kgf e controle manual de velocidade de aplicação de carga de 0,5 Mpa/s, como mostrado na figura 5.17. As deformações e carregamento aplicado foram lidos e analisados pelo software TESC versão 2.0 conectado à prensa hidráulica.

Figura 5.17 – Prensa hidráulica utilizada no ensaio de resistência à compressão



Fonte: Autora

#### 5.5.4. Difração de raios X (DRX)

Análise semiquantitativa por difração de raios X para averiguação das fases presentes na amostra devido à hidratação do cimento e adições pozolânicas foi realizada em amostras com 60 dias de cura. As amostras foram trituradas e preparadas para análise de difração de raios X. O ensaio foi realizado no Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais em um difratômetro Philips-Panalytical modelo EMPYREAN, utilizando radiação CuK $\alpha$ , monocromador e passo de 0,060. Os resultados obtidos foram analisados a partir da comparação das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratômetro das amostras analisadas com uma amostra de referência, utilizando padrões do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD.



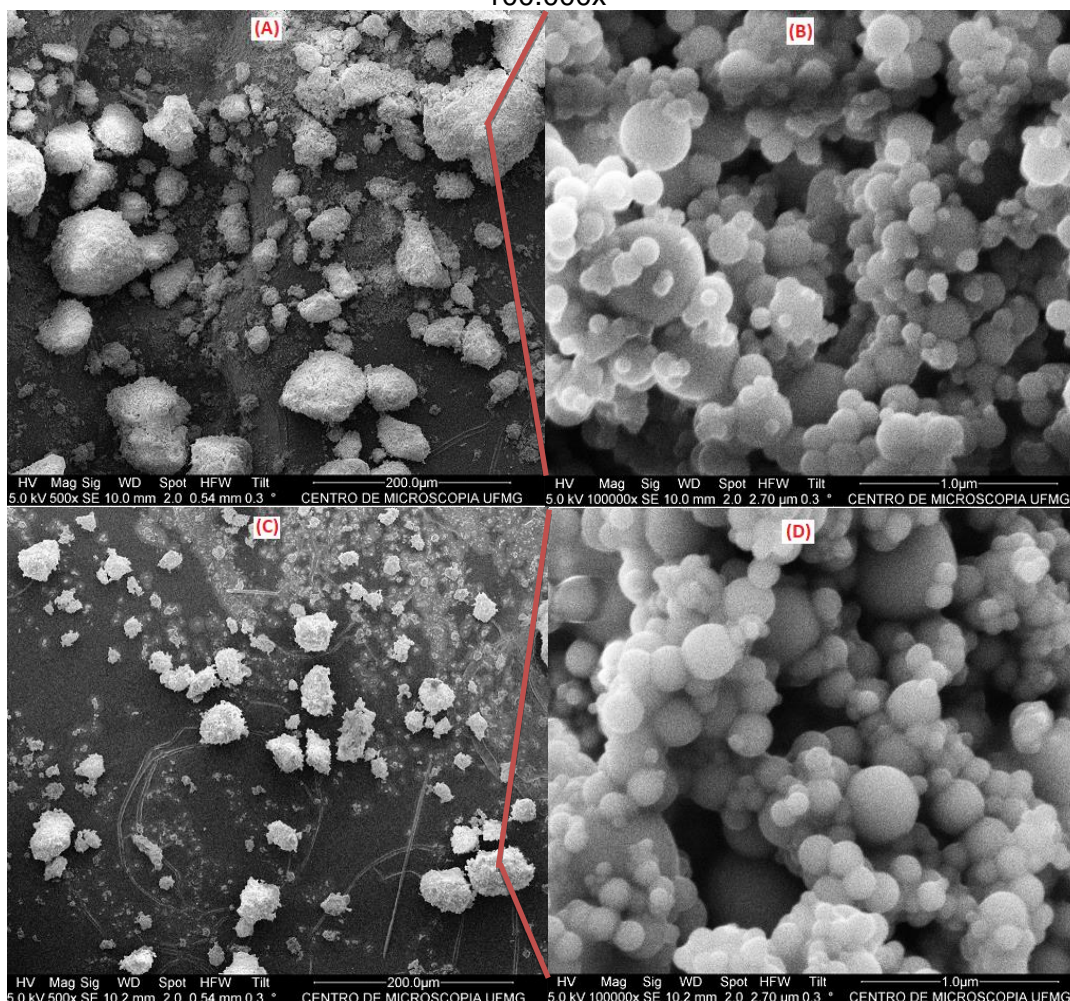
## 6. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 6.1. Caracterização da sílica ativa e sílica sol-gel

#### 6.1.1. Análise microscópica - MEV

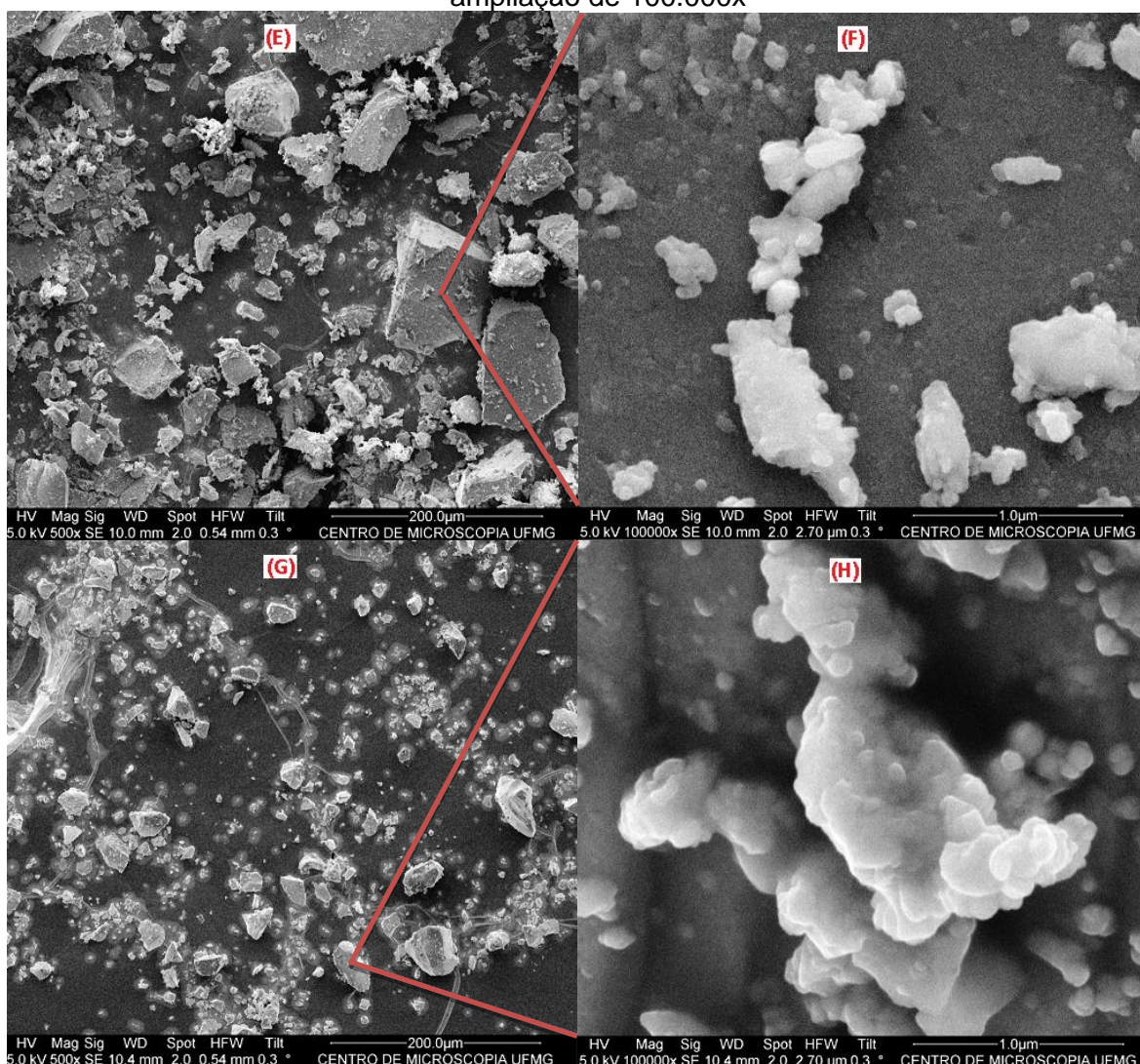
A sílica ativa moída e não moída e a sílica sol-gel moída e não moída foram submetidas à análise microscópica utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas a partir de elétrons secundários, utilizando aumento de 500x e 100.000x. Estas imagens estão representadas nas figuras 6.1 e 6.2. É possível constatar, através da análise das mesmas, que estes materiais possuem estruturas bem distintas.

Figura 6.1 - Micrografia de partículas de sílica ativa não moída e moída obtida com MEV: (A) sílica ativa não moída – ampliação de 500x; (B) sílica ativa não moída – ampliação de 100.000x; (C) sílica ativa moída – ampliação de 500x; (D) sílica ativa moída – ampliação de 100.000x



Fonte: Autora

Figura 6.2 - Micrografia de partículas de sílica sol-gel não moída e moída obtida com MEV: (E) sílica sol-gel não moída – ampliação de 500x; (F) sílica sol-gel não moída – ampliação de 100.000x; (G) sílica sol-gel moída – ampliação de 500x; (H) sílica sol-gel moída – ampliação de 100.000x



Fonte: Autora

Ao considerar as imagens de baixo aumento (A) e (C), é possível observar que a moagem da sílica ativa proporcionou uma ligeira redução dos aglomerados, o que poderia favorecer a densidade de empacotamento das partículas. Com relação à morfologia das partículas, é possível confirmar, a partir da análise das imagens de grande ampliação (B) e (D), que as partículas de sílica ativa possuem formato esférico, mesmo após a moagem, ou seja, o processamento do material não teve efeito sobre a morfologia das partículas, somente sobre os aglomerados. Comparando os aglomerados de sílica ativa (figura 6.1) com os de sílica sol-gel (figura 6.2) é admissível considerar, analisando as imagens de baixa ampliação (A), (C), (E) e (G) que os aglomerados de sílica sol-gel possuem formato irregular. Ao se

avaliar a moagem da sílica sol-gel, é possível detectar pelas imagens de baixa ampliação (E) e (G), que houve considerável redução dos aglomerados. Esse fato torna o empacotamento mais eficiente, que leva à redução dos vazios em matrizes cimentícias que utilizam este material como adição pozolânica. A imagem de alta ampliação (H) mostra que as partículas de sílica sol-gel parecem mais finas após a moagem (até difícil de visualizar às vezes) e bem mais compactadas nos aglomerados. Isso pode possibilitar a redução da quantidade de água necessária à moldagem das amostras.

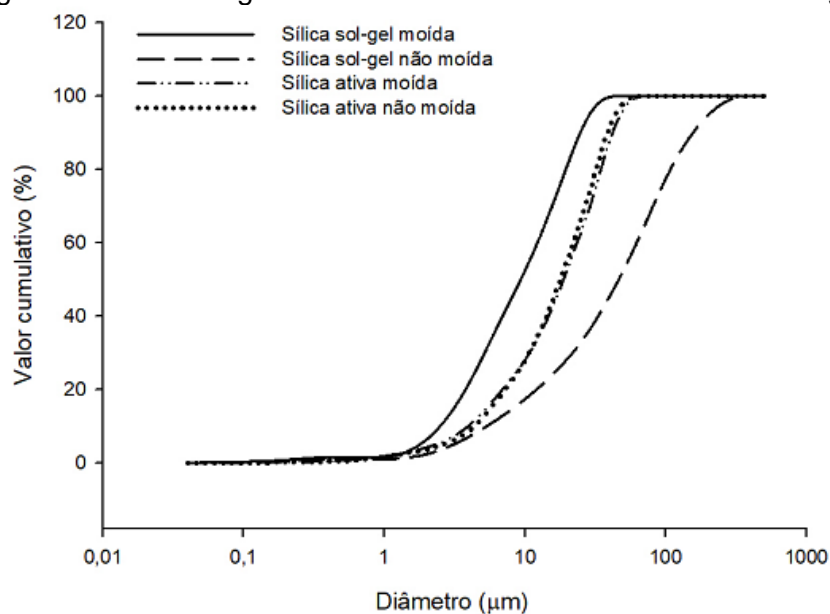
#### 6.1.2. Análise granulométrica

A figura 6.3 e a tabela 6.1 mostram os resultados da análise granulométrica das sílicas ativa moída ou não e das sílicas sol-gel moída ou não obtidas pelo ensaio de granulometria a laser. Vale ressaltar que estes valores não são representativos, pois o granulômetro a laser utilizado não distingue partículas dispersas de partículas aglomeradas, dificultando a obtenção da granulometria real do material.

Pela análise da figura 6.3, é possível verificar que praticamente 100% das partículas das sílicas possuem tamanho inferior a 100  $\mu\text{m}$  e superior a 1  $\mu\text{m}$ . Dessa forma é possível estimar que o tamanho das partículas de sílica ativa moída ou não varia até  $\approx 50 \mu\text{m}$ . O tamanho das partículas de sílica sol-gel moída varia até  $\approx 30 \mu\text{m}$  e o tamanho das partículas da sílica sol-gel não moída varia até  $\approx 150 \mu\text{m}$ .

A tabela 6.1 apresenta o diâmetro correspondente à fração acumulada de 50% e 90%, assim como o diâmetro médio das partículas das sílicas. É possível observar que 50% do volume passante, tanto da sílica ativa moída ou não, quanto da sílica sol-gel moída, possuem diâmetro menor que 20  $\mu\text{m}$  ao passo que a sílica sol-gel não moída apresentou 50% do volume passante com diâmetro muito maior, em torno de 50  $\mu\text{m}$ . Considerando o volume passante a 90%, é possível observar também que a sílica sol-gel não moída apresentou aglomerados com tamanhos muito maiores que as outras sílicas analisadas. Isso mostra que a moagem em moinho de jarros foi bastante eficiente na redução dos aglomerados da sílica sol-gel, o que não se aplica à sílica ativa, pois não houve alteração significativa.

Figura 6.3 – Curvas granulométricas da sílica ativa e da sílica sol-gel



Fonte: Autora

Tabela 6.1 - Distribuição granulométrica da sílica ativa e sílica sol-gel

Amostra	Diâmetro correspondente a 50% de volume passante ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro correspondente a 90% de volume passante ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio das partículas ( $\mu\text{m}$ )
Sílica ativa moída	18,73	41,91	21,21
Sílica ativa não moída	17,83	38,57	20,00
Sílica sol-gel moída	9,32	24,69	11,71
Sílica sol-gel não moída	46,27	156,20	65,88

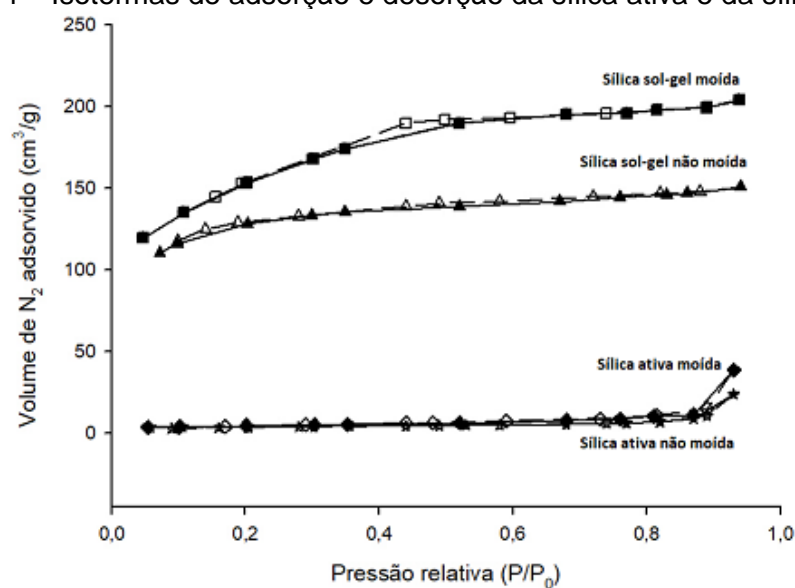
O tamanho e a forma das partículas, bem como a possibilidade de formação de aglomerados são fatores que dificultam o empacotamento das partículas e prejudica a trabalhabilidade de misturas cimentícias que utilizam este material como adição pozolânica. Isso pode levar à formação de porosidade na microestrutura do material e influenciar os resultados da sua inserção em pasta de cimento.

### 6.1.3. Análise de adsorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e desorção das sílicas ativa e sol-gel do ensaio de adsorção de nitrogênio estão representadas na figura 6.4. As isotermas das sílicas

sol-gel mostram que este material possui porosidade bastante elevada com poros muito finos, principalmente após moagem, uma vez que a maior parte do nitrogênio adsorvido ocorreu a pressões relativas abaixo de 0,2, que é característico de materiais microporosos, ou seja, materiais cujo poro possui diâmetro menor que 2 nm. Ao contrário, a sílica ativa mostrou pouca porosidade, mas com poros de tamanhos maiores, conforme pode ser observado pelas isotermas da figura 6.4.

Figura 6.4 – Isotermas de adsorção e desorção da sílica ativa e da sílica sol-gel



Fonte: Autora

Os valores de área superficial específica, tamanho médio dos poros e volume específico dos poros obtidos no ensaio de adsorção de nitrogênio para as sílicas, estão descritas na tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Área superficial específica, tamanho médio dos poros e volume específico dos poros medidos por adsorção de nitrogênio

Amostra	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho médio dos poros (nm)	Volume específico dos poros (cm <sup>3</sup> /g)
Sílica ativa moída	15,64	7,83	0,061
Sílica ativa não moída	12,53	5,96	0,037
Sílica sol-gel moída	499,20	1,26	0,314
Sílica sol-gel não moída	382,36	1,22	0,230

A partir destes resultados é possível verificar que a sílica sol-gel possui área superficial específica muito superior à da sílica ativa. Também a moagem possibilitou um aumento considerável desta área superficial, em torno de 30%. Além disso, a sílica sol-gel possui tamanho médio dos poros muito menor, quando comparadas à sílica ativa, que podem ser classificados como microporos, que corrobora com a análise das isotermas realizada anteriormente. Quanto à porosidade a sílica sol-gel apresenta-se mais porosa que a sílica ativa, principalmente depois da utilização do moinho, ou seja, possui maior volume específico de poros. Isso provavelmente torna esse material mais reativo que a sílica ativa. A moagem da sílica ativa promoveu um sensível aumento da área superficial específica bem como do tamanho médio e volume específico dos poros. Quanto ao tamanho das partículas é possível constatar que o processo de moagem adotado proporcionou redução do tamanho das partículas de sílica ativa e para sílica sol-gel de 25% e 30%. É possível que a sílica ativa possua poros maiores que os apresentados no ensaio. Isso se deve ao fato de que a adsorção de nitrogênio só permite a identificação de poros com tamanho inferior a 140 nm. Para identificação de poros com tamanhos superiores é necessário a realização de outros ensaios. Esses poros com tamanhos elevados podem ser observados nas imagens realizadas no MEV com alta ampliação (figura 6.1B e 6.1D), que mostra a presença de poros muito grandes entre os aglomerados da sílica ativa.

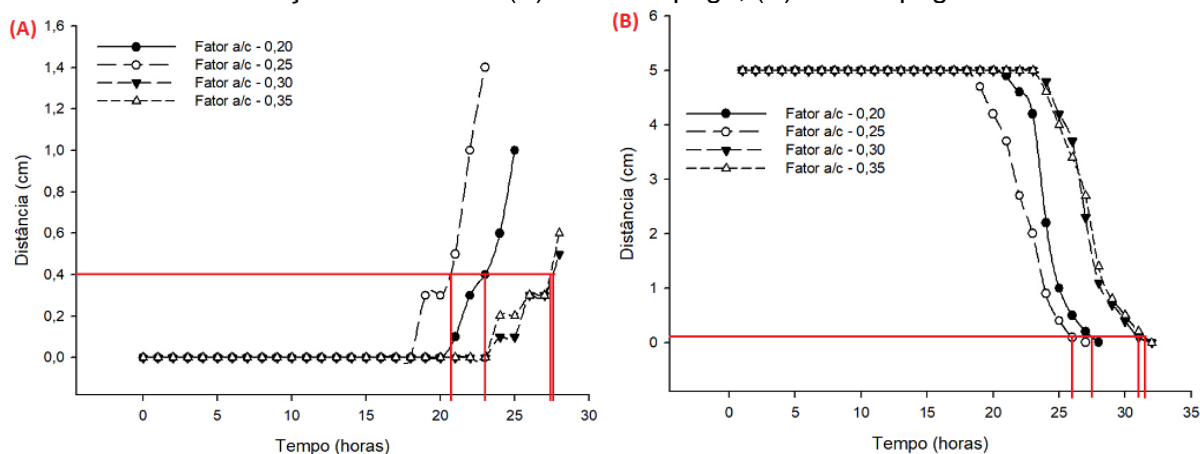
## **6.2. Caracterização das pastas de cimento**

### **6.2.1. Efeitos da moagem e do fator água/cimento**

#### **6.2.1.1. Análise do tempo de pega**

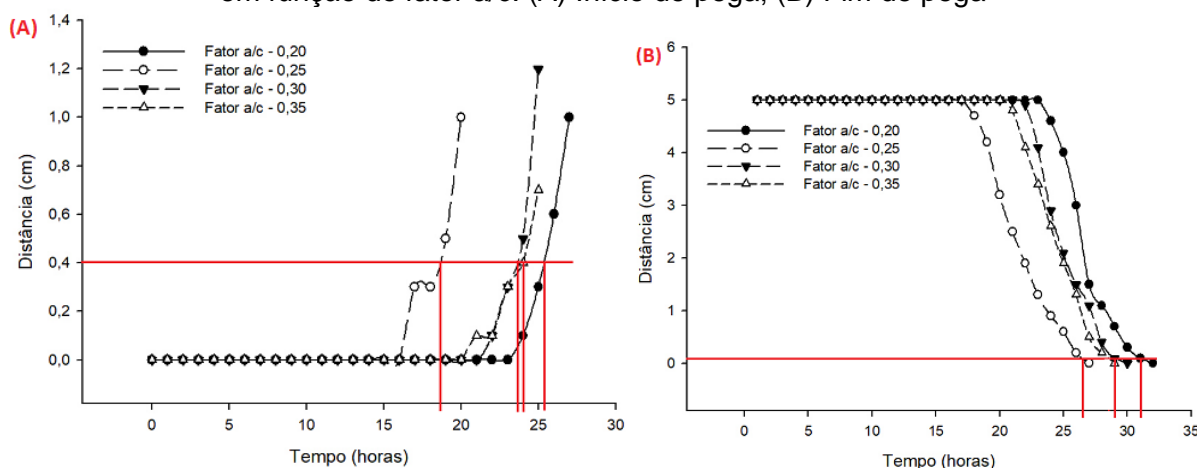
As figuras 6.5 e 6.6 mostram os resultados do ensaio para determinação do tempo de pega para as pastas de cimento com adição de sílica ativa moída e não moída.

Figura 6.5 – Tempos de pega para pasta de cimento com adição de sílica ativa moída em função do fator a/c: (A) Início de pega; (B) Fim de pega



Fonte: Autora

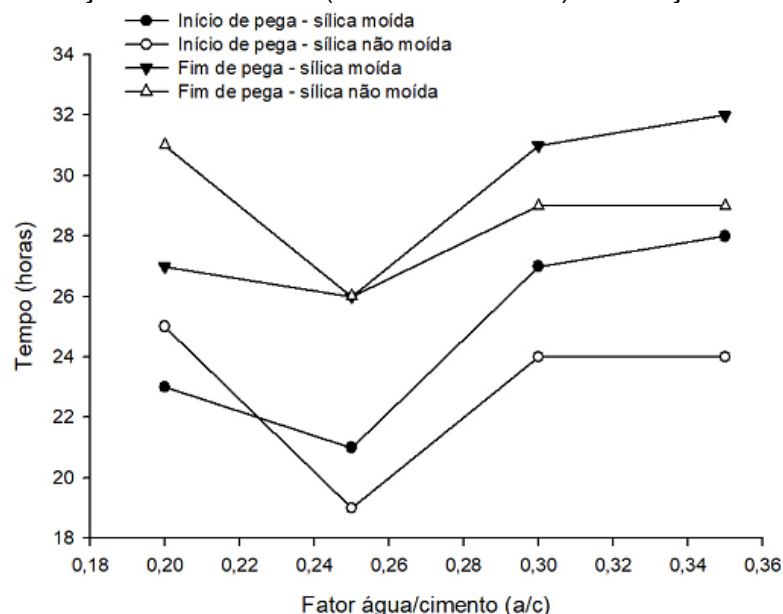
Figura 6.6 – Tempos de pega para pasta de cimento com adição de sílica ativa não moída em função do fator a/c: (A) Início de pega; (B) Fim de pega



Fonte: Autora

Os tempos de pega são definidos pela NBR NM 65:2003. De acordo com esta norma o início de pega é o intervalo de tempo decorrido desde a adição da água ao cimento até o instante em que a agulha de Vicat atinge uma distância de 4 mm da placa base. Do mesmo modo o fim de pega é o tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o instante em que a agulha de Vicat atinge uma distância de 0,5 mm da superfície do molde. A figura 6.7 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos para os tempos de início e fim de pega das amostras.

Figura 6.7 – Comparação entre os tempos de pega das amostras de pasta de cimento contendo adição de sílica ativa (moída/não moída) em função do fator a/c.



É possível observar, a partir dos resultados obtidos, que todas as amostras apresentaram elevado tempo de início de pega e conseqüentemente elevado tempo de fim de pega. Conforme a literatura o início de pega do cimento se dá entre 2 a 4 horas após a mistura da água. As amostras ensaiadas apresentaram elevado tempo de pega provavelmente devido à alta quantidade de aditivo superplastificante utilizada na produção da pasta cimentícia. Os aditivos superplastificante a base de policarboxilato apesar das inúmeras vantagens que possuem, também influenciam as reações de hidratação do cimento, retardando a pega deste. Isso se deve à formação de uma camada que envolve os grãos de cimento, a qual impede o contato das partículas com a água e sua dissolução. Levando em consideração os estágios de hidratação do cimento, descritos anteriormente, a falta de contato da água com as partículas de cimento impede a dissolução dos íons, dificultando a formação da etringita e conseqüentemente aumentando o tempo de indução ou dormência do processo. Outro fator importante é mencionado por Rojas e Cincotto (2013), o efeito de retardo da pega também está relacionado à estrutura molecular do aditivo, uma vez que quanto maior a densidade de carga aniônica do aditivo utilizado maior será o retardo gerado, sendo este o caso deste aditivo. Além dos fatores mencionados anteriormente há também a influência da granulometria das partículas e quantidade de água ou fator água/cimento. A utilização de partículas

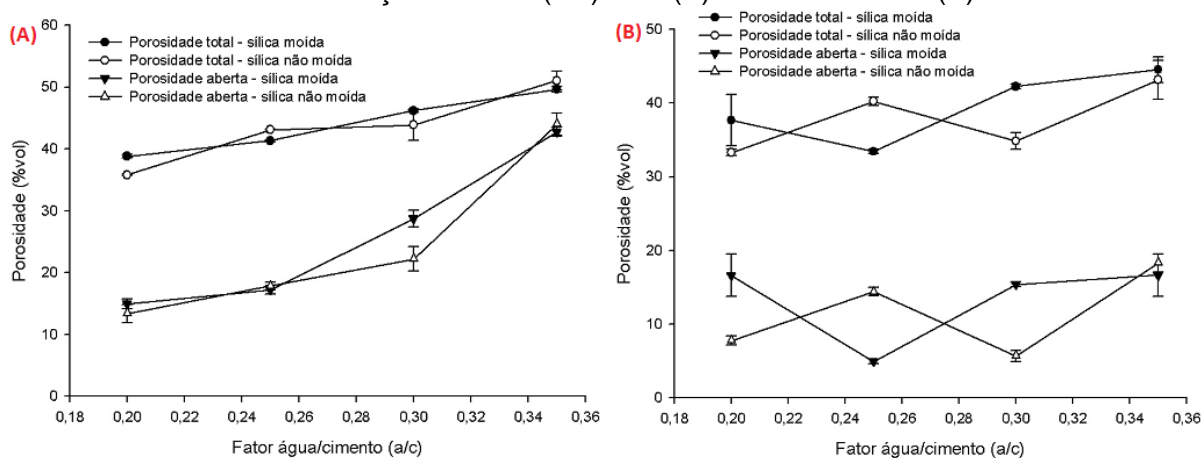


muito finas gera maior retenção de água devido à maior área superficial. Os gráficos da figura 6.7 mostram que a moagem da sílica ativa causou um aumento ainda maior do tempo de pega para as pastas com fator a/c elevado, possivelmente devido à maior quantidade de água e fluidez da pasta que causa afastamento entre as partículas e dificulta as reações de hidratação retardando o endurecimento. Para as pastas com baixa razão a/c, além da influência do superplastificante, há também a interferência da pouca quantidade de água para hidratação do cimento, devido à retenção do líquido que ocorre em decorrência da finura das partículas. O elevado tempo de pega pode se tornar um inconveniente para a aplicação desse material, uma vez que interfere diretamente no tempo de cura, e desforma das peças.

#### 6.2.1.2. Análise da porosidade e densidade

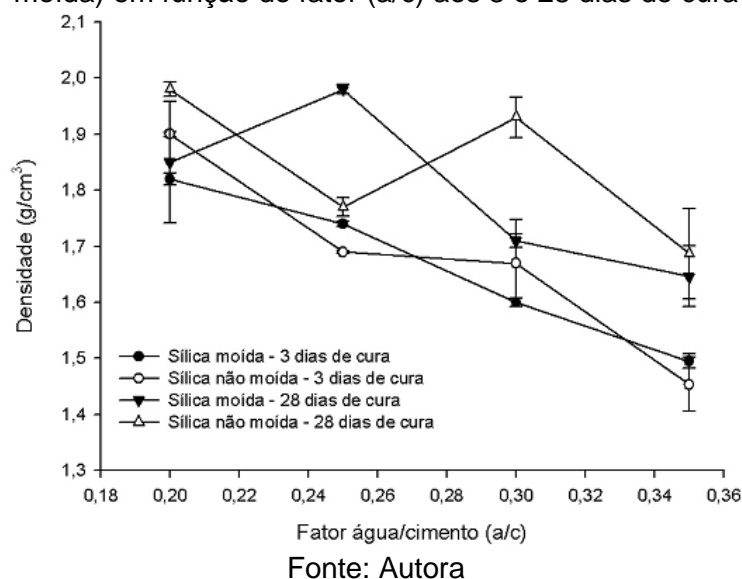
A análise das figuras 6.8 e 6.9 mostra que não houve grande diferenciação nas porosidades e densidade ao se utilizar sílica ativa moída e não moída como adição nas pastas cimentícias, aos 3 e 28 dias de cura, devido ao fato da pouca influência que a moagem teve sobre o tamanho das partículas do material. Com relação à quantidade de água, os resultados evidenciam que quanto mais água a amostra possui maior será sua porosidade e conseqüentemente a densidade irá diminuir.

Figura 6.8 – Porosidade total e aberta das amostras de pasta de cimento com sílica ativa moída e não moída em função do fator (a/c) aos: (A) 3 dias de cura e (B) 28 dias de cura



Fonte: Autora

Figura 6.9 – Densidade das amostras de pasta de cimento com sílica ativa (moída/não moída) em função do fator (a/c) aos 3 e 28 dias de cura



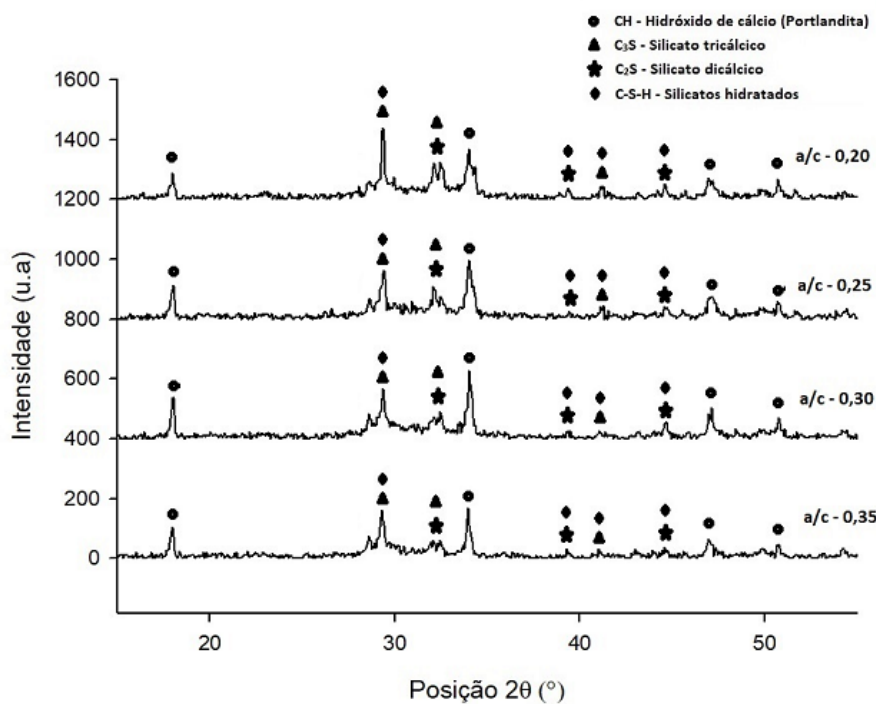
### 6.2.1.3. Análise mineralógica (DRX)

As figuras 6.10 e 6.11 apresentam a análise da difração de raios X nas amostras contendo sílica ativa moída e não moída, em função da razão a/c. É possível constatar a presença de picos representativos das principais fases resultantes da hidratação do cimento, como silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e portlandita (CH ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), e das fases anidras como o silicato tricálcico ou alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ) e silicato dicálcico ou belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ). Os picos das fases de cimento não hidratado ( $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ ) estão geralmente superpostos aos picos de cimento hidratado (C-S-H) que torna as interpretações um pouco intrincadas. Estes difratogramas evidenciam que a hidratação foi menos eficiente para as pastas de cimento contendo sílica ativa não moída, uma vez que os picos referentes à  $\text{C}_2\text{S}$  (posição de aproximadamente  $32^\circ$ ) apresentam-se menos intensos com a moagem. Ademais os picos de portlandita também possuem baixa intensidade.

O ensaio de difração de raios X foi realizado aos 60 dias de cura das amostras de pasta de cimento. É possível observar que mesmo após esse período, ainda há presença de portlandita. Como mencionado anteriormente, a utilização da sílica ativa moída como adição pozolânica parece ter proporcionado maior hidratação do cimento, maior formação de silicatos hidratados ocasionando maior precipitação de portlandita. Este fato pode ser comprovado pela intensidade dos picos dessa fase, mostrados nas figuras 6.10 e 6.11. Isso porque a sílica serve como

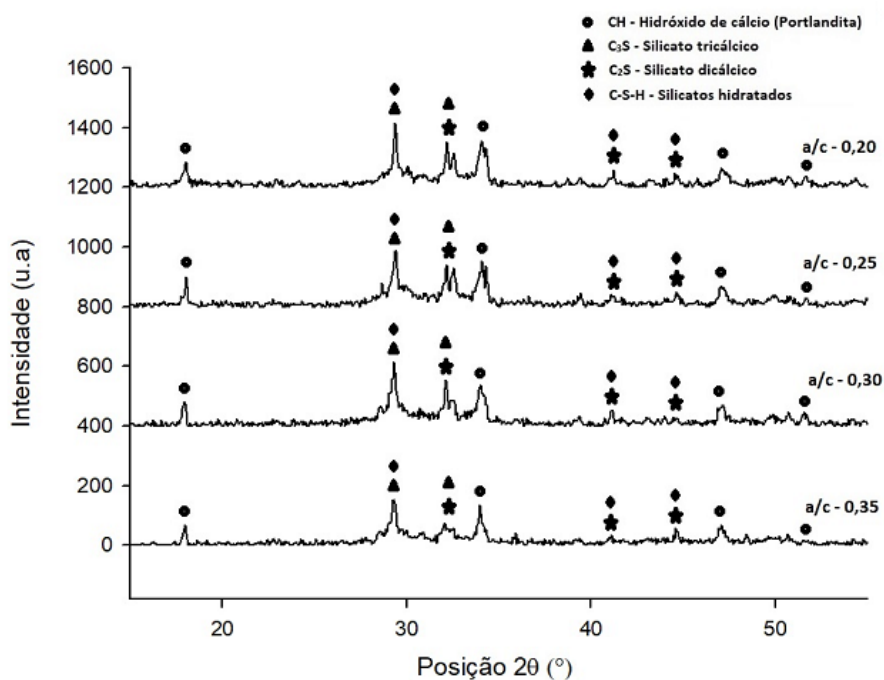
ponto de nucleação para formação de silicatos hidratados, podendo este fenômeno ser acelerado com a moagem do material, pois haverá maior área superficial disponível para reação.

Figura 6.10 – Difratogramas das pastas de cimento com adição de sílica ativa moída



Fonte: Autora

Figura 6.11 – Difratogramas das pastas de cimento com adição de sílica ativa não moída



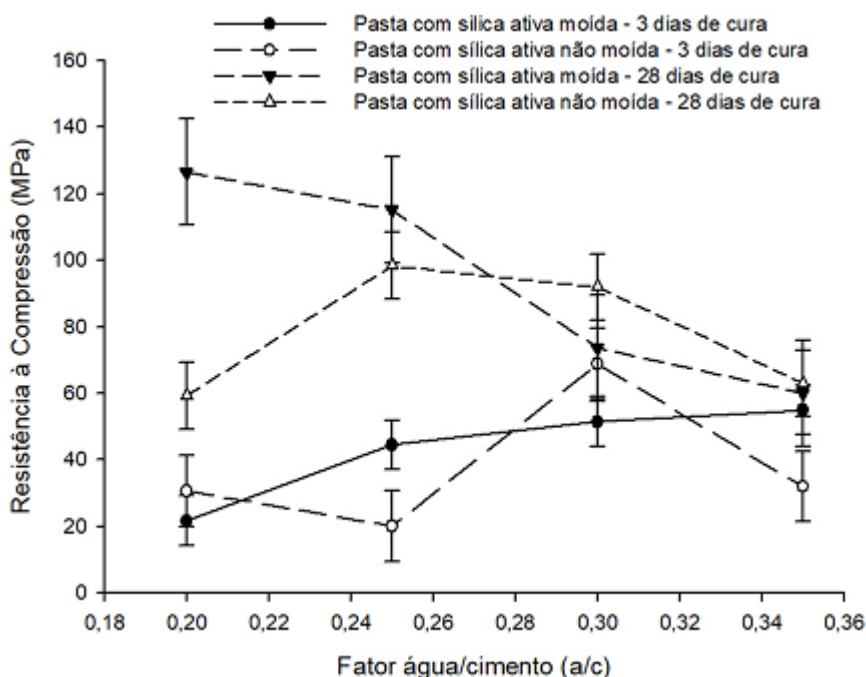
Fonte: Autora

Além disso, pode-se observar que com fator água/cimento de 0,20, a formação de silicato hidratado parece ser consideravelmente reduzida, mas o fato de reduzir a porosidade da estrutura prevalece, levando a maiores resistências à compressão.

#### 6.2.1.4. Resistência à compressão das pastas

A figura 6.12 apresenta a menor eficiência da sílica ativa não moída no processo de hidratação das pastas de cimento. Isso pode ser comprovado, em parte, pelos resultados obtidos do ensaio de resistência à compressão. As amostras de pasta de cimento produzidas com esta adição apresentaram resistência inferior quando comparadas às amostras contendo sílica ativa moída para baixos fatores a/c, quando os processos de hidratação eram ainda menos favorecidos.

Figura 6.12 – Resistência à compressão das pastas cimentícias em função do fator água/cimento (a/c)



Fonte: Autora

É possível verificar, a partir da análise dos gráficos da figura 6.12 que houve uma evolução significativa (de 20 MPa para 130 MPa) na resistência da pasta com adição de sílica ativa moída e fator a/c de 0,20, de 3 para 28 dias de cura. Isso pode ser explicado pelo fato de que a quantidade reduzida de água aliada à elevada

parcela de aditivo superplastificante pode ter prejudicado a hidratação inicial do cimento, uma vez que a porção elevada de materiais finos causam retenção da água da mistura. No caso onde foi usado a sílica não moída, a água pode estar presa em aglomerado e então não favorecer as reações de hidratações do material a longo prazo. Ao contrário, a sílica ativa moída dispersada uniformemente na massa, torna o material mais reativo, o que ajuda no ganho de resistência ao longo do tempo pela hidratação do cimento (pontos de nucleação) e provavelmente pela reação pozolânica. Essa reação ocorre somente depois que a reação de hidratação acontece, assim a pasta de cimento com fator  $a/c$  de 0,20 possui menos volume de poros e atinge propriedades mecânicas ainda mais altas após longo período de hidratação.

Tendo em vista os resultados obtidos nesta fase da pesquisa é possível constatar que as pastas de cimento com adição de sílica ativa moída e fator  $a/c$  de 0,20 apresentaram melhor desempenho em relação à resistência à compressão. Isto posto, esses parâmetros foram adotados na continuidade do trabalho.

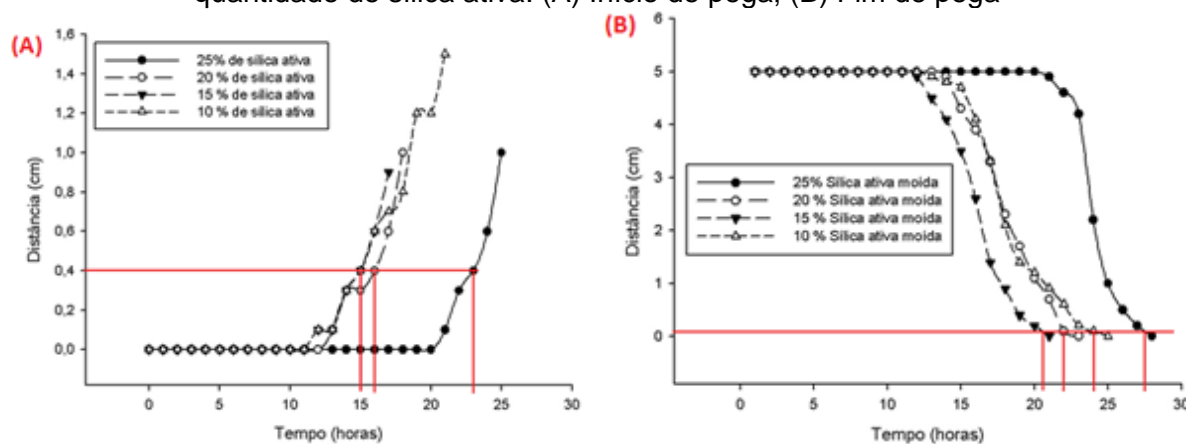
#### 6.2.2. Efeito da quantidade de sílica ativa

Nesta fase foi determinada a quantidade de adição pozolânica ótima a ser adicionada à pasta cimentícia. Para isso o fator  $a/c$  foi fixado em 0,20 e as quantidades de sílica ativa moída adotadas foram: 10%; 15%; 20% e 25%. Os resultados dos ensaios realizados nas amostras estão descritos a seguir.

##### 6.2.2.1. Análise do tempo de pega

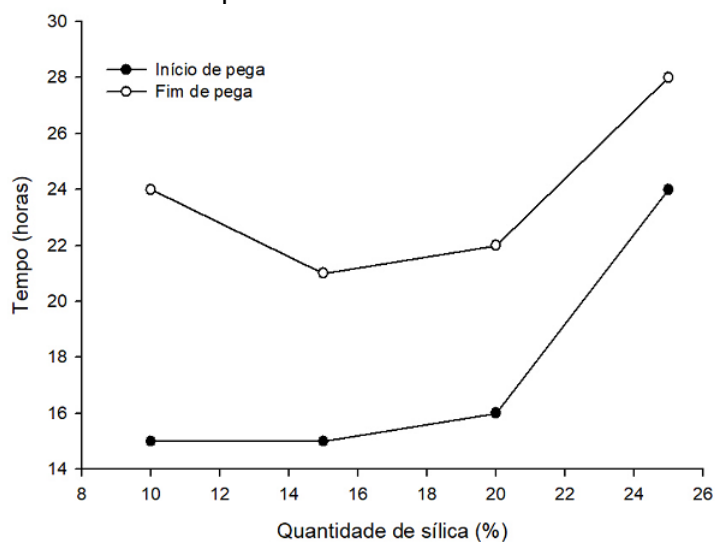
O tempo de pega das amostras ensaiadas são apresentados na figura 6.13 e 6.14. Como pode ser observado os tempos de pega, tanto inicial quanto final, foram bastante elevados. Como mencionado anteriormente a quantidade excessiva de aditivo superplastificante e a finura das partículas (cimento e adição) são fatores preponderantes no retardo da pega de materiais cimentícios. Como a sílica serve como ponto de nucleação para crescimento de silicatos hidratados, o aumento da quantidade desta material causa elevada retenção da água e diminuição da hidratação.

Figura 6.13 – Tempo de pega das amostras de pasta de cimento com variação da quantidade de sílica ativa: (A) Início de pega; (B) Fim de pega



Fonte: Autora

Figura 6.14 – Tempos de início e fim de pega das amostras de pasta de cimento em função da quantidade de sílica ativa.

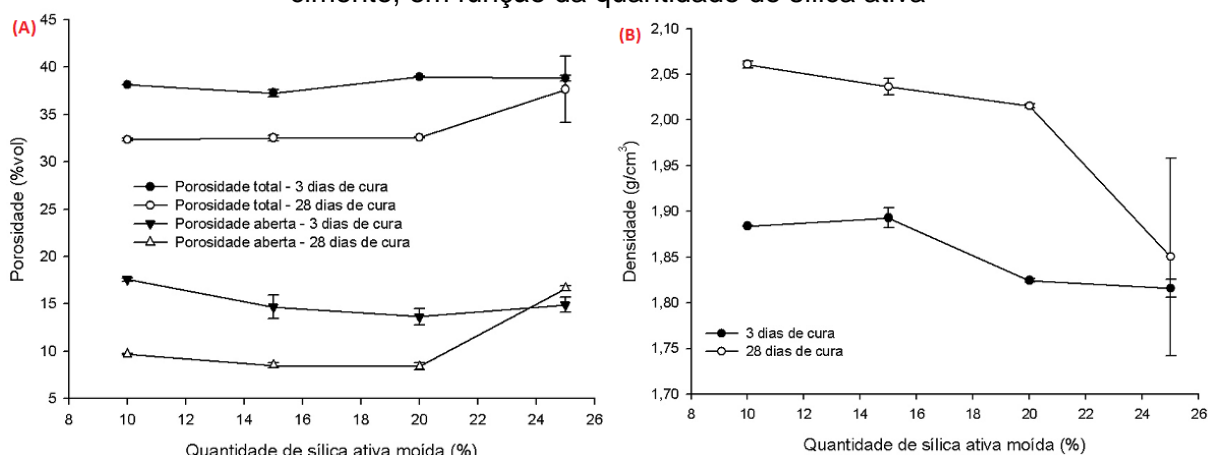


Fonte: Autora

#### 6.2.2.2. Análise da porosidade e densidade

Os resultados dos ensaios para determinação da porosidade e densidade das amostras são apresentados na figura 6.15. Esses resultados mostram que a porosidade da pasta sofreu uma pequena redução à medida que a quantidade de adição também era reduzida. A redução da porosidade foi baixa pelo fato do fator a/c ser constante. Por sua vez, a redução da densidade com a adição de maior quantidade de sílica se deve à massa específica da sílica ser menor que a do cimento ( $2,4 \text{ g/cm}^3 < 3,11 \text{ g/cm}^3$ ).

Figura 6.15 – (A) Porosidade total e aberta; (B) densidade das amostras de pasta de cimento, em função da quantidade de sílica ativa

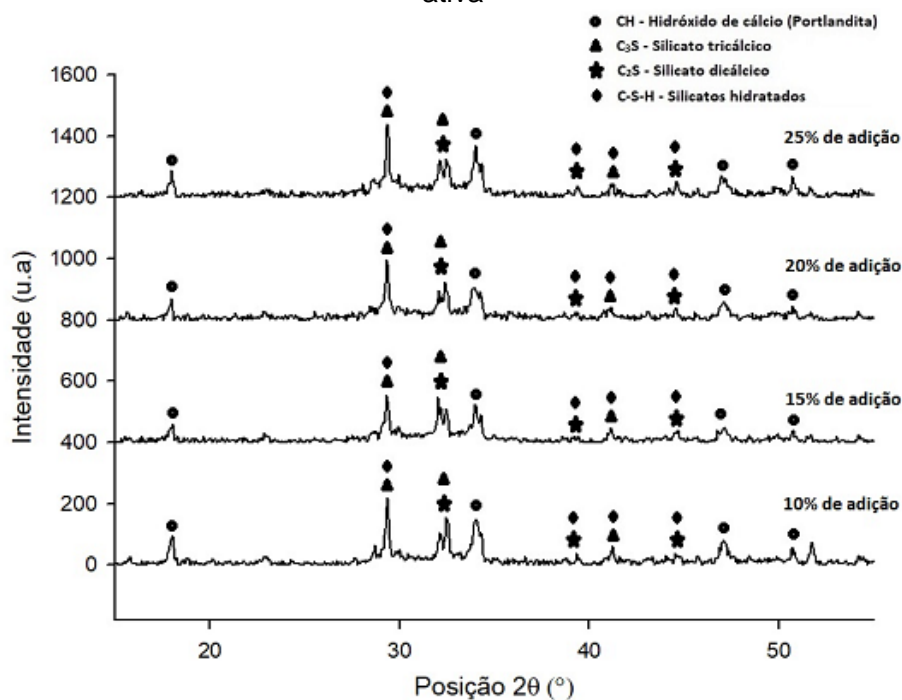


Fonte: Autora

### 6.2.2.3. Análise mineralógica (DRX)

A análise da difração de raios X realizadas nas amostras estão representadas nos difratogramas da figura 6.16. Comparando os gráficos das pastas com diferentes quantidades de sílica ativa, nota-se que a quantidade de adição de 20% e 15% proporcionou formação de menor quantidade de portlandita, ao passo que há formação de maior quantidade de silicatos hidratados. Como discutido anteriormente, a sílica serve como ponto de nucleação para hidratação do cimento, levando à formação de portlandita (hidróxido de cálcio) que é consumida posteriormente por reação pozolânica ocasionando sua redução na pasta. Ao utilizar uma quantidade muito elevada de sílica, haverá maior retenção de água, tornando a hidratação mais lenta, atrasando a reação pozolânica. Isso pode ser constatado pelo pico mais elevado de portlandita para a quantidade de 25% de sílica.

Figura 6.16 – Difratogramas das pastas de cimento com diferentes quantidades de sílica ativa



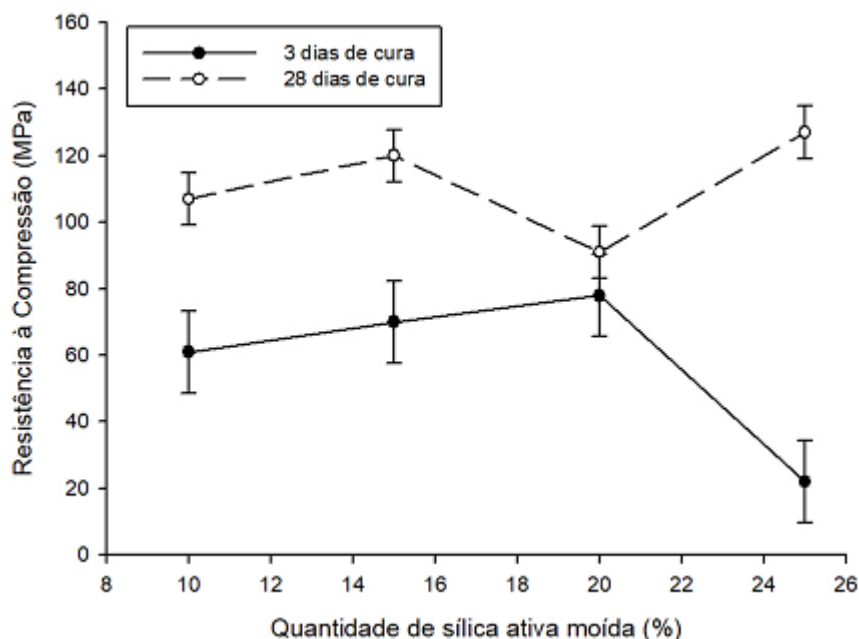
Fonte: Autora

#### 6.2.2.4. Resistência à compressão das pastas

Os resultados referentes ao ensaio de resistência à compressão realizado nas amostras de pasta de cimento estão descritos na figura 6.17. A partir da análise dos dados obtidos verifica-se que, ao reduzir a quantidade de sílica ativa de 25% para 15% de adição, não houve perda significativa de resistência à compressão, que torna possível a adoção desta dosagem menos onerosa para confecção das pastas de cimento. Isso pode ser explicado pelo fato de que houve redução da quantidade de materiais finos que acarretou menor retenção de água possibilitando uma hidratação e reação pozolânica mais eficientes do cimento. Se reduz demais a quantidade de adição, haverá formação de menos silicatos hidratados, o que corrobora os resultados de resistência à compressão para a fração de adição de 10%. Por este motivo, a fração de 15% de adição foi também adotada para o uso da sílica sol-gel.



Figura 6.17 – Resistência à compressão das pastas cimentícias em função da quantidade de sílica ativa moída com idade de cura de 3 e 28 dias



Fonte: Autora

### 6.2.3. Efeitos da sílica sol-gel

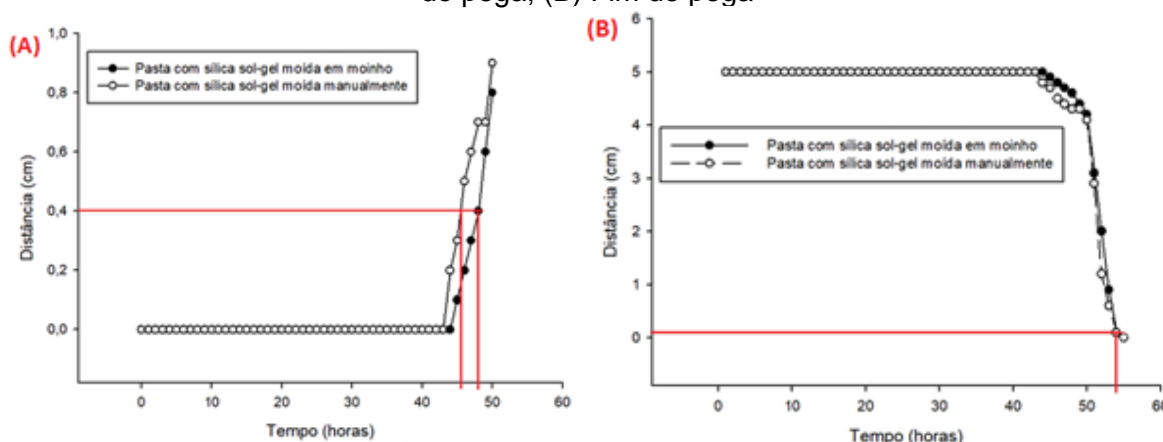
A sílica sol-gel utilizada é um material nanoestruturado que foi sintetizado em laboratório via rota sol-gel. Possui alta área superficial específica, partículas em escala nanométrica e alto volume de poros, tendendo a favorecer as reações pozolânicas quando utilizada para este fim. Para verificar tal fato foram preparadas amostras de pasta de cimento contendo 15% de adição de sílica sol-gel moída e não moída em moinho, adotando um fator água/cimento ( $a/c$ ) igual a 0,20. Os resultados obtidos estão descritos a seguir.

#### 6.2.3.1. Análise do tempo de pega

O tempo de pega pode ser analisado a partir da figura 6.18 e tabela 6.4. É possível observar que os tempos de pega para as pastas de cimento com adição de sílica sol-gel foram bem mais elevados do que para as pastas com adição de sílica ativa, para a mesma quantidade de água e aditivo superplastificante. As partículas da sílica sol-gel são extremamente mais finas e mais porosas que as partículas de sílica ativa e também possui maior área superficial específica, portanto a tendência em reter água para hidratação do cimento é muito maior. Além disso, deve-se levar

em consideração o efeito do excesso de aditivo superplastificante a base de policarboxilato que envolve os aglomerados impedindo o contato com água, retardando a dissolução dos íons do cimento e, conseqüentemente retardando a pega do cimento. Outro fator que contribuiu para aumentar o tempo de pega das pastas com adição de sílica sol-gel foi a elevada fluidez da pasta que acarretou em afastamento das partículas de cimento dificultando as reações de hidratação, o que prejudicou a resistência inicial do compósito.

Figura 6.18 – Tempo de pega das pastas de cimento com adição de sílica sol-gel: (A) Início de pega; (B) Fim de pega



Fonte: Autora

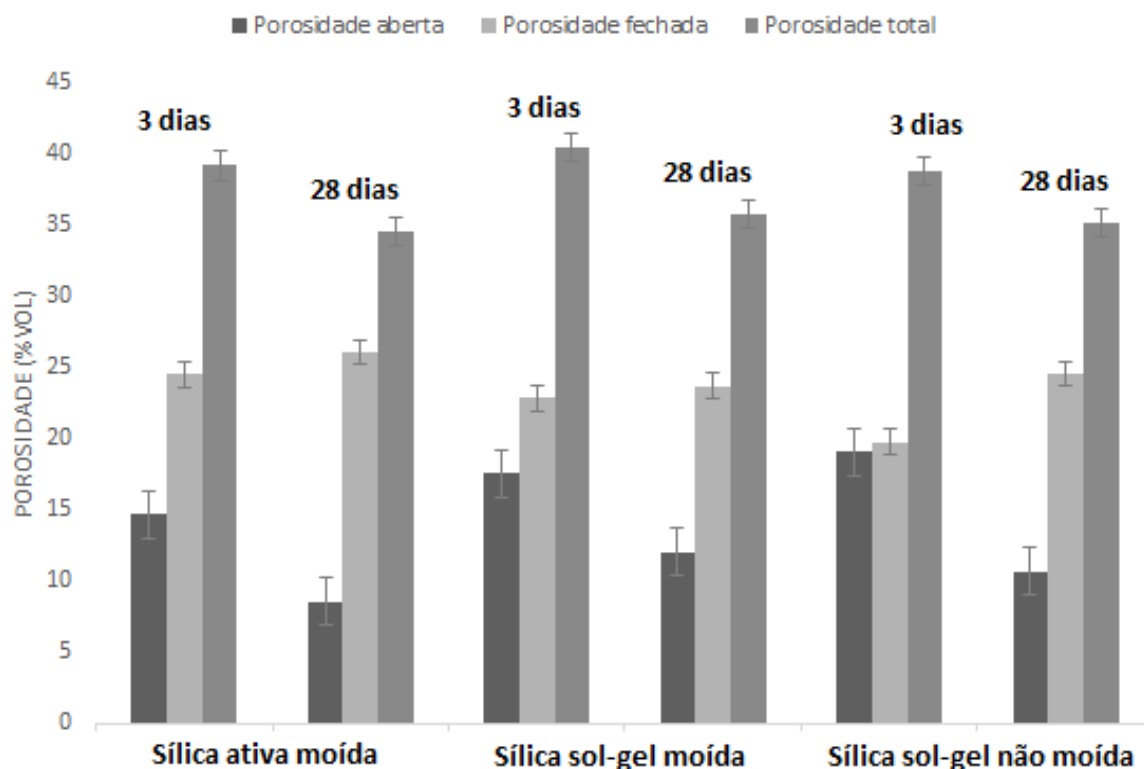
Tabela 6.3 – Comparativo entre os tempos de pega das pastas com adição de sílica ativa e sílica sol-gel (15% de sílica sobre a massa de cimento;  $(a/c) = 0,20$ )

	Sílica ativa		Sílica sol-gel	
	Moída	Moída	Moída	Não moída
Início de pega (horas)	15	49	48	48
Fim de pega (horas)	21	54	54	54

### 6.2.3.2. Análise da porosidade e densidade

Apesar dos inconvenientes surtidos da utilização do elevado teor de aditivo superplastificante e do retardo do tempo de pega da pasta de cimento, nota-se que houve considerável melhora da porosidade total e aberta e densidade, principalmente ao longo do processo de cura da amostra. Isso pode ser observado nas figuras 6.19 e 6.20.

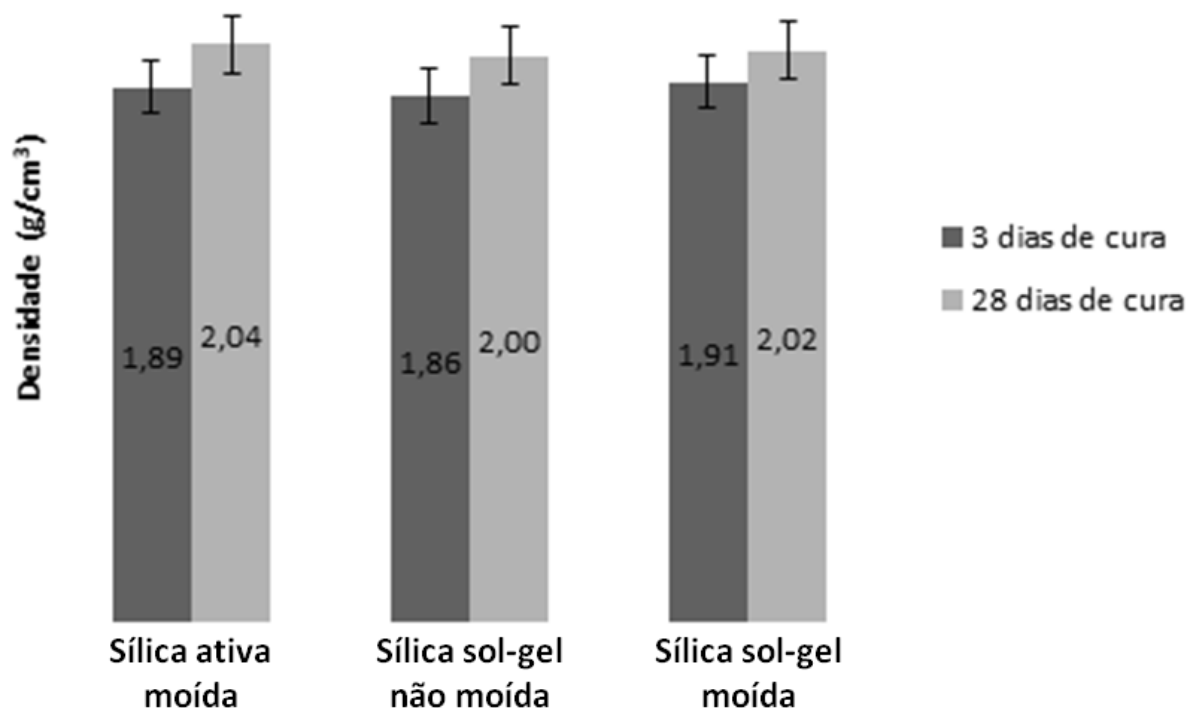
Figura 6.19 – Comparativo entre porosidade total e aberta das pastas com adição de sílica ativa e sílica sol-gel, aos 3 e 28 dias de cura



Fonte: Autora

O fato da pasta com adição de sílica ativa apresentar porosidade ligeiramente menor, comparada à pasta com sílica sol-gel, pode ser resultado do formato esférico das partículas de sílica ativa, igualmente dos seus aglomerados como mostrado nas imagens obtidas pelo MEV. A morfologia é um fator importante para o empacotamento das partículas. Quanto menos esférica for a partícula, menor será a densidade de empacotamento da matriz, dado que, se nota o atrito entre as partículas a partir do contato de suas superfícies irregulares, que pode ser o caso das partículas da sílica sol-gel. Outro fator relevante que pode ser observado é a porosidade da partícula, que interfere na distribuição granulométrica da dispersão. Para que ocorra um perfeito empacotamento é necessário que os vazios sejam preenchidos por partículas menores. Caso sejam inseridas partículas maiores que esses vazios, haverá surgimento de novos vazios. As partículas de sílica sol-gel possuem microporos (diâmetro < 2 nm), muitas vezes difíceis de serem preenchidos e podem prejudicar a densidade de empacotamento, além de deixar mais poros abertos que influencia a porosidade da matriz cimentícia, como se verifica na figura.

Figura 6.20 – Comparativo entre densidades das pastas com adição de sílica ativa e sílica sol-gel, aos 3 e 28 dias de cura



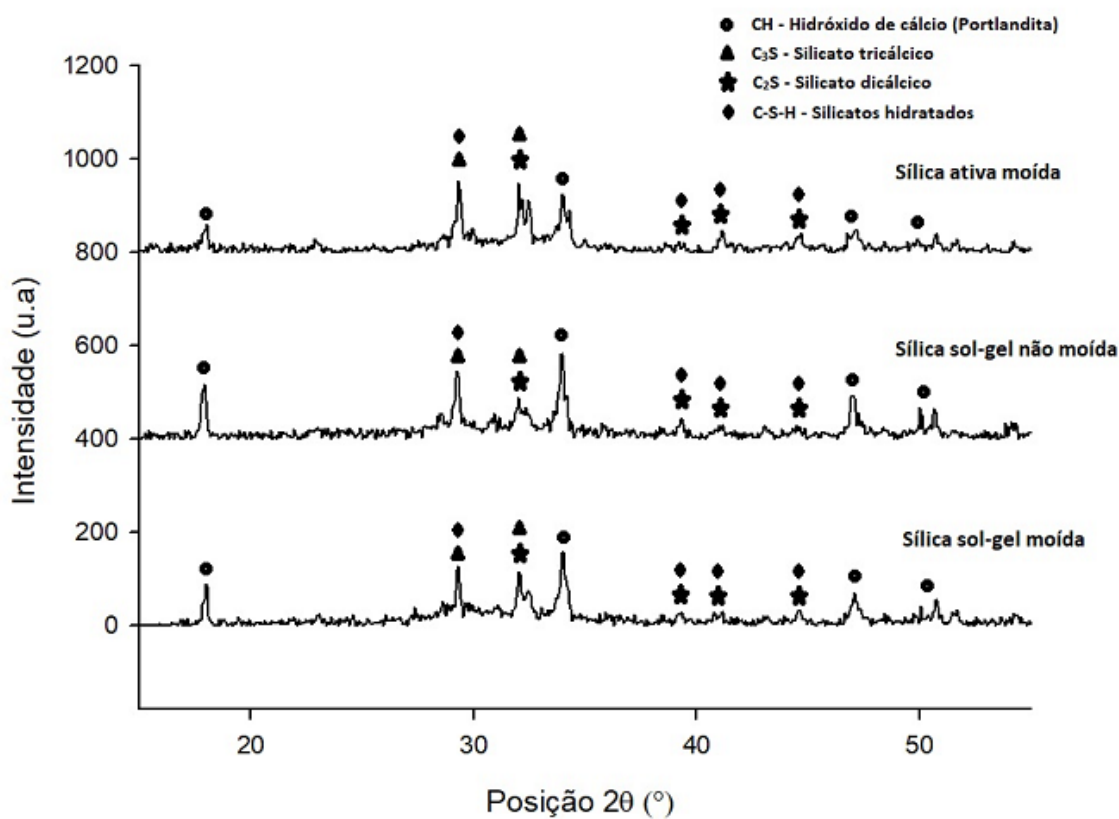
Fonte: Autora

### 6.2.3.3. Análise mineralógica (DRX) e resistência à compressão

O comparativo das fases que compõem a estrutura das pastas de cimentos com adição de sílica sol-gel e sílica ativa moída, após endurecimento e cura, pode ser observada na figura 6.21. Observa-se pelos difratogramas apresentados que, nas pastas com adição de sílica sol-gel houve maior presença de hidróxido de cálcio (portlandita), principalmente a sílica sol-gel não moída. Isso é comprovado pela intensidade dos picos dessa fase no difratograma da figura. O fato das amostras com sílica sol-gel apresentarem maior quantidade de portlandita não está relacionado à baixa eficiência pozolânica da adição e sim à intensa hidratação do cimento ao longo do tempo. Vale lembrar que o processo de hidratação do cimento leva à formação de silicatos hidratados e essa reação provoca precipitação de hidróxido de cálcio, dessa forma quanto maior a quantidade de silicatos hidratados formado, maior será a geração de portlandita. A formação de silicatos hidratados (C-S-H) é comprovada pela redução do pico localizado na posição 32°

aproximadamente, mostrando o consumo de  $C_2S$  e  $C_3S$ . Provavelmente a quantidade de material pozzolânico adicionado foi insuficiente para consumir toda a portlandita produzida.

Figura 6.21 – Difratogramas das pastas de cimento com adição de sílica sol-gel e sílica ativa.

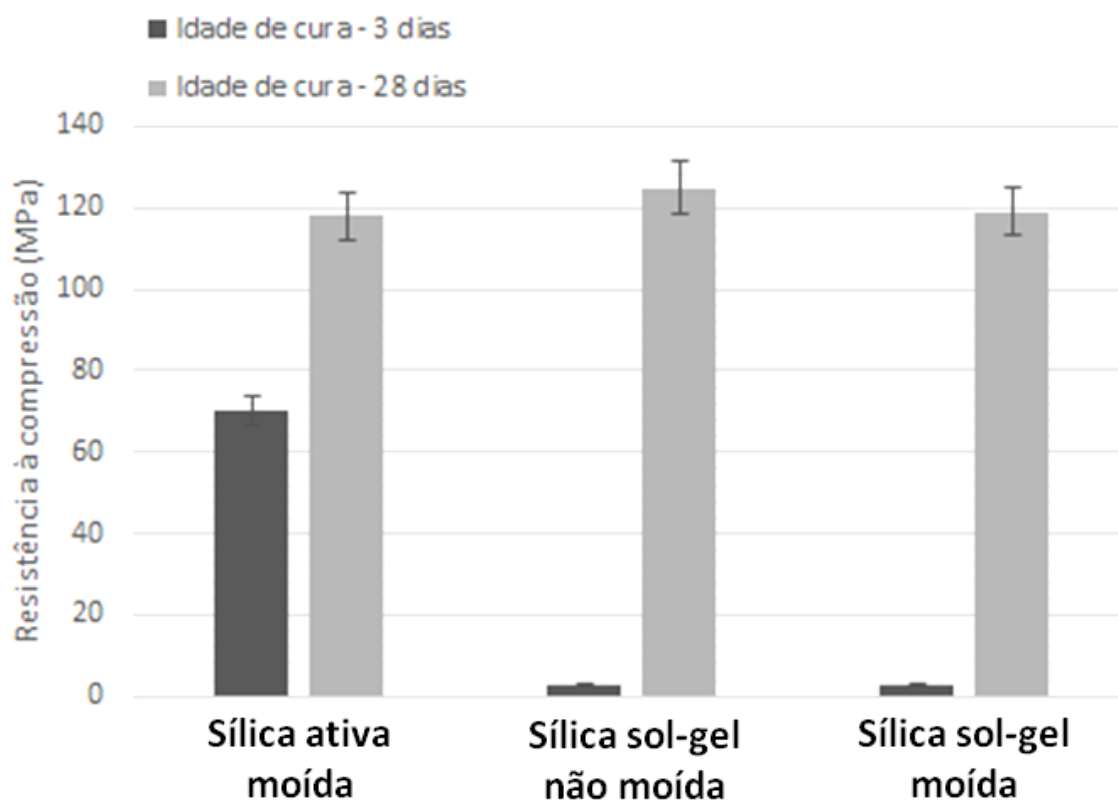


Fonte: Autora

A sílica sol-gel moída possui pico de portlandita menor, que pode revelar maior pozzolanicidade. Isso pode ser corroborado pelos resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão, mostrados nas figuras 6.22. Nota-se pelos resultados apresentados que a resistência mecânica das pastas de cimento com adição de sílica sol-gel foi muito inferior, quando comparada à da sílica ativa, nas primeiras idades. O fato da sílica sol-gel possuir partículas muito pequena causa retenção da água de mistura desfavorecendo a hidratação e endurecimento das pastas, como mencionado anteriormente. Além da camada de aditivo que cobre as partículas, principalmente devido à superdosagem deste. Esses fatores dificultam a hidratação do cimento. Ao romper esta barreira, a pasta ganha substancial resistência ao longo do tempo, chegando a atingir resistências superiores às da pasta com adição de

sílica ativa com a mesma quantidade de água. Isso demonstra que a sílica sol-gel de alta área superficial sintetizada via rota sol-gel possui maior eficiência a longo prazo como adição pozolânica, quando comparada à sílica sol-gel, sobretudo no que se refere à resistência a compressão. A maior porosidade aberta das estruturas quando se usou sílica sol-gel podem propiciar prolongamento do ganho de resistência à compressão para tempo de cura maior.

Figura 6.22 – Resistência à compressão das amostras contendo sílica sol-gel e sílica ativa aos 3 e 28 dias de cura



Fonte: Autora

## 7. CONCLUSÕES

### 7.1. Considerações finais

A utilização de adições pozolânicas como acréscimo ao cimento proporciona melhorias significativas nas propriedades de compósitos cimentícios, uma vez que por meio de reações pozolânicas favorece a resistência mecânica da pasta, devido à formação de silicatos hidratados suplementares. Isso pode ser intensificado, utilizando materiais com partículas menores, até mesmo com dimensões nanométricas, e alta área superficial, considerando o efeito do empacotamento das partículas. Em contrapartida, a utilização de materiais com granulometria muito fina requer a utilização de aditivos superplastificantes para obtenção da trabalhabilidade adequada, especialmente para compósitos com baixo fator água/cimento. A utilização de quantidades elevadas de aditivo dispersante pode interferir nas reações de hidratação do cimento, retardando-a em excesso, aumentando assim o tempo de início e fim de pega. Isso foi mais intenso nas pastas produzidas com adição de sílica sol-gel, provavelmente devido à alta área superficial específica que é muito maior que a da sílica ativa. Além disso a superdosagem de superplastificante pode levar a alterações na microestrutura da pasta.

A moagem do material se mostrou benéfica, tanto para sílica ativa quanto para a sílica sol-gel, uma vez que, reduzindo os aglomerados é possível obter uma melhor dispersão na pasta e assim aumentar a hidratação das pastas (mais pontos de nucleação) e seu poder pozolânico e, conseqüentemente, a resistência mecânica e durabilidade da pasta. Para as amostras com adição de sílica ativa foi realizado um estudo adotando diferentes frações do material. Conforme constatado nos resultados obtidos, foi possível reduzir a quantidade de adição mineral sem perdas significativas na resistência mecânica, além de se obter uma matriz cimentícia menos porosa. Após otimização da quantidade de sílica ativa, foram realizados estudos utilizando a sílica nanoestruturada, sílica sol-gel, como adição pozolânica em pasta cimentícia, comprovando a eficiência dos materiais nanoestruturados, pois obteve-se resistências mecânicas ainda mais elevadas para 28 dias de cura. Para tempos de cura maiores, resistências mais altas poderão talvez ser obtidas. Isso possibilita a produção de compósitos de cimento com excelente resistência

mecânica, baixo fator água/cimento e redução da quantidade de adição, que é um componente de custo elevado em materiais que utilizam esta matéria prima.

De maneira geral, considerando os resultados obtidos na pesquisa, as amostras de pasta de cimento produzidas com sílica moída ativa e sol-gel e baixo fator água/cimento apresentaram propriedades mecânicas de resistência à compressão superiores, apesar de após certo tempo de cura possuir presença de portlandita. Na prática, dependendo do uso do material cimentício, a eliminação total do hidróxido de cálcio pode ser prejudicial, como por exemplo, no concreto armado. Referente à sílica ativa, considerando a quantidade de material adicionado à pasta, foi possível observar que a utilização da fração de 15% apresentou desempenho satisfatório quando comparado aos resultados utilizando fração de 25%, principalmente quanto à resistência à compressão, onde não houve redução significativa. Dessa forma esta fração foi adotada para as pastas com adição de sílica sol-gel. No tocante a este material foi possível observar que mesmo utilizando a fração de 15% de adição, obteve-se resistência à compressão superior às das amostras com 25% de adição de sílica ativa moída.

## **7.2. Sugestões para trabalhos futuros**

No decorrer do trabalho algumas dificuldades e dúvidas surgiram e, infelizmente, o tempo disponível não foi suficiente para esclarecer e sanar todos os obstáculos. Dessa forma, muitos trabalhos ainda podem ser desenvolvidos visando responder os diversos questionamentos que surgiram durante a execução da pesquisa. A seguir são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar pastas com adição de sílica sol-gel utilizando fator água/cimento e teores de aditivos ainda menores;
- Sintetizar sílicas sol-gel com estruturas diferentes;
- Utilizar aditivos acelerador de pega;
- Estudar os efeitos da adição de sílica sol-gel em argamassas;
- Estudar os efeitos da adição de sílica sol-gel na zona de transição em concretos.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR NM 65**: Cimento Portland – Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2002.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2008.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5739**: Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2011.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12653**: Materiais Pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2012.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15900-1**: Água para amassamento do concreto – Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2009.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.
- ASTM. American Association of State Highway and Transportation Officials. **C 191-04a**: Time of setting of hydraulic cement by Vicat Needle, 2006.
- AIROLDI, Cláudio; FARIAS, Robson Fernandes de. Alóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**. v. 27, n. 1, p. 84-88, maio/2004.
- AÏTCIN, Pierre-Claude. **Concreto de Alto Desempenho**. 1. ed. São Paulo: Pini, 2002.
- AÏTCIN, P.C.; FLATT, R.J. **Science and technology of concrete admixtures**. 59 ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2016.
- AL-NESHAWY, F. **Building Materials Technology**. Aalto University School of Engineering, Department of Civil Engineering, Finland, 2016.

- ALFAYA, Antônio A. S.; KUBOTA, Lauro T.. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**. v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- ALLEN, T. **Particle size measurement, Volume 1, Powder sampling and particle size measurement methods**. Chapman & Hall. London, 1997.
- ALVES, A.K. Análise de distribuição de tamanho de partículas por difração de laser. **Aula de Análise Instrumental**. LACER, PPGEM, UFRGS, 2011.
- ANDRADE, Jairo J. O.; TUTIKIAN, B. F. Resistência Mecânica do Concreto. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. 1 v. cap. 17. p. 615-651.
- BALLARD, C. P.; FANELLI, A. J.; Sol-gel route for materials synthesis. In: RAO, C. N. R. (ed.). **Chemistry of Advanced Materials**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1993. cap. 1, p. 1-17.
- BATTAGIN, Arnaldo Forti. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. 1 v. cap. 6. p. 185-232.
- BENVENUTTI, Edilson; MORO, Celso C.; COSTA, Tania M. H.; GALLAS, Márcia R.. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**. v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.
- BERGNA, Horacio E.; ROBERTS, William O. **Colloidal Silica – Fundamentals and Applications**. Taylor e Francis Group. Boca Raton, 2006.
- BERRA, CARASSITI, MANGIALARDI, PAOLINI, SEBASTIANI; Effects of Nanosilica Addition on Workability and Compressive Strength of Portland Cement Pastes, **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 666–675, 2012.
- BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. **Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press. San Diego, 1990.
- CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CALPA, Leydi R. S. **Estudo preliminar da sinterização de membranas macroporosas de óxido de magnésio**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e

- Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- CARNEIRO, Laísa R.S.; GARCIA, Dayana C.S.; COSTA, Michelle C.F.; HOUMARD, Manuel; FIGUEIREDO, Roberto B. Evaluation of the pozzolanicity of nanostructural sol-gel silica and silica fume by electrical conductivity measurement. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 252 – 257, 2017.
  - CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2 ed. Springer. New York, 2013.
  - CARVALHO, N.B. et al. **Uso de sílicas modificadas para imobilização de lipases**. Instituto de Tecnologia e Pesquisa. Universidade de Tiradentes, Aracaju, Sergipe, 2014.
  - CASTRO, A. L. de; PANDOLFELLI, V. C.. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Revista Cerâmica**. v. 55, n. 33, p. 18-32, 2009.
  - CATAURO, M., BOLLINO, F. Synthesis and characterization of amorphous and hybrid materials obtained by sol-gel processing for biomedical applications. In: GUISTA, D. N. **Biomedical Science, Engineering and Technology**. Massachusetts: InTech, 2012.
  - CAUDURO, Flávia. **Estudo da incorporação de nanotubos de carbono e nanosílica em pasta de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
  - CHANDRA, S.; BJÖRNSTRÖM, J. Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars. **Cement and Concrete Research**. v. 32, n. 10, p. 1605-1611, 2002.
  - CINCOTTO, Maria Alba. Reações de Hidratação e Pozolânicas. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. 1 v. cap. 11. p. 381-413.
  - COLLEPARDI, M. Admixtures-enhancing concrete performance. In: **Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Congress of Global Construction**. Dundee, UK, p. 55-66, 2005.

- CONDON, J.B. **Surface area and porosity determination by physisorption measurement and theory**, 1<sup>st</sup>. Editora Elsevier, 2006.
- COSTA, Michelle C. F. **Efeito da sílica sol-gel na estrutura e resistência mecânica à compressão de pasta de cimento Portland com baixo fator água/cimento e de concreto de pós reativos**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- CYR, M. **Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leu rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires**, in Engenharia Civil. 1999, L'INSA de Toulouse et L'Université de Sherbrooke: Toulouse.
- D'ALELIO, Hugo A. **Síntese de óxido de titânio nanoestruturado**. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- DANTAS, Márcio H. de O. **Avaliação dos efeitos da adição de nanosílicas em pó e coloidal em pastas de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2013.
- DAL MOLIN, Denise C. C. Adições Mineraias. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. 1 v. cap. 8. p. 261-309.
- DEDAVID, Berenice A.; GOMES, Carmem I.; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicação e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DOMONE, P. L. Concrete - Constituent materials of concrete. In: J. M. Illston. **Construction materials: Their nature and behavior**. 2 ed. London: E&FN Spon, 2004.
- ERDOGDU, S. Compatibility of superplasticizers with cements different in composition. **Cement and Concrete Research**. v. 30, n. 05, p. 767-773, 2000.
- FERREIRA, Odair Pastor; ALVES, Oswaldo L.; MACEDO, Jeremias de Souza; GIMENEZ, Iara de Fátima; BARRETO, Ledjane S. Ecomateriais:

desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**. v. 30, n. 2, p. 464-467, 2007.

- FILHO, Cláudio de A. **Síntese de materiais via sol-gel. Casos: Titanato de alumínio e alumina ativada**. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
- FLORÊNCIO, R.V.S.; SELMO, S.M.S. Estudo comparativo de granulometria a laser para fins da reciclagem de resíduos de construção e demolição. **17º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, 2006.
- FLORES, I. et al. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on properties of cement based materials. **Advanced Construction Materials**, p. 59–76, 2008.
- FULVIO, P.F. **Synthesis and characterization of ordered mesoporous inorganic nanocomposite materials**. Doctoral Thesis, Ohio, 2009.
- FUSCO, Péricles B. **Tecnologia do Concreto Estrutural**. 1 ed. Pini. São Paulo, 2008.
- GIL, Antônio C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 3 ed. Atlas. São Paulo, 1991.
- GIVI, Alireza Naji; RASHID, Suraya Abdul; AZIZ, Farah Nora A.; SALLEH, Mohamad Amran Mohd. **Experimental Investigation of the Size Effects of SiO<sub>2</sub> Nano-Particles on the Mechanical Properties of Binary Blended Concrete**. *Composites: Part B*, v. 41, p. 673–677, 2010.
- GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia e materiais de construção. In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2007. 2 v. cap. 50. p. 1659-1685.
- GRANDO, Sílvia R. **Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas**. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- GUOZHONG, C. **Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications**. Singapore: Imperial College Press, 2004.
- HARTMANN, Carine; JEKNAVORIAN, Ara; SILVA, Denise; BENINI, Humberto. Aditivos Químicos para concretos e cimentos. In: ISAIA, G. C.

- Concreto: Ciência e Tecnologia.** 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. 1 v. cap. 10. p. 347-380.
- HARTMANN, Carine; HELENE, Paulo R. L. Avaliação de aditivos superplastificantes base policarboxilatos destinados a concretos de cimento Portland. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP.** Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
  - HERNÁNDEZ, M.A. Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del Estado de Puebla, México. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v. 4, n. 19, p. 183-190, 2003.
  - HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**. v. 18, p. 171-180, 1995.
  - HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6 ed. Bookman. São Paulo, 2009.
  - HOU, Pengkun; WANG, Kejin; QIAN, Jueshi; KAWASHIMA, Shiho; KONG, Deyu; SHAH, Surendra P.; **Effects of Colloidal NanoSiO<sub>2</sub> on Fly Ash Hydration**; *Cement & Concrete Composites*, v. 34, p. 1095–1103, 2012.
  - HOU, Pengkun; KAWASHIMA, Shiho; WANG, Kejin; CORR, David J.; QIAN, Jueshi; SHAH, Surendra P.; **Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash–cement mortar**; *Cement & Concrete Composites*, v. 35, p. 12-22, 2013.
  - HOUMARD, M. et al. Correlation between sol-gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel. **Applied Surface Science**. v. 289, p. 218-223, 2014.
  - ILLER, R. K. **The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry.** New York: John Wiley and Sons, Jun/1979.
  - ISAIA, Geraldo C. A água no concreto. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia.** 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. 1 v. cap. 9. p. 311-346.
  - JOHN, Vanderley M.; CINCOTTO, Maria Alba; SILVA, Maristela G. Cinzas e aglomerantes alternativos. In: FREIRE, W. J.; BERARDO, A. L. **Tecnologia e Materiais Alternativos de Construção.** 3. ed. Editora Unicamp: Campinas, 2015. cap. 6. p. 145-190.

- JOLICOEUR, C.; SIMARD, M. A. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physical-chemical concepts. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, n. 2-3, p. 87-101, 1998.
- KAWASHIMA, Shiho; HOU, Pengkun; CORR, David; SHAH, Surendra; Modification of Cement-Based Materials With Nanoparticles. **Cement & Concrete Composites**, 2012.
- KONG, Deyu; DU, Xiangfei; WEI, Su; ZHANG, Hua; YANG, Yang; SHAH, Surendra; Influence of Nano-silica Agglomeration on Microstructure and Properties of the Hardened Cement-based Materials. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 707–715, 2012.
- LEVY, D.; ZAYAT, M. **The sol-gel handbook: synthesis, characterization and applications**, First Edition, 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- LLEWELLYN, P.L.E.A. Critical Appraisal of the use of nitrogen adsorption for the characterization of porous carbon. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.128, p. 421-427, 2000.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J.E. **Powder surface area and porosity**, 3<sup>rd</sup>. Editora Chapman e Hall, New York, 1991.
- LYRA, Jorge S. **Estudo da influência de policarboxilato comercial na hidratação, reologia e físico-química de superfície do cimento**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- MALISKA, A.M. **Microscopia Eletrônica de Varredura: notas de aula**. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAI. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.
- MAZALI, Ítalo O. Determinação da densidade de sólidos pelo Método de Arquimedes. **Vivência LQES: Laboratório de Química do Estado Sólido**. Instituto de Química – Unicamp. Campinas, 2001.
- MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. Pini. São Paulo, 2013.
- NASCIMENTO, Gabriel L. T. **Caracterização de ORMOSILs na forma de monólito e filmes finos preparados pelo processo sol-gel para aplicações ópticas**. Tese (Doutorado) – Instituto de Ciências Exatas,

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

- NAZARI, Ali; RIAHI, Shadi; The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete; **Composites: Part B**, v. 42, p. 570–578, 2011.
- NEVILLE, Adam M. **Propriedades do Concreto**. Pini. São Paulo, 2015.
- OLIVEIRA, I.R.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico. **Fazendo arte Editorial**. São Paulo, 2000.
- PANINI, C.J.; NETO, R.M.L. Análise granulométrica de pós metálicos por difração de laser via seca. **17º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, 2006.
- PAULON, Vladimir; KIRCHHEIM, Ana Paula. Nanoestrutura e Microestrutura do concreto endurecido. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. 1 v. cap. 16. p. 585-614.
- PEREIRA, C. Tipos de cimento: características e especificações. **Escola Engenharia, 2013**. Disponível em: <https://www.escolaengenharia.com.br/tipos-de-cimento/>. Acessado em 29 de maio de 2018.
- QING, YE; ZENAN, ZHANG; DEYU, KONG; RONGSHEN, CHEN. Influence of Nano-SiO<sub>2</sub> Addition on Properties of Hardened Cement Paste as Compared with Silica Fume. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 539–545, 2007.
- QUARCIONI, Vancecir A.; CINCOTTO, Maria Alba. Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland: estudo em pasta. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- QUÉRCIA, G.; LAZARO, A.; GEUS J. W.; BROUWERS, H. J. H. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete. **Cement and Concrete Composites**. v. 44, p. 77-92, 2013.



- QUERCIA, G.; SPIESZ, P.; HUSKEN, G.; BROUWERS, H. J. H. SCC modification by use of amorphous nano-silica. **Cement & Concrete Composites**, v.45, p. 69-81, 2014.
- RAMACHANDRAN, V.S. **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology**. 2 ed. Noyes Publications. New Jersey, 1995.
- RIXOM, Roger; MAILVAGANAM, Noel. **Chemical Admixtures for concrete**. 3 ed. E&FN Spon. London, 1999.
- RODRIGUES, A.W. et al. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonítica brasileira: I Tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 17, n. 3, p. 219-277, 2007.
- RODRIGUEZ, Erich D.; BERNAL, Susan A.; PROVIS, John L.; PAYÁ, Jordi; MONZÓ, José M.; BORRACHERO, María Victoria. **Structure of Portland Cement Pastes Blended with Sonicated Silica Fume**. *J. Mater. Civ. Eng.* v. 24, p.1295-1304, 2012.
- ROJAS, Carolina M.; CINCOTTO, Maria Alba. Influência da estrutura molecular dos policarboxilatos na hidratação do cimento Portland. **Ambiente Construído**. v. 13, n. 3, p. 267-283, 2013.
- ROUQUERON, F. et al. **Adsorption by powders and porous solids**. Academic Press, 1999.
- SANCHEZ, Florence; INCE, Chantal. Microstructure and Macroscopic Properties of Hybrid Carbon Nanofiber/Silica Fume Cement Composites; **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1310–1318, 2009.
- SANCHEZ, Florence; SOBOLEV, Konstantin. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**. v. 24, p. 2060-2071, 2010.
- SANTOS, A.V. et al. **Química Nova**. v. 38, p. 4-11, 2016.
- SCHUBERT, U. **Chemistry and Fundamentals of the sol-gel process: Synthesis of Inorganic Materials**, 3<sup>rd</sup> edn, VCH-Wiley GmbH, Weinheim, 2012.
- SENFF, Luciano. **Efeito da adição de micro e nanosilica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento**. Tese (Doutorado) – Centro Tecnológico,

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

- SENFF, Luciano; LABRINCHA, João A.; FERREIRA, Victor M; HOTZA, Dachamir; REPETTE, Wellington L. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**. v. 23, p. 2487-2491, 2009.
- SILVA, Angelus G. P. **Estrutura e Propriedades de Materiais Cerâmicos**. Notas de aula. Rio de Janeiro, 2009.
- SING, K. The use nitrogen adsorption for the characterization of porous materials: Review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.187-188, p. 3-9, 2001.
- SINGH, BHATTACHARYYA, AHALAWAT; Preparation of Size Controlled Silica Nano Particles and Its Functional Role in Cementitious System; **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 10, p. 345-352, 2012.
- SINGH; KARADE; BHATTACHARYYA; YOUSUF; AHALAWAT; Beneficial Role of Nanosilica in Cement Based Materials – A Review; **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1069–1077, 2013.
- SOARES, Andrea L. M. **Efeito da adição de nanosílica nas propriedades mecânicas e microestruturais de argamassas para construção**. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Tecnológicas, Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2014.
- SOBOLEV, K. Performance of cement systems with nano-SiO<sub>2</sub> particles produced using sol-gel method. **Materials Research Society**, v. 1276, 2010.
- STEFANIDOU, M.; PAPAYIANNI, I. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> on the Portland cement pastes. **Composites: Part B**. v. 43, p. 2706-2710, 2012.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Thomas Telford Edition. London, 1997.
- WERLING, R.F. **Treinamento técnico operacional processo de moagem do cimento Portland**. Angola, 2015.
- ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Moscow, Russia, v. 13, n. 173, p.01-38, 21 fev. 2000.