

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

**“EFEITO DA SÍLICA SOL-GEL NA ESTRUTURA E RESISTÊNCIA MECÂNICA
À COMPRESSÃO DE PASTA DE CIMENTO PORTLAND E DE CONCRETO DE
PÓS REATIVOS”**

Autora: Michelle Cristina de Freitas Costa

Orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Belo Horizonte

Novembro/2016

Michelle Cristina de Freitas Costa

**“EFEITO DA SÍLICA SOL-GEL NA ESTRUTURA E RESISTÊNCIA MECÂNICA
À COMPRESSÃO DE PASTA DE CIMENTO PORTLAND E DE CONCRETO DE
PÓS REATIVOS”**

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

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2016

C837e

Costa, Michelle Cristina de Freitas.

Efeito da sílica sol-gel na estrutura e resistência mecânica à compressão de pasta de cimento portland e de concreto de pós reativos [manuscrito] / Michelle Cristina de Freitas Costa. - 2016.
xvii, 125 f., enc.: il.

Orientador: Manuel Houmard.

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

Bibliografia: f.113-125.

1. Engenharia Civil - Teses. 2. Sílica gel - Teses. 3. Pozolanas. Teses. 4. Cimento portland - Teses. I. Houmard, Manuel.
II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
III. Título.

CDU: 691(043)

Michelle Cristina de Freitas Costa

**“EFEITO DA SÍLICA SOL-GEL NA ESTRUTURA E RESISTÊNCIA MECÂNICA
À COMPRESSÃO DE PASTA DE CIMENTO PORTLAND E DE CONCRETO DE
PÓS REATIVOS”**

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, 21 de Novembro de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Manuel Noel Paul Georges Houmard
Orientador - UFMG



Profa. Dra. Andréia Bicalho Henriques
UFMG



Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo
UFMG



Prof. Dr. Carlos Augusto de Souza Oliveira
UNIFEI

“A imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado, enquanto a imaginação abraça o mundo inteiro, estimulando o progresso, e dando origem à evolução”.

Albert Einstein.

AGRADECIMENTOS

Não poderia deixar de agradecer a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que esta dissertação de mestrado pudesse ser realizada e concluída.

Em especial ao meu orientador, professor Dr. Manuel Houmard, por ser essa pessoa maravilhosa, amiga, paciente, respeitosa, presente e interessada, que nunca desistiu de mim, que confiou em mim, que me entendeu, que me ajudou a vencer os obstáculos, que me orientou na direção certa e que me ensinou tanto.

À Deus e Nossa Senhora das Graças, presença espiritual constante em minha vida, agradeço a ajuda inexplicável, a força e saúde em vários momentos, especialmente no decorrer deste trabalho e para que ele pudesse ser concluído.

Ao engenheiro Diêgo Guerra, meu marido e grande companheiro, por me dar o apoio de que tanto precisei durante a realização deste trabalho, por ser a base sólida que me sustenta nos momentos em que tudo parece desabar.

Aos meus pais, Nilda e Antônio, ao meu irmão Bruno, à minha avó Maria Cristina, por todo caráter e princípios repassados durante minha vida, por todo amor e por estarem ao meu lado, incondicionalmente.

À professora Dra. Andréia Bicalho Henriques, do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) da UFMG, pela disponibilidade e contribuição neste trabalho, especialmente nos ensaios de difração de raios X.

Ao professor Dr. White José dos Santos, do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção (DEMC) da UFMG, pelo exemplo de educador que é, pela presteza demasiada e pela confiança em abrir as portas do Laboratório de Concreto durante a execução deste trabalho.

Aos professores Dra. Maria Teresa Paulino Aguilár e Dr. Roberto Braga Figueiredo, do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção (DEMC)

da UFMG, por todo auxílio prestado no decorrer deste mestrado e por permitirem a utilização do Laboratório de Caracterização de Materiais de Construção Civil e Mecânica e do Laboratório de Materiais Metálicos.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção (DEMC) da UFMG, Dra. Adriana Guerra Gumieri, Dr. Adriano de Paula Silva, Dr. Antônio Neves de Carvalho Júnior, Me. Dalmo Lúcio Mendes Figueiredo, Dr. Eduardo Marques Arantes, Dr. Luiz Antônio Melgaço Nunes Branco, Dr. Paulo Roberto Pereira Andery, pela presteza, pela gentileza, pelo apoio, pelos ensinamentos repassados ou pelo simples bate-papo e sorrisos nas horas em que precisei.

À professora Suzana dos Santos Gomes pelas deliciosas aulas na Faculdade de Educação - FAE da UFMG, e de que nada tiveram haver com engenharia, mas tiveram tudo haver com a minha formação e identidade docente, característica tão proposta no curso de mestrado e nem sempre trabalhada.

Aos técnicos da UFMG, Ederson Correa e Ricardo Barbosa, do Laboratório de Concreto e Maurício Moreira, da oficina do Departamento de Engenharia Eletrônica (DELT), por ajudarem além do esperado em diversas vezes durante a execução desse trabalho.

Aos servidores da UFMG do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção (DEMC), Adimilson Caetano, Ariela Monteiro, Gilmar Martins e William de Faria pela eficácia, dedicação e paciência com que sempre me atenderam.

Aos colegas de estudo Carla Dabian, Claudio Laudares, Evando de Lacerda, Dayana Garcia, Laisa Carneiro, Leandro Moura, Luciane Melo, Oneida Heiderick e Rodrigo Bergami pela ajuda, ensinamentos, apoio e companheirismo.

As minhas amigas de longa data, companheiras de engenharia, Tatiane Santos e Luciana Maia, pelo incentivo na conclusão desse mestrado e por estarem comigo sempre, apaziguando as lutas diárias da vida.

Às empresas Brennand Cimentos e Tecnosil, à aluna Marcela Soares, ao meu sogro Antônio Lopes e ao aluno Márcio Eurélio Oliveira pelos materiais cedidos a esta pesquisa: cimento, sílica ativa, pó de quartzo, areia e superplastificante.

Ao INCT-Acqua e ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFGM) pelos ensaios realizados.

À FAPEMIG pela bolsa de estudos.

Ao PROAP - Programa de Apoio a Pós-graduação pelo custeio de atividade científico-acadêmica relacionada a esta pesquisa.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O efeito pozzolânico do aditivo sílica sol-gel, na estrutura e resistência mecânica à compressão de pasta de cimento Portland de alta resistência inicial e de concreto de pós reativos, com baixo fator água/cimento, foi analisado. Duas sílicas de alta área superficial específica (S1 e S2), nanoestruturadas, foram sintetizadas pelo processo sol-gel, caracterizadas e usadas em pasta de cimento e em concreto de pós reativos em substituição à sílica ativa (SA). A hidratação da pasta de cimento foi estudada através de difração de raios X ao longo do processo de cura. A resistência à compressão das amostras de pasta de cimento e de concreto de pós reativos, com os aditivos pozzolânicos sílica sol-gel e sílica ativa, foi avaliada. Medições de densidade e de porosidade pelo princípio de Arquimedes também foram realizadas a fim de discutir as variações estruturais nas amostras. Nas amostras de pasta de cimento, os resultados mostraram que houve evoluções estruturais semelhantes ao longo do processo de cura ao usar fatores de água/cimento parecidos. Entretanto, as sílicas sol-gel de alta área superficial específica (S1 e S2) apresentaram ter um poder pozzolânico significativo e, no caso de S1, superior ao da sílica ativa comercial (SA). As amostras de pasta de cimento produzidas com a sílica sol-gel S2 apresentaram propriedades mecânicas, de resistência à compressão, superiores as amostras produzidas com as outras sílicas estudadas devido a uma melhor compactação das partículas do material. Já as amostras de concreto de pós reativos com sílica sol-gel S2 apresentaram propriedades mecânicas, de resistências à compressão, superiores apenas às amostras com sílica sol-gel S1 prevalecendo os melhores resultados de resistência à compressão para as amostras com sílica ativa (SA). As sílicas sol-gel produzidas parecem dificultar o empacotamento das partículas dos concretos de pós reativos prejudicando as propriedades mecânicas. De forma geral, a sílica sol-gel demonstrou ser mais eficiente no que se refere às propriedades mecânicas do material cimentício quando esta sílica tem menos micro e mesoporos, por diminuir a necessidade de água na etapa de moldagem.

Palavras-chave: *Concreto de pós reativos, Pasta de cimento, Adição pozzolânica, Sílica ativa, Sílica sol-gel.*

ABSTRACT

The pozzolanic effect of the sol-gel silica additive on the structure and compressive strength of Portland cement paste of high initial resistance and reactive powder concrete, with low factor water/cement, was analyzed. Two silicas of high specific surface area (S1 and S2), nanostructured, were synthesized by sol-gel process, characterized and used in cement paste and in reactive powder concrete, replacing the silica fume (SA). The hydration of the cement paste was studied by X-ray diffraction during the curing process. The compressive strength of the cement pastes and reactive powder concrete samples, with sol-gel silica and silica fume as pozzolanic additives, was evaluated. Density and porosity measurements by the Archimedes principle were also performed in order to discuss the structural variations in the samples. In the cement paste samples, the results showed that there were similar structural evolutions along the curing process when using similar water/cement factors. However, the sol-gel silicas of high specific surface area (S1 and S2) showed to have a significant pozzolanic power, and in the case of S1, higher than the commercial silica fume (SA). The cement paste samples produced with sol-gel silica S2 presented mechanical properties, of compressive strength, higher than the samples produced with the other silicas studied due to a better compaction of the particles of the material. On the other hand, the reactive powder concrete samples with sol-gel silica S2 showed mechanical properties, of compressive strength, only higher than samples with sol-gel silica S1 prevailing the best results of compressive strength for the samples with silica fume (SA). The sol-gel silicas produced seem to hinder the particles packaging of the reactive powder concrete, decreasing the mechanical properties. In general, sol-gel silica has been shown to be more efficient with respect to the mechanical properties of the cementitious material when this silica has less micro and mesopores, because less water is necessary during the molding step.

Keywords: *Reactive powder concrete, Cement paste, Pozzolanic additive, Silica fume, Silica sol-gel.*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. DIRETRIZES DA PESQUISA	5
3.1. JUSTIFICATIVA	5
3.2. DELIMITAÇÕES	5
3.3. HIPÓTESE	6
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1. PROCESSO SOL-GEL.....	7
4.1.1. <i>Breve Histórico</i>	7
4.1.2. <i>Definições</i>	8
4.1.3. <i>Etapas e Reações do Processo Sol-Gel</i>	11
4.2. HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND.....	15
4.3. ADIÇÕES POZOLÂNICAS.....	23
4.3.1. <i>Generalidades</i>	23
4.3.2. <i>Reações Pozolânicas</i>	25
4.4. SÍLICA	28
4.4.1. <i>Sílica Ativa</i>	29
4.4.2. <i>Sílica Sol-Gel</i>	34
4.5. CONCRETO DE PÓS REATIVOS	40
4.5.1. <i>Composição</i>	42
4.5.2. <i>Princípios Físicos</i>	44
4.5.3. <i>Propriedades Mecânicas</i>	47
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
5.1. SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DE MATERIAIS.....	51
5.2. SÍNTESE SOL-GEL DE SÍLICA.....	55
5.3. DOSAGEM PRELIMINAR.....	59
5.4. MOLDAGEM DAS AMOSTRAS.....	65
5.5. CARACTERIZAÇÕES	73
5.5.1. <i>Distribuição Granulométrica</i>	73
5.5.2. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	73
5.5.3. <i>Adsorção de Nitrogênio (BET)</i>	75
5.5.4. <i>Difração de Raios X</i>	76

5.5.5. Medida de Porosidade pelo Princípio de Arquimedes e Medida de Densidade.....	77
5.5.6. Resistência à Compressão.....	80
6. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	82
6.1. MATÉRIAS PRIMAS	82
6.1.1. Cimento e Areia.....	82
6.1.2. Sílica Ativa e Sílicas Sintetizadas.....	84
6.2. PASTA DE CIMENTO.....	94
6.2.1. Dosagem Utilizada	94
6.2.2. Mecanismos de Hidratação.....	95
6.2.3. Estrutura das Pastas de Cimento.....	98
6.2.4. Resistência à Compressão.....	100
6.3. CONCRETO DE PÓS REATIVOS	102
6.3.1. Dosagem Utilizada	102
6.3.2. Estrutura do Concreto de Pós Reativos	104
6.3.3. Resistência à Compressão.....	107
7. CONCLUSÕES	110
7.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
7.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	111
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1 - ESTRUTURA DE UM (A) SOL; UM GEL (B); UMA PASTA (C)	10
FIGURA 4.2 - REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DA MOLÉCULA DE TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	10
FIGURA 4.3 - VARIAÇÕES DO PROCESSO SOL-GEL E SEUS PRODUTOS RESULTANTES	15
FIGURA 4.4 - ESTÁGIOS GLOBAIS QUE COMPÕE A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND	19
FIGURA 4.5 - REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL DAS ESTRUTURAS CRISTALINA (A) E AMORFA (B) DA SÍLICA	28
FIGURA 4.6 - CLASSIFICAÇÃO DA SÍLICA.....	29
FIGURA 4.7 - MICROSCOPIA DA ZONA DE TRANSIÇÃO ENTRE AGREGADO E PASTA DE CIMENTO (A) SEM SÍLICA ATIVA E (B) COM SÍLICA ATIVA. AMPLIAÇÃO DE 2.000 VEZES	31
FIGURA 4.8 - PRODUÇÃO DE C-S-H, ETRINGITA E PORTLANDITA NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO EM UM CONCRETO COM SÍLICA ATIVA (MICROSSÍLICA) E EM UM CONCRETO COM NANOSSÍLICA.....	39
FIGURA 4.9 - EMPACOTAMENTO DE GRÃOS EM CONCRETO	44
FIGURA 5.1 - FLUXOGRAMA DA MATRIZ EXPERIMENTAL ADOTADA	50
FIGURA 5.2 - PREPARAÇÃO DA SÍLICA ATIVA UTILIZADA.....	52
FIGURA 5.3 - PREPARAÇÃO DA AREIA UTILIZADA	54
FIGURA 5.4 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PÓ DE QUARTZO UTILIZADO.....	55
FIGURA 5.5 - REAGENTES UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS SÍLICAS SOL-GEL: (A) TEOS; (B) ETANOL; (C) ÁCIDO NÍTRICO; (D) ÁGUA DEIONIZADA	56
FIGURA 5.6 - ETAPA DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA PARA PREPARAÇÃO DA SÍLICA SOL-GEL ..	57
FIGURA 5.7 - SÍLICA SOL-GEL S1 E S2 APÓS 24 HORAS NA ESTUFA A 90 °C.....	58
FIGURA 5.8 - (A) ASPECTO DE S1 APÓS SECAGEM; (B) ASPECTO DE S1 APÓS MOAGEM; (C) ASPECTO DE S2 APÓS SECAGEM; (D) ASPECTO DE S2 APÓS MOAGEM	58

FIGURA 5.9 - MISTURA DOS MATERIAIS SECOS EM ARGAMASSADEIRA	68
FIGURA 5.10 - ASPECTO DA MISTURA DE UM DOS LOTES DE AMOSTRAS DE RPC PRODUZIDO: (A) ASPECTO DA MISTURA APÓS A ADIÇÃO DE ÁGUA; (B) ASPECTO FINAL DA MISTURA	69
FIGURA 5.11 - FÔRMAS UTILIZADAS PARA MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA.....	69
FIGURA 5.12 - FÔRMAS PREENCHIDAS COM A MISTURA DE UM DOS TRAÇOS DE RPC.....	70
FIGURA 5.13 - HASTE UTILIZADA PARA ADENSAR E DESENFOMAR AS AMOSTRAS.....	71
FIGURA 5.14 - AMOSTRAS DE RPC SUBMETIDAS A CURA SUBMERSA EM ÁGUA A TEMPERATURA AMBIENTE	71
FIGURA 5.15 - PROCESSO DE APARO DAS AMOSTRAS PARA REGULARIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE	72
FIGURA 5.16 - CORPOS DE PROVA APÓS TEREM SUAS SUPERFÍCIES APARADAS.....	72
FIGURA 5.17 - APARATO PARA DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE TOTAL, POROSIDADE ABERTA E DENSIDADE VOLUMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO E DE RPC USANDO O PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES.....	78
FIGURA 5.18 - ETAPAS REALIZADAS NO ENSAIO DE CARACTERIZAÇÃO PELO PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES	79
FIGURA 5.19 - PRENSA HIDRÁULICA UTILIZADA PARA REALIZAÇÃO DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	81
FIGURA 6.1 - CURVAS GRANULOMÉTRICAS DO CIMENTO E DA AREIA UTILIZADOS.....	82
FIGURA 6.2 - DIFRATOGRAMA DE DRX DA AREIA UTILIZADA. RADIAÇÃO CU α KA.....	83
FIGURA 6.3 - MEV FEITO EM AMOSTRA DE SÍLICA ATIVA (SA): (A) AMPLIAÇÃO DE 500 VEZES E (B) AMPLIAÇÃO DE 100.000 VEZES	85
FIGURA 6.4 - MEV FEITO EM AMOSTRA DE SÍLICA SOL-GEL 1/4/4/0 (S1): (A) AMPLIAÇÃO DE 500 VEZES E (B) AMPLIAÇÃO DE 100.000 VEZES.....	85

FIGURA 6.5 - MEV FEITO EM AMOSTRA DE SÍLICA SOL-GEL 1/4/4/0,001 (S2): (A) AMPLIAÇÃO DE 500 VEZES E (B) AMPLIAÇÃO DE 100.000 VEZES	86
FIGURA 6.6 - CURVAS GRANULOMÉTRICAS DA SÍLICA ATIVA (SA) E DAS SÍLICAS SOL-GEL (S1 E S2) UTILIZADAS	87
FIGURA 6.7 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO (◯) E DESSORÇÃO (◻) DA SÍLICA ATIVA SA UTILIZADA.....	89
FIGURA 6.8 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO (◯) E DESSORÇÃO (◻) DA SÍLICA SOL-GEL S1 (1/4/4/0) UTILIZADA	90
FIGURA 6.9 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO (◯) E DESSORÇÃO (◻) DA SÍLICA SOL-GEL S2 (1/4/4/0,001) UTILIZADA	90
FIGURA 6.10 - DIFRATOGRAMAS DE DRX DOS LOTES DE AMOSTRAS PI, PII, PIII E PIV APÓS CURA DE 1, 7, 14 E 60 DIAS. OS PICOS SÃO IDENTIFICADOS COM A SEGUINTE LEGENDA: (1) C-S-H, (2) C ₂ S, (3) C ₃ S, (4) CH E (5) C ₆ AS ₃ H ₃₂ . RADIAÇÃO CUKA.	98
FIGURA 6.11 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO MÉDIA DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO COM REGIME DE CURA AOS 7 DIAS E 14 DIAS	102
FIGURA 6.12 - DENSIDADE VOLUMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE RPC PRODUZIDAS, CI, CII, CIII E CIV, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CURA REALIZADO	106
FIGURA 6.13 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO MÉDIA DAS AMOSTRAS DE RPC COM REGIME DE CURA AOS 1, 7, 14 E 28 DIAS	109

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - PRINCIPAIS ÓXIDOS UTILIZADOS COMO MATÉRIA PRIMA NA FABRICAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND	16
TABELA 4.2 - PRINCIPAIS COMPOSTOS CONSTITUINTES DO CIMENTO PORTLAND	17
TABELA 4.3 - COMPOSIÇÃO TÍPICA DO RPC E ESPECIFICAÇÕES DE SEUS COMPOSTOS ..	42
TABELA 4.4 - CLASSIFICAÇÃO E PROPORÇÃO DOS COMPOSTOS DO RPC.....	43
TABELA 5.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA QUANTITATIVA DA SÍLICA ATIVA UTILIZADA	51
TABELA 5.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA QUANTITATIVA DO CIMENTO PORTLAND CPV-ARI UTILIZADO	53
TABELA 5.3 - CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE QUARTZO UTILIZADO.....	54
TABELA 5.4 - PROPORÇÃO DE REAGENTES PARA SINTETIZAÇÃO DAS SÍLICAS SOL-GEL S1 E S2.....	56
TABELA 5.5 - RESULTADOS DAS PROPORÇÕES TESTADAS PARA SE ENCONTRAR A DOSAGEM ÓTIMA DE SUPERPLASTIFICANTE E O FATOR ÁGUA/CIMENTO MÍNIMO.....	63
TABELA 5.6 - DOSAGEM PRELIMINAR UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DA PASTA DE CIMENTO	64
TABELA 5.7 - DOSAGEM PRELIMINAR UTILIZADA PARA PRODUÇÃO DO RPC.....	64
TABELA 5.8 - NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	66
TABELA 5.9 - NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS DE RPC PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	67
TABELA 6.1 - DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DE CIMENTO E AREIA UTILIZADOS E DIÂMETROS CORRESPONDENTES A FRAÇÃO ACUMULADA DE 50% E 90% DO VOLUME PASSANTE DAS PARTÍCULAS.....	83

TABELA 6.2 - DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DE SÍLICAS UTILIZADAS E DIÂMETROS CORRESPONDENTES A FRAÇÃO ACUMULADA DE 50% E 90% DO VOLUME PASSANTE DAS PARTÍCULAS	88
TABELA 6.3 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE POROS E VOLUME ESPECÍFICO DE POROS DA SÍLICA ATIVA E DAS SÍLICAS SOL-GEL UTILIZADAS, MEDIDAS POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	91
TABELA 6.4 - TESTE QUALITATIVO PARA AVALIAR A MASSA DE ÁGUA NECESSÁRIA, POR GRAMA DE SÍLICA, PARA DEIXAR TAL SÍLICA NA CONSISTÊNCIA DE UMA PASTA VISCOSA...	93
TABELA 6.5 - MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO E SUAS RESPECTIVAS DOSAGENS EM PERCENTUAL DE PESO SOBRE A MASSA DE CIMENTO	94
TABELA 6.6 - POROSIDADE E DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE PASTA DE CIMENTO, APÓS 14 DIAS DE CURA, MEDIDAS PELO PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES E PELAS DIMENSÕES GEOMÉTRICAS DO PESO DAS AMOSTRAS	99
TABELA 6.7 - MATERIAIS UTILIZADOS NOS LOTES DE AMOSTRAS DE RPC E SUAS RESPECTIVAS DOSAGEM EM PERCENTUAL DE PESO SOBRE A MASSA DE CIMENTO USADO	103
TABELA 6.8 - POROSIDADE E DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE RPC, APÓS 28 DIAS DE CURA, MEDIDAS PELO PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES E PELAS DIMENSÕES GEOMÉTRICAS DO PESO DAS AMOSTRAS.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Óxido de alumínio

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AFm - Monossulfoaluminato

AFt - Etringita

Al_2O_3 - Óxido de alumínio ou alumina

ARI - Alta resistência inicial

BET - Brunauer, Emmett e Teller

BSE - *Backscattered electrons* (elétrons retroespalhados)

C_2H_5OH - Etanol ou álcool etílico

C_2S - Silicato dicálcico (belita)

C_3A - Aluminato tricálcico (celita)

C_3AH_6 - Aluminato tricálcico hidratado

C_3S - Silicato tricálcico (alita)

C_4AF - Ferroaluminato tetracálcico (ferrita)

$C_6A\bar{S}_3H_{32}$ - Trissulfato hidratado (etringita)

Ca - Cálcio

CaO - Óxido de cálcio ou cal

$Ca(OH)_2$ - Hidróxido de cálcio (portlandita)

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - Sulfato de cálcio hidratado (gipsita)

CH - Hidróxido de cálcio (portlandita)

CFH - Monocálcico de ferro hidratado

CPV - Cimento Portland tipo V

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

$C\bar{S}H$ - Sulfato de cálcio hidratado (gipsita)

DEMC - Departamento de Engenharia de Materiais e Construção

DEMIN - Departamento de Engenharia de Minas

DRX - Difração de raios X

F - Óxido de ferro

Fe_2O_3 - Óxido de ferro

H - Água (notação em engenharia civil)

H_2O - Água

HNO₃ - Ácido nítrico

IBRACON - Instituto Brasileiro do Concreto

K₂O - Óxido de potássio

M - Óxido de magnésio

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MgO - Óxido de magnésio

Na₂O - Óxido de sódio

NBR - Norma Brasileira Registrada

PF - Perda ao fogo

RPC - Concreto de pós reativos (*reactive powder concrete*)

S - Óxido de sílica

\bar{S} - Anidrido sulfúrico

SA - Sílica ativa comercial

SiCl₄ - Tetracloroeto de silício

SiO - Monóxido de silício

SiO₂ - Óxido de sílica

Si(OC₂H₅)₄ - Tetraetilortosilicato

SO₃ - Anidrido sulfúrico

TEOS - Tetraetilortosilicato

TiO₂ - Óxido de titânio

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

UNIFEI - Universidade Federal de Itajubá

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

Å - Ångström (unidade de comprimento)

λ - Comprimento de ondas dos raios X incidentes

\varnothing - Diâmetro

θ - Ângulo de difração

(°) - Graus

°C - Grau Celsius

% - Porcentagem

μ - Micro (10^{-6})

μ l - Microlitro

cc/g - Centímetro cúbico por grama

cps - Centipoise (unidade de viscosidade)

g - Gramas

g/cm² - Grama por centímetro quadrado

g/cm³ - Grama por centímetro cúbico

GPa - Giga Pascal

J/m² - Joule por metro quadrado

Kg - Quilograma

kg/m³ - Quilograma por metro cúbico

L - Comprimento

m - Metro

m² - Metro quadrado

m²/g - Metro quadrado por grama

m³ - Metro cúbico

mm - Milímetros

mesh - Número de aberturas em cada polegada linear, medida ao longo de um fio

MPa - Mega Pascal

n - Nano (10^{-9})

pH - Concentração molar dos íons de hidrogênio (H⁺)

rpm - Rotações por minuto

1. INTRODUÇÃO

O processo sol-gel é um processo químico para a síntese de compostos onde uma suspensão de partículas sólidas em um meio líquido, sol, se transforma, através de uma complexa rede tridimensional, em uma suspensão de partículas líquidas em um meio sólido, gel (BRINKER e SCHERER, 1990). No processo sol-gel as partículas sólidas formadas possuem diâmetro de poucas dezenas ou centenas de nanômetros, sendo portanto, um dos processos de produção de nanomateriais.

A sílica sol-gel é sintetizada através do processo sol-gel e, geralmente obtida sob a forma amorfa similar à sílica ativa comercial, mas podendo também ser obtida na forma cristalina. Trata-se de um polímero inorgânico de alta área superficial cujas partículas possuem dimensões que varia entre 1 nm a 100 nm, por isso, a sílica sol-gel é chamada por muitos autores de nanossílica (BRINKER e SCHERER, 1990; ULAGAPPAN, *et al.*, 1996; FARIAS, 2000). Por se tratar de um material nanoestruturado, a sílica sol-gel, uma vez aplicada em materiais cimentícios, é capaz de permitir um melhor controle da microestrutura da matriz cimentícia, fazendo com que o material seja mais resistente e durável (GLEIZE, 2010).

Assim como a sílica ativa (SiO_2 amorfa), que é um subproduto da fabricação de silício a partir de quartzo de elevada pureza, a sílica sol-gel também deveria ser um material pozolânico muito reativo (MEHTA e MONTEIRO, 2013). A pozolana, uma vez adicionada a materiais cimentícios e em presença de água, é capaz de favorecer, e muito, o processo de hidratação deste material, pois reage quimicamente com o hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 ou CH, produto da hidratação do cimento a temperatura ambiente, para formar silicato de cálcio hidratado, C-S-H, composto com propriedades cimentícias (DAL MOLIN, 2011). Essa reação modifica a reação interna da pasta de cimento hidratada, reduzindo a porosidade capilar, diminuindo o calor de hidratação, evitando fissuras de origem térmica, acarretando um melhor empacotamento das partículas, maior densidade e maior resistência à compressão, ou seja, melhorando as propriedades do material

proporcionando a ele melhor desempenho e durabilidade (DAL MOLIN, 2011; RICHARD, 1996; RICHARD e CHEYREZY, 1995a, 1995b).

A diminuição do fator água/cimento em materiais cimentícios possibilita a redução da porosidade promovendo assim o aumento da resistência mecânica e conseqüentemente da durabilidade (GARCIA, 2015). A técnica de usar um baixo fator água/cimento aliada ao uso de sílica ativa como aditivo pozolânico, visando um melhoramento da matriz cimentícia, tem sido difundida na produção de concreto de pós reativos e, com isso tem-se conseguido materiais com alto desempenho, capazes de atingir resistência à compressão com valores superiores a 200 MPa (RICHARD e CHEYREZY, 1995a, 1994; CHEYREZY, MARET e FROUIN, 1995).

Concreto de pós reativos trata-se de um concreto baseado em cimento Portland composto basicamente de pós muito finos: cimento, areia, pó de quartzo e sílica ativa além de superplastificante e, em alguns casos, micro fibras de aço. Esse tipo de concreto é caracterizado não só pelo alto conteúdo de sílica ativa, mas também pelo baixo fator água/cimento utilizado, proporcionando um material com propriedades mecânicas e de durabilidade muito elevadas, com resistências à compressão variando em centenas de MPa (RICHARD e CHEYREZY, 1995a, 1995b, 1994). A resistência à compressão por sua vez, é uma propriedade, mecânica, muito relevante no controle de concretos porque serve como referência para avaliar a qualidade do próprio concreto (VANDERLEI e GIONGO, 2006).

Tem-se por hipótese que, outra forma de melhorar a microestrutura da matriz cimentícia e conseqüentemente melhorar as suas propriedades, seja aliar um baixo fator água/cimento ao uso de uma sílica de alta área superficial como a sílica sol-gel. Quanto maior for a área superficial da sílica utilizada em pasta de cimento, mais será ativada a velocidade de reação do processo de hidratação do cimento, devido ao fato de se ter mais área disponível para as reações pozolânicas ocorrerem.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é analisar o efeito da sílica sol-gel de alta área superficial, em substituição a sílica ativa em pasta de cimento Portland de

alta resistência inicial com baixo fator água/cimento e em concreto de pós reativos. Para isso, as amostras produzidas, foram caracterizadas neste trabalho por ensaios de difração de raios X, adsorção de nitrogênio, medições de porosidade pelo princípio de Arquimedes e de densidade e resistência à compressão.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

A finalidade deste trabalho é avaliar o efeito da sílica sol-gel na estrutura e resistência mecânica à compressão de pasta de cimento Portland de alta resistência inicial, com baixo fator água/cimento e em concreto de pós reativos.

2.2. Objetivos Específicos

Para o alcance do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos deverão ser atingidos:

- sintetizar sílicas pelo processo sol-gel, variando-se o pH da síntese;
- caracterizar o aspecto físico-químico dos materiais utilizados: sílica sol-gel, sílica ativa, areia, pó de quartzo e cimento;
- preparar amostras de pasta de cimento com as sílicas ativa e sol-gel;
- preparar amostras de concreto de pós reativos (RPC), sendo amostras de referência (com sílica ativa) e amostras com as sílicas sol-gel, em substituição à sílica ativa;
- analisar estruturalmente as amostras de pastas de cimento;
- analisar estruturalmente as amostras de concreto de pós reativos;
- analisar por difração de raios X as amostras para verificar as reações de hidratação e pozolânicas;
- avaliar a resistência à compressão das amostras.

3. DIRETRIZES DA PESQUISA

3.1. Justificativa

A necessidade dessa pesquisa releva-se pelo fato de que, não foram encontrados estudos sobre o uso de sílica nanoestruturada de alta área superficial, sintetizada pelo processo sol-gel, polimérica ou não e utilizada como adição ou substituição em materiais cimentícios, especificamente em concreto de pós reativos e em pasta de cimento Portland de alta resistência inicial com baixo fator água/cimento. Foram encontrados apenas trabalhos que utilizaram em materiais cimentícios nanossílicas produzidas por outras técnicas que não a sol-gel e, na maioria dos casos, essas nanossílicas eram coloidais e não foram sintetizadas em laboratórios, mas sim adquiridas comercialmente.

3.2. Delimitações

No que se refere ao concreto de pós reativos, essa pesquisa foi aplicada apenas àquele classificado como RPC 200, cuja resistência à compressão pode variar de 170 MPa a 230 MPa e o qual não se utiliza de aplicação de pressão nem microfibras de aço, excluindo-se portanto, o concreto de pós reativos classificado como RPC 800. Essa delimitação se fez necessário tendo em vista à dificuldade de aquisição de microfibras de aço bem como a não disponibilidade de equipamentos que pudessem fazer a correta aplicação de pressão nas amostras.

Diferindo do usual, optou-se por excluir a cura térmica nas amostras de concreto de pós reativos para evitar que tal técnica pudesse influenciar na velocidade das reações de hidratação e pozolânicas das amostras confeccionadas e, para manter um padrão, o mesmo foi adotado para as amostras de pasta de cimento.

A sílica sol-gel sintetizada neste trabalho trata-se de uma sílica polimérica e não coloidal.

3.3. Hipótese

Tem-se por hipótese que, aliando um baixo fator água/cimento ao uso de uma sílica sintetizada, nanoestruturada e de alta área superficial, em concreto de pós reativos e em pasta de cimento Portland, ocorrerá uma melhoria na microestrutura da matriz cimentícia e conseqüentemente nas propriedades mecânicas, especificamente sob a resistência à compressão. Tal hipótese foi formulada baseando-se no princípio de que quanto maior for a área superficial da sílica utilizada em materiais cimentícios, mais será ativada a velocidade de reação do processo de hidratação do cimento, devido ao fato de ter mais área disponível para ocorrer as reações pozolânicas.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Processo Sol-Gel

Essencialmente, há duas metodologias diferentes para a obtenção de materiais via processo sol-gel. A primeira é o método coloidal, que envolve a dispersão de pequenas partículas (5 nm a 0,2 μm) em um líquido para formar um sol que por sua vez leva a formação de um gel. O segundo é o método polimérico, que envolve a polimerização de compostos orgânicos, como por exemplo, alcoóxidos, para produzir géis com uma rede contínua (CRANDALL e FAUGHNAN, 1976).

O presente trabalho foi restrito ao processo sol-gel polimérico, envolvendo alcoóxidos metálicos de silício, composto necessário para a obtenção da sílica sintetizada utilizada neste trabalho.

4.1.1. Breve Histórico

Ebelmen (1845) deu início ao processo sol-gel há mais de um século quando observou em uma de suas pesquisas, sobre géis a base de sílica, que a gelificação das moléculas do composto tetraetilortosilicato, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, um alcoóxido metálico preparado por ele a partir de tetracloreto de silício, SiCl_4 , e etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, em condições ambientais normais, se convertia lentamente em um gel vítreo de óxido de sílica, SiO_2 , imerso em um meio aquoso. Ebelmen (1845) verificou que a conversão se dava em função das reações de hidrólise e condensação provocadas pela água do ambiente.

A denominação “*processo sol-gel*” se fez assim na década de 30, quando tal processo começou a ser utilizado em escala industrial por Geffcken e Berger (1939) ao perceberem que os alcoóxidos de silício podiam ser usados como deposição de filmes de óxidos sobre vidro. Entre os anos de 1960 e 1970 a indústria cerâmica começou a se interessar pelo processo sol-gel na preparação de vidros multicomponentes, preparação de corpos monolíticos de sílica e fibras,

como visto nos trabalhos de Dislich (1971), Klein (1988) e Sakka (2004). Desde então surgiram várias contribuições e o processo sol-gel foi se expandindo e sendo empregado com maior frequência em diversas áreas tecnológicas e científicas, o que permitiu inclusive um maior avanço na preparação de materiais vítreos e cerâmicos (YING, 1997).

O processo sol-gel além de ser um processo que tem custo relativamente baixo se comparado a outros métodos e que utiliza de uma baixa temperatura de processamento, inclui técnicas que permite a obtenção de compostos com alta homogeneidade, propriedades de superfície controlada e elevada pureza química. Para a preparação de nanomateriais o processo sol-gel é uma opção interessante visto que, todo coloide apresenta dimensões nanométricas (SAKKA, 2003; VASCONCELOS e HENCH, 1990).

4.1.2. Definições

O processo sol-gel trata-se de um processo químico para a síntese de compostos. Em tal processo o sol se transforma em um gel pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando à formação de uma complexa rede sólida tridimensional, cuja estrutura é bastante rígida (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995). Reuter (1989) coloca que o processo sol-gel refere-se à formação de uma fase sólida amorfa, o gel, a partir de um líquido homogêneo, uma dispersão molecular ou uma suspensão coloidal.

Essencialmente existem dois diferentes tipos de processo sol-gel: sol-gel coloidal e sol-gel polimérico. Em ambos os processos, o principal objetivo é a preparação de uma solução precursora homogênea a partir da qual um gel semirrígido pode ser isolado com um nível de homogeneidade atômica. Géis coloidais ocorrem devido à agregação linear de partículas primárias e de alterações apropriadas nas condições físico-químicas da suspensão. Os géis poliméricos por sua vez, são preparados normalmente a partir de soluções capaz de promover reações de polimerização. Neste caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas (KAKIHANA, 1996; REUTER, 1989).

De forma geral o processo sol-gel pode ser dividido nas seguintes etapas: gelificação (transição sol-gel), envelhecimento, secagem e sinterização ou densificação (tratamento térmico) (KAKIHANA, 1996).

Coloides são descritos como sendo partículas sólidas de 10 Å a 1000 Å, cada um contendo de 10^3 a 10^9 átomos (MACKENZIE e ULRICH, 1990). Brinker e Scherer (1990) descreve que uma suspensão coloidal é uma suspensão na qual as partículas dispersas são tão pequenas (1 nm a 1000 nm) que as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance, tais como atração de van der Waals e forças elétricas devido às cargas superficiais.

Sol vem do inglês "*solids on liquids*" e de acordo com Brinker e Scherer (1990), é descrito como sendo uma suspensão coloidal estável de partículas ou precursores de partículas sólidas em um líquido.

Por sua vez, o gel, ainda segundo Brinker e Scherer (1990), trata-se de uma suspensão coloidal, mas de partículas líquidas em um meio sólido. Iler (1979) cita que o gel é um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) com uma fase líquida imobilizada em seus interstícios.

Quando o sol sofre uma desestabilização, a conectividade das partículas tende a aumentar. Desta forma, a viscosidade do sol também aumenta devido ao aumento no número de ligações entre as partículas, tornando o sol rígido. Neste caso, dizemos que o sol sofreu gelificação e por isso recebe o nome de gel (BRINKER e SCHERER, 1990; ILER, 1979). A diferença entre um sol e um gel está no grau de adesão que se desenvolve entre suas partículas conforme ilustrado pela Figura 4.1. Enquanto que no sol as partículas são independentes umas das outras e dominadas pelo movimento browniano do solvente, no gel as partículas são totalmente conectadas umas as outras, sendo fator importante o número de contatos adesivos por partículas (KENDALL, 2001).

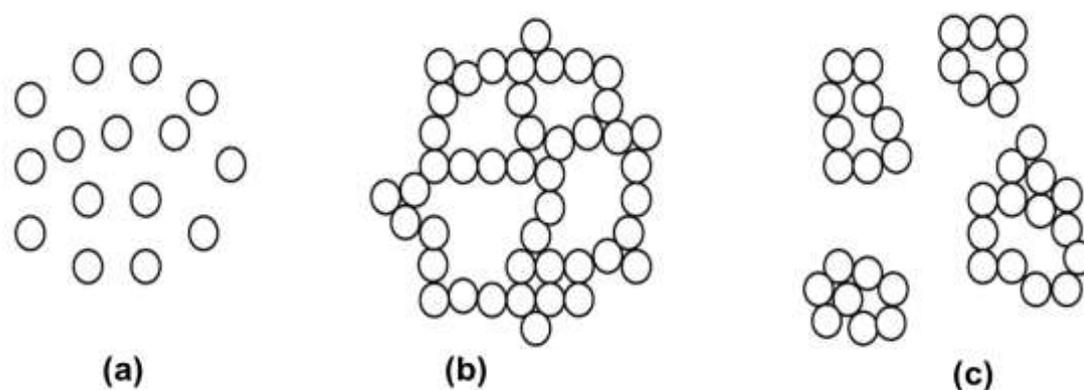


Figura 4.1 - Estrutura de um (a) sol; um gel (b); uma pasta (c)
(Adaptado de KENDALL, 2001)

Os precursores, ou compostos de partida, necessários para a preparação da solução coloidal no processo sol-gel, são os alcoóxidos metálicos ou em outras palavras, moléculas formadas pela ligação de um alcoóxido a um metal como $M(\text{OCH}_3)_n$ ou $M(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ e onde n é a valência do metal. Desta forma, precursores consistem em um elemento metálico rodeado por vários elementos ligantes, os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos (ILER, 1979). O alcoóxido metálico de silício tetraetilortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, utilizado neste trabalho, é comumente empregado na obtenção de materiais a base de sílica pelo processo sol-gel. O TEOS forma facilmente ligações do tipo Si–O–Si ao longo de reações químicas de hidrólise e condensação que ocorrem no processo sol-gel. Conforme representado na Figura 4.2, a molécula de TEOS possui como elemento metálico a sílica e quatro grupos orgânicos de radical alquila (AWANO, 2012).

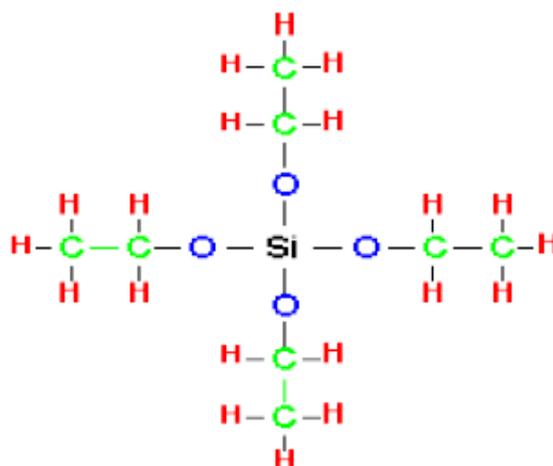


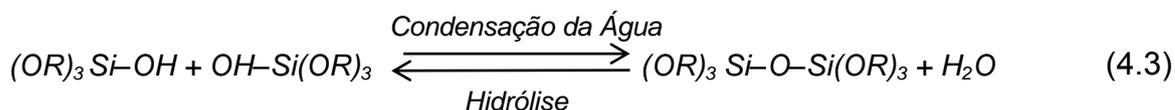
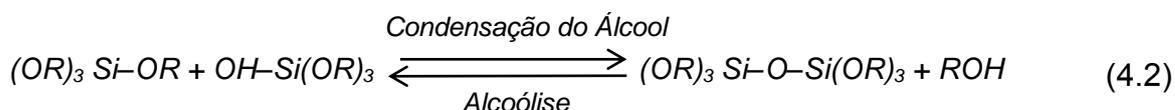
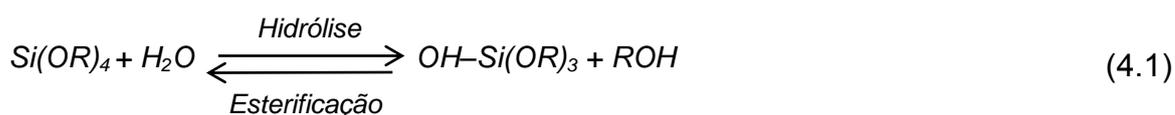
Figura 4.2 - Representação estrutural da molécula de TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
(ROSSETTO, 2007)

É válido ressaltar que, diferente da solidificação clássica de um líquido, na transição sol-gel, após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida. (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995).

4.1.3. *Etapas e Reações do Processo Sol-Gel*

Para a finalidade deste trabalho foi adotado o processo sol-gel polimérico envolvendo um alcoóxido de silício e, por isso atentou-se as reações vigentes em tal processo. Esse tipo de processo, sol-gel polimérico, envolve a dissolução de compostos organometálicos em solvente adequado seguido de uma série de reações químicas de hidrólise e condensação para produzir um gel com uma rede inorgânica contínua. Basicamente esses géis são produzidos de duas formas. A primeira é a partir de alcoóxidos metálicos estabilizados apenas em meio orgânico isento de água e, onde a hidrólise é rapidamente iniciada quando a adição de água é feita. A segunda forma é a partir de metal quelatado estabilizado mesmo em soluções aquosas e, onde a reação de hidrólise, que é muito mais lenta do que nos processos envolvendo alcoóxidos metálicos, é promovida com a evaporação da água (KAKIHANA, 1996).

Todavia, de um modo geral, no processo sol-gel ocorrem dois tipos de reações químicas: hidrólise controlada e condensação do precursor, como por exemplo, o TEOS (alcoóxido de silício). A reação de hidrólise entre um alcoóxido de silício e água pode ser catalisada em meio ácido ou básico. É comum o uso de álcool como solvente para diluir e estabilizar as reações (YANG *et al.*, 2010). Essas reações de hidrólise e condensação referentes ao processo sol-gel envolvendo os alcoóxidos de silício são descritas de maneira simplificada pelas Equações 4.1, 4.2 e 4.3, de acordo com Brinker e Scherer (1990) e Catauro e Bollino (2012).



Onde: R é um grupo alquila, $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$

Após a preparação da solução de reagentes, geralmente com um alcoóxido adequado, água e solvente comum, a reação de hidrólise do precursor ocorre, acarretando na troca de grupos alcoóxidos (OR) por grupos hidróxidos (OH), gerando assim grupos silanol (OH-Si) e álcool (ROH). Tal fato pode ser observado na Equação 4.1. Posteriormente acontecem as reações de condensação, ditas ainda policondensação, que envolvem grupos silanol (OH-Si) e formam ligações siloxano (Si-O-Si) e produtos álcool (ROH) ou água (H₂O) conforme expresso pelas Equações 4.2 e 4.3 respectivamente. Nesta etapa do processo sol-gel, onde ocorrem as reações de hidrólise e condensação, é observada a transição do sol em gel e, por isso tal etapa é denominada de gelificação (AWANO, 2012; BRINKER e SCHERER, 1990).

Teoricamente, devido a liberação de água na Equação 4.3, que realimenta a hidrólise (Equação 4.1), o produto gerado após acontecer a reação de hidrólise e condensação seria apenas sílica (SiO₂) e álcool, mas raramente a reação global de hidrólise e condensação ocorre em sua totalidade porque tais reações são extremamente dependentes dos parâmetros utilizados no processo sol-gel e por isso afetam as propriedades do produto final. Devido às reações reversas de esterificação (Equação 4.1) e alcoólise (Equação 4.2) e em função das condições de preparação, tais como o pH da solução, o tipo e a concentração do catalisador, a temperatura, a pressão, a quantidade de água e a agitação, as reações de hidrólise e condensação podem ser incompletas.

Outro fator de interferência nas reações de hidrólise e condensação, do processo sol-gel, seria a quantidade de álcool utilizada como solvente, uma vez que o álcool não atua apenas como agente homogeneizante. O álcool também é produto das reações de hidrólise (Equação 4.1) e de condensação (Equação 4.2) e, o comprimento do radical alquila proveniente do solvente utilizado bem como o grau de ramificação do grupo alcoóxido, retardam a reação de hidrólise. Desta forma, normalmente o produto gerado após acontecer a reação de hidrólise e condensação é sílica (SiO_2) embebida numa fase líquida formada por uma mistura de água e álcool (ROH) (BRINKER e SCHERER, 1990; AWANO, 2012).

As diferenças de velocidade de hidrólise entre os componentes da mistura precursora do gel podem formar géis com diferentes graus de homogeneidade (YOLDAS, 1982; KAKIHANA, 1996). Assim, a morfologia, a área superficial específica, o tamanho médio e a distribuição de partículas ou de poros do produto final, dependem fortemente das reações de hidrólise e condensação (ROCHA, 2009). Essas propriedades podem ser modificadas variando-se as condições de síntese como a concentração de TEOS, o pH do meio, através do uso de ácido por exemplo, o tipo de solvente, a temperatura a qual o processo ocorre e tempo de reação. Uma hidrólise mais lenta e controlada, por exemplo, conduz a obtenção de tamanhos de partículas menores (HOFFMANN *et al.*, 2006; RODRIGUEZ e GARCÍA, 2008; BRAGA *et al.*, 2014). Iler (1979) coloca que uma temperatura maior conduzirá a maior tamanhos de partículas e estabeleceu que partículas primárias de um sol, obtidas em temperatura variando entre 50 °C a 100 °C apresentam dimensões entre 4 nm e 8 nm, enquanto que o sol tratado com autoclave a 350 °C apresenta partículas com tamanhos de 150 nm aproximadamente.

Conjuntamente à etapa de gelificação acontece a etapa de envelhecimento, onde as reações de hidrólise e condensação se processam de forma a alcançar dimensões macroscópicas e, quando isso se estende através da solução, temos a formação do gel. O gel de sílica formado é constituído por partículas de sol agregadas, formando uma espécie de rede gelatinosa composta por microporos. Apesar do gel apresentar estrutura rígida, a rede formada pela estrutura do gel pode continuar se fechando pela formação de novas ligações mesmo após a

gelificação do sistema. Esse processo de envelhecimento do gel pode durar 24 horas ou mais. Nesta etapa também são utilizados métodos que permitem a reorganização da estrutura através de dissolução e reprecipitação, resultando em um produto final cristalino ou amorfo. Tais métodos podem ser: polimerização, maturação, transformação de fase ou secagem (AWANO, 2012; ROCHA, 2009; BRINKER e SCHERER, 1990; VASCONCELOS e HENCH, 1990). Desta forma vamos nos atentar aqui ao método de envelhecimento por secagem, utilizado neste trabalho.

A secagem é uma etapa do processo sol-gel onde técnicas que visam à remoção do líquido solvente são utilizadas. Dependendo da técnica utilizada os géis resultantes (produto final) são classificados de acordo com a nomenclatura: xerogel, aerogel e criogel. Uma técnica típica para secagem do gel é a evaporação do líquido solvente em estufa, câmara úmida ou forno micro-ondas. De forma geral, na etapa de secagem, o líquido solvente é removido e o encolhimento substancial do gel formado ocorre até um ponto crítico em que o gel deixa de contrair estabelecendo sua estrutura final. O material resultante é conhecido como xerogel. Quando a remoção do solvente acontece em condições supercríticas, a rede não encolhe ficando altamente porosa e com baixa densidade. Neste caso o material produzido é conhecido como aerogel. Para obtenção do criogel, o solvente é removido por sublimação.

As técnicas de secagem do gel para obtenção do xerogel exercem influência na estrutura e, conseqüentemente nas características da superfície do xerogel. Assim, uma secagem mais lenta, em baixas temperaturas, pode causar a reorientação do gel, evitando fraturas (CHAVES 2008; BRINKER e SCHERER, 1990; ILER, 1979). Em um estudo sobre a influência do procedimento de secagem sobre a mesoporosidade de sílicas xerogel, Huang *et al.* (2002) verificaram que a contração do gel é menor, resultando em um maior tamanho de poros e mesoporosidade quando a secagem é feita em estufa. Segundo os autores, a secagem em estufa desenvolve uma tensão capilar menor do que a secagem ao ar, devido a menor energia interfacial líquido vapor em altas temperaturas.

A etapa final do processo sol-gel é a sinterização ou densificação, porém dependendo da característica que se quer obter no material final produzido, esta etapa pode não ser realizada. Nela é feito um tratamento térmico no material, em temperaturas elevadas produzindo assim uma sinterização viscosa que transforma o gel poroso em um vidro denso (KAKIHANA, 1996; BRINKER e SCHERER, 1990).

O processo sol-gel possibilita a obtenção de uma versatilidade de materiais, especialmente em escala nanométrica, como por exemplo, fios, fibras, membranas, revestimentos, materiais refratários, cerâmicas, vidros, pós reativos, entre outros. A Figura 4.3 apresenta um esquema de algumas das possíveis variações do processo sol-gel bem como alguns de seus produtos resultantes.

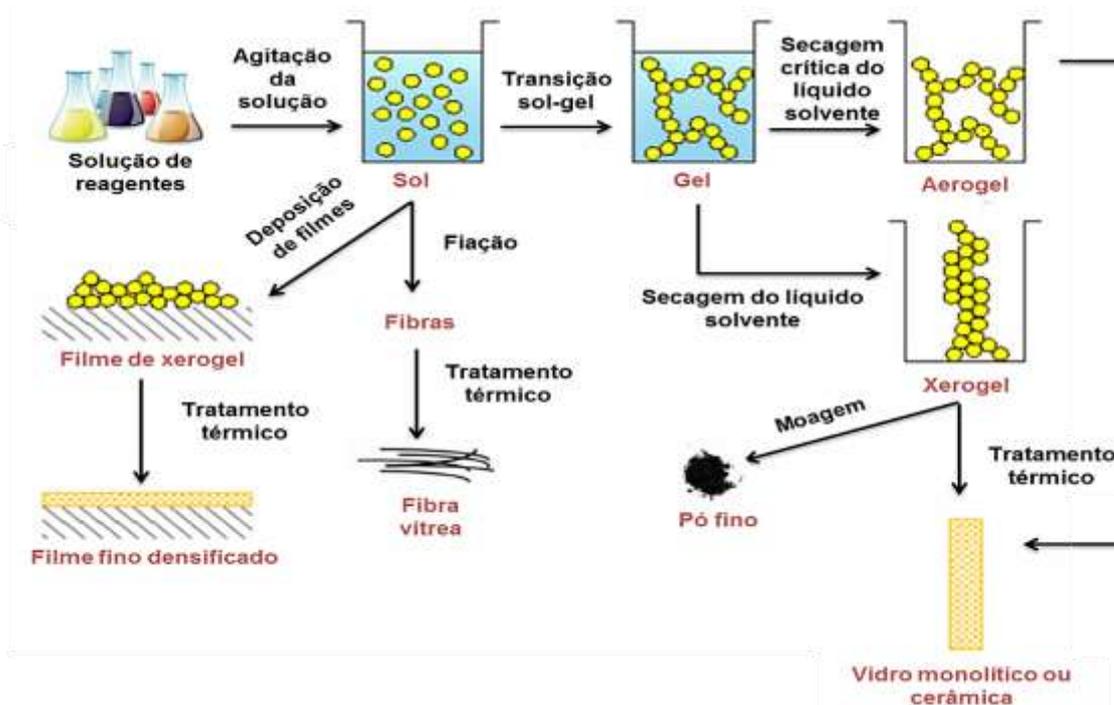


Figura 4.3 - Variações do processo sol-gel e seus produtos resultantes (Adaptado de CATAURO e BOLLINO, 2012; BRINKER e SCHERER, 1990)

4.2. Hidratação do Cimento Portland

A palavra cimento vem do latim *caementu* que designava, na velha Roma, uma espécie de pedra natural de rochedos não esquadrejada. A definição atual implica

em um material com propriedades adesivas e coesivas, quando misturado com água e, capaz de unir fragmentos de minerais entre si de modo a formar um todo compacto e desenvolver elevada resistência mecânica ao longo do tempo. Em meados do século XVIII o advento do cimento Portland atingiu seu auge com a patente estabelecida pelo engenheiro inglês Joseph Aspdin em 1824. Na mesma época, o cimento Portland recebeu tal denominação devido à sua semelhança com rochas calcárias da Península de Portland, localizada no sul da Inglaterra (RIBEIRO, PINTO e STARLING, 2011; KLEMM, 1989).

O cimento Portland é um material pulverulento que apresenta propriedades aglutinantes e é rico em sílica e cal. A matéria prima necessária à fabricação do cimento Portland constitui principalmente de: cal (CaO), alumina (Al₂O₃), sílica (SiO₂) e óxido de ferro (Fe₂O₃). Magnésia (MgO) e anidrido sulfúrico (SO₃) também estão presentes e, em pequena quantidade estão presentes compostos como óxidos de sódio (Na₂O), óxido de potássio (K₂O), óxido de titânio (TiO₂) e impurezas. Na Tabela 4.1 estão representados os principais óxidos constituintes do cimento Portland (MEHTA e MONTEIRO, 2013; NEVILLE, 1995).

Tabela 4.1 - Principais óxidos utilizados como matéria prima na fabricação do cimento Portland
(Adaptado de MEHTA e MONTEIRO, 2013)

Óxido	Abreviação do Óxido	Nomenclatura do Óxido	Nomenclatura Usual
CaO	C	óxido de cálcio	cal
Al ₂ O ₃	A	óxido de alumínio	alumina
SiO ₂	S	dióxido de silício	sílica
Fe ₂ O ₃	F	óxido de ferro	hematita
MgO	M	óxido de magnésio	magnésia
SO ₃	S̄	trióxido de enxofre	anidrido sulfúrico

No processo de fabricação do cimento Portland a matéria prima é moída, misturada em quantidades adequadas e queimada em alta temperatura (~1450 °C) formando um novo material, em forma de pelotas, denominado clínquer. O clínquer é resfriado, moído e recebe uma adição de gipsita *in natura* (CaSO₄.2H₂O - sulfato de cálcio hidratado) resultando assim em compostos

químicos constituindo o cimento Portland. Esses compostos são normalmente expressos em termos dos óxidos constituintes do cimento Portland e suas abreviações. Na Tabela 4.2 constam os cinco principais compostos constituintes do cimento Portland, os quais são também os grandes responsáveis pelo endurecimento e propriedades das pastas cimentícias (MEHTA e MONTEIRO, 2013; NEVILLE, 1995; ALVES, 1978).

Tabela 4.2 - Principais compostos constituintes do cimento Portland
(Adaptado de MEHTA e MONTEIRO, 2013)

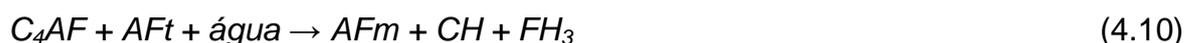
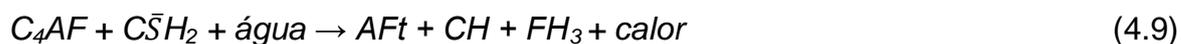
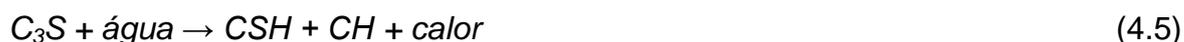
Compostos	Abreviação do Composto	Nomenclatura do Composto	Nomenclatura Usual
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	silicato dicálcico	belita
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	silicato tricálcico	alita
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	aluminato tricálcico	celita
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	ferroaluminato tetracálcico	ferrita
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}$	sulfato de cálcio hidratado	gipsita

Os compostos constituintes do cimento Portland, aluminatos e silicatos presente na Tabela 4.2, ao reagirem com a água, dão origem a compostos hidratados do cimento, caracterizando assim a hidratação do cimento Portland que, segundo Taylor (1997), é dada como sendo as mudanças ocorridas quando o cimento anidro é misturado com água para formar outros compostos com características de pega e endurecimento. Scandiuzzi e Andriollo (1986) coloca que o cimento Portland ao ser misturado com a água reage quimicamente se transformando em uma pasta de consistência plástica, a qual ao envelhecer, endurece e adquire resistência mecânica. Os compostos formados da hidratação do cimento são principalmente silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio, também chamado de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) cuja abreviatura é CH, podendo ocorrer ainda o trissulfato hidratado ($\text{C}_6\bar{\text{A}}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$), mais conhecido como etringita (AFt), e o monossulfato (AFm) (NEVILLE, 1995). A Equação 4.4 representa de forma geral e simplificada a reação de hidratação do cimento (TAYLOR, 1997):



Onde: C=CaO, S=SiO₂, H=H₂O

Mas, ainda de acordo com Taylor (1997), as reações de hidratação do cimento Portland são mais complexas do que a simples transformação de partículas anidras em hidratadas, em outras palavras, a reação de hidratação do cimento Portland é uma composição de diversas reações, por isso a hidratação deste clínquer é geralmente explicada por equações simplificadas e generalizadas. As reações de hidratação dos silicatos C_2S e C_3S são dadas pela Equação 4.5 e Equação 4.6. A reação de hidratação do aluminato C_3A é dada pela Equação 4.7 e Equação 4.8. E por fim, a reação de hidratação do ferroaluminato C_4AF é dada pela Equação 4.9 e Equação 4.10.



Onde: C=CaO, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃, \bar{S} =SO₃, H=H₂O, AFt é etringita, AFm é monossulfoaluminato.

O mecanismo de hidratação do cimento Portland pode ocorrer tanto por fenômeno químico quanto físico. Inicialmente ocorre o fenômeno químico de hidratação dos compostos, em seguida o fenômeno físico de cristalização dos hidratados e, logo após, o entrelaçamento de fibras cristalinas. A Figura 4.4 mostra os estágios globais das reações químicas que envolvem a hidratação do cimento. Por ser um material extremamente heterogêneo o processo de hidratação das fases do cimento Portland ocorre simultaneamente, mas com velocidades distintas e, por isso ele não é um processo linear (GARCIA, 2015; NEVILLE, 1995).

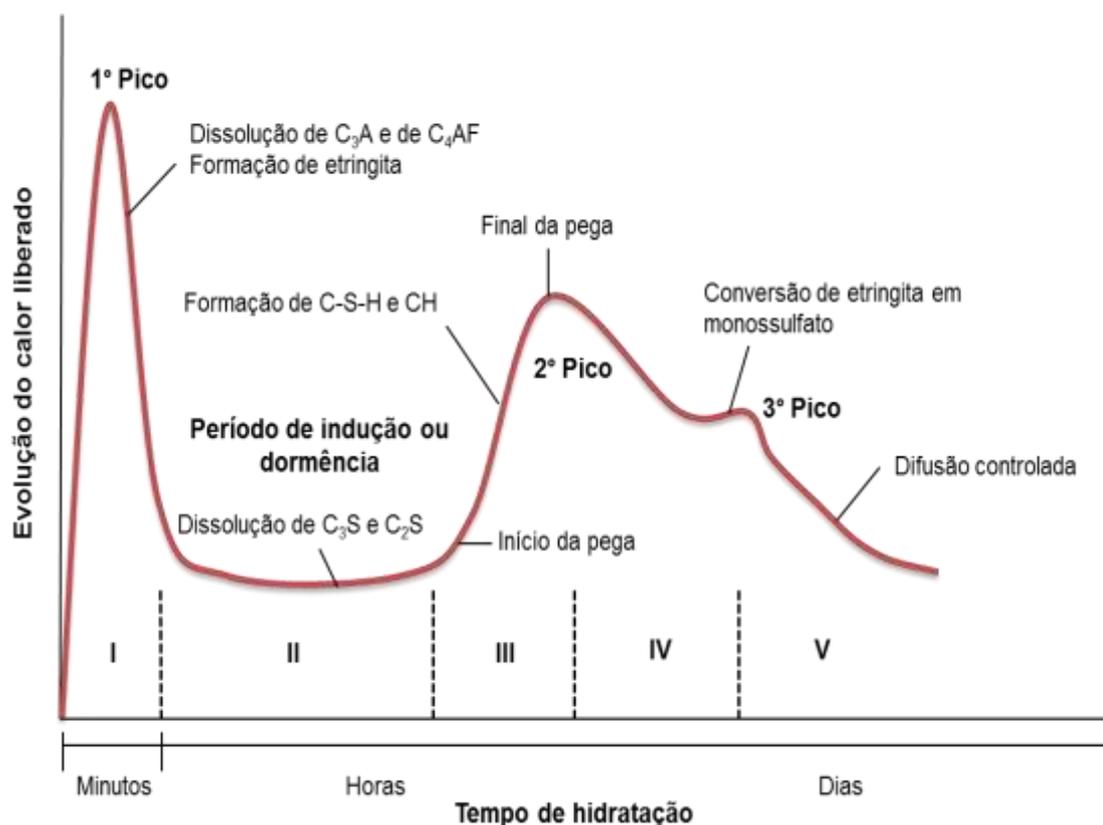
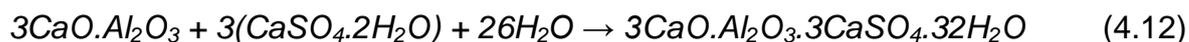


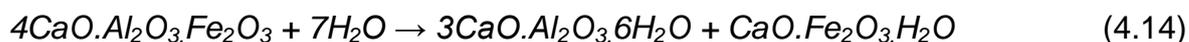
Figura 4.4 - Estágios globais que compõe a hidratação do cimento Portland (Adaptado de DOMONE, 2004)

No estágio I, expresso na Figura 4.4, o primeiro pico exotérmico ocorre nos primeiros minutos após a água ser adicionada ao cimento. É iniciada uma dissolução dos íons oriundos do aluminato C_3A , constituinte do cimento Portland. A dissolução, além de ser praticamente instantânea, gera uma grande quantidade de calor liberado. Devido à rapidez com que essa reação ocorre, a presença de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ou $C\bar{S}H$ - sulfato de cálcio hidratado) adicionada na fabricação do cimento Portland se faz primordial nesta fase, porque a gipsita tem a função de retardar e controlar o tempo de pega da mistura, evitando que este seja imediato e inviabilize a utilização da pasta cimentícia. É nos primeiros minutos após a hidratação, que a gipsita reage com o C_3A resultando na formação de etringitas que assumem formas de agulhas e são responsáveis pela resistência inicial e perda de resistência plástica do cimento (BULLARD *et al.*, 2011; MEHTA e MONTEIRO, 2013; ROSSETTO, 2007; CARVALHO, 2002; NEVILLE, 1995). Assim, essa reação de dissolução do C_3A é sempre tratada em conjunto com a gipsita conforme apresentado pela Equação 4.11 e Equação 4.12, simplificada e individual de seus compostos (MEHTA e MONTEIRO, 2013):



Onde: C=CaO, A=Al₂O₃, \bar{S} =SO₃, H=H₂O

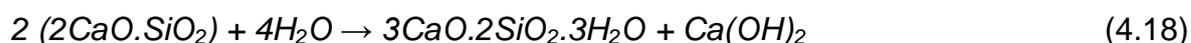
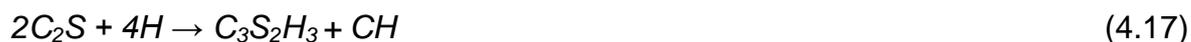
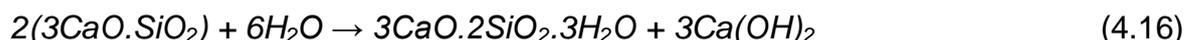
A hidratação do aluminato C₄AF ocorre durante o mesmo período de hidratação do C₃A, todavia a reatividade do C₄AF é mais lenta que a do C₃A. Apesar do C₄AF não contribuir para a resistência mecânica, esse composto é importante na pasta cimentícia devido a sua resistência a sulfatos. O produto final da reação de hidratação do C₄AF é geralmente aluminato tricálcico hidratado (C₃AH₆) e monocálcico de ferro hidratado (CFH), conforme expresso pela Equação 4.13 e Equação 4.14, simplificada e individual de seus compostos (COUTINHO, 1997; NEVILLE, 1995; DOMONE, 2004):



Onde: C=CaO, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃, H=H₂O

No estágio II, visto na Figura 4.4, encontra-se o período de indução. Este é de pouca atividade química e por isso é dito como período de dormência. Nesse período ocorre a dissolução dos silicatos C₃S (alita) e do C₂S (belita) com posterior formação de silicatos de cálcio hidratados, que possuem composição química muito variada, sendo representados genericamente por C-S-H e CH (portlandita), compostos que preenchem os espaços ocupados previamente pela água e pelas partículas de cimento em dissolução. As reações de hidratação do C₃S e do C₂S se dão algumas horas após o início da hidratação do cimento e são bem semelhantes entre si, diferindo apenas na taxa de reação (CARVALHO, 2002). Segundo Neville (1995) o C₃S compõe entre 60% e 67% do cimento Portland e sua hidratação inicia-se em poucas horas sendo responsável pela resistência mecânica nas primeiras idades nas pastas cimentícias. O C₂S por sua vez, compõe entre 17% e 25% do cimento Portland e sua hidratação ocorre de forma mais lenta sendo responsável pela resistência mecânica nas idades mais

avançadas. A hidratação do C_3S produz cerca de 61% de C-S-H e 39% de CH. No caso do C_2S , a hidratação resulta em 82% de C-S-H e 18% de CH. A seguir são dadas as equações, simplificada e individual de seus compostos, frequentemente mais utilizadas para expressar a reação de hidratação do C_3S (Equação 4.15 e Equação 4.16) e do C_2S (Equação 4.17 e 4.18) (MEHTA e MONTEIRO, 2013):



Onde: C=CaO, S=SiO₂, H=H₂O

De acordo com as equações de hidratação do C_2S e do C_3S apresentadas, pode ser observado que a quantidade de CH formado é maior nas reações do C_3S . Considerando isso, bem como o exposto anteriormente de que o C_2S produz menos quantidade de CH, e também o fato de que o CH não contribui para a resistência mecânica e prejudica a durabilidade, pode-se ressaltar que o cimento que apresentar maior quantidade de C_2S será conseqüentemente mais durável e com maior resistência mecânica final (GARCIA, 2015; NEVILLE, 1995).

No estágio III temos o início da pega do cimento. Devido ao fato do C_2S hidratar a uma taxa mais lenta, em função da sua menor reatividade, o período de dormência apresentado na Figura 4.4 apresenta uma baixa liberação de calor. Desta forma, este período possibilita o lançamento e o adensamento da mistura cimentícia antes que ela endureça e perca plasticidade se tornando não trabalhável (final da pega) já no segundo pico exotérmico, quando o período de dormência termina iniciando a formação de hidratos e conseqüentemente a microestrutura da mistura (MEHTA e MONTEIRO, 2013; CARVALHO, 2002).

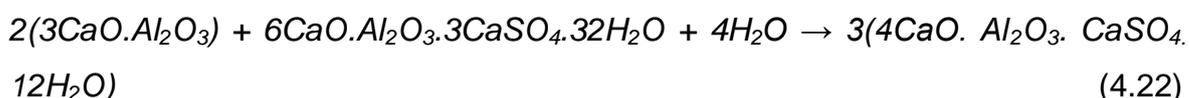
Além disso, entre o estágio II e III, o monocálcico de ferro hidratado (CFH), oriundo da reação de hidratação do C_4AF , reage com o hidróxido de cálcio (CH)

ou portlandita, decorrente das reações de hidratação do C_3S e do C_2S , transformando-se em tricálcico de ferro hidratado (C_3FH_m) conforme expresso pela Equação 4.19 e Equação 4.20, simplificada e individual de seus compostos (COUTINHO, 1997):



Onde: C=CaO, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃, H=H₂O, m e n são fatores multiplicadores.

No estágio IV, toda gipsita foi praticamente consumida e por isso tem-se uma menor quantidade de $\bar{C}\bar{S}H$ (sulfato de cálcio hidratado) necessário para reagir com os aluminatos. Isso faz com que a etringita se torne instável, virando uma fonte de sulfato até se converter gradualmente em um monossulfato com o aluminato restante, já no terceiro pico exotérmico. Além de gerar calor essa reação acelera a hidratação das fases silicatos. Nesta fase, devido à instabilidade da etringita, se o sulfato voltar a estar disponível, forma-se novamente etringita. As equações simplificadas e individuais de seus compostos, desta reação de conversão de etringita em monossulfoaluminato de cálcio hidratado, são expressas a seguir pela Equação 4.21 e pela Equação 4.22 (MEHTA e MONTEIRO, 2013; COUTINHO, 1997):



Onde: C=CaO, A=Al₂O₃, \bar{S} =SO₃, H=H₂O

No estágio V, após o terceiro pico exotérmico, a reação entre etringita e aluminato se transforma em uma difusão controlada conforme representado na Figura 4.4. Nesta fase, os grãos de cimento estão cobertos por uma camada de hidratos a qual vai se tornando mais espessa. Com isso, torna-se cada vez mais difícil para

as moléculas de água chegar às partes não hidratadas das partículas de cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2013; CARVALHO, 2002).

A hidratação do cimento pode ser influenciada por diversos fatores, especialmente pela natureza e finura do cimento, temperatura, presença de aditivos e adições minerais (NEVILLE, 1995). A forma, o tamanho e a estrutura cristalina das partículas do cimento Portland pode inclusive afetar a reatividade deste. Isso explica o fato de compostos com a mesma composição química apresentarem reatividades distintas (SCANDIUZZI e ANDRIOLLO, 1986). O fator água/cimento também é de grande importância na pasta cimentícia, pois pode comprometer as propriedades mecânicas e reológicas se for excessivo. Maior quantidade de água não significa necessariamente maior hidratação do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2013).

4.3. Adições Pozolânicas

Adições pozolânicas compreende um tipo de adições minerais, comumente utilizadas em cimentos e concretos, com o intuito de melhorar o desempenho e a funcionalidade do material cimentante ou ainda acarretar benefícios econômicos e ambientais. As adições minerais podem ser materiais silicosos, naturais ou artificiais, e se dividem em três categorias: materiais cimentícios, pozolânicos e não reativos, como por exemplo, escória de alto forno, sílica ativa e *filler* calcário, respectivamente (SILVA, 2010).

4.3.1. Generalidades

Pozolanas são materiais silicosos ou sílico aluminosos que não tem por si só propriedade de um ligante hidráulico, ou seja, não atuam como aglomerante, mas quando pulverizadas em partículas muito finas e em presença de água e de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) ou CH, reagem à temperatura ambiente, formando silicatos estáveis (C-S-H) com propriedades aglomerantes. A pozolana pode ser um material natural ou artificial, que contém dióxido de silício (SiO_2), também

conhecido como sílica, na forma reativa. São exemplos típicos de adições pozolânicas as cinzas volantes como as cinzas de combustão de carvão, as cinzas de materiais vegetais como a cinza do bagaço de cana-de-açúcar, os resíduos de cerâmica moída, os resíduos agrícolas como a casca de arroz, o rejeito de carvão mineral e sílica volatizada de alguns processos metalúrgicos como a sílica ativa comercial (SILVA, 2010; MEHTA e MONTEIRO, 2013; NEVILLE, 1995; KHAYAT e AICTIN, 1993).

A NBR 12653 (ABNT 2014) classifica os materiais pozolânicos em três diferentes categorias. A classe N engloba pozolanas naturais e artificiais como, por exemplo, materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, terras diatomáceas e argilas calcinadas. A classe C compreende as cinzas volantes provenientes da queima de carvão mineral em usinas termoelétricas. Por fim a classe E refere às pozolanas cujos requisitos diferem das classes anteriores.

As pozolanas normalmente são utilizadas como adições minerais, tanto como substituição parcial do cimento ou como adição em teores variáveis em relação à massa ou volume do cimento. O uso de pozolanas como adição mineral confere ao material cimentante propriedades que ele originalmente não tinha (MEHTA e MONTEIRO, 2013).

Tanto o CH quanto o C-S-H são compostos produzidos durante a hidratação do cimento. Isso implica que, a pozolana, uma vez em compostos a base de cimento Portland, por exemplo, em concretos e pastas de cimento, seja como adição ou substituição, irá gerar no material cimentante produzido muito mais silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e menos hidróxido de cálcio (CH) do que se não houvesse a adição ou substituição de pozolana. Tal fato é extremamente relevante, pois a formação de C-S-H influencia nas propriedades mecânicas do produto final e conseqüentemente no desempenho estrutural deste (SILVA, 2010; NEVILLE, 1995; MASSAZZA e COSTA, 1979).

Coutinho (1997) coloca que as pozolanas são adicionadas ao cimento Portland especialmente com a finalidade de baixar o calor de hidratação e evitar a formação de sulfoaluminatos. Mehta (1989) destaca que, o uso das adições

pozolânicas, aumenta a trabalhabilidade do material, aumenta a resistência à fissuração devido à redução da reação álcali-agregado e ainda, por se tratar de um material muito fino, diminui o volume de vazios contribuindo para uma menor porosidade e, conseqüentemente reduzindo a permeabilidade e melhorando a resistência mecânica. Malhotra e Mehta (1996) cita que a incorporação de pozolanas ao concreto está de acordo com os princípios de sustentabilidade uma vez que contribuem para um melhor aproveitamento dos resíduos industriais poluidores, como é o caso das cinzas volantes transportadas pelos gases de exaustão das termelétricas e da sílica ativa oriunda das indústrias de ferro silício e silício metálico.

Apesar de todas as vantagens levantadas pelos autores citados anteriormente, sobre o uso de adições pozolânicas junto ao cimento Portland, é preciso evidenciar que, o uso desse material apresenta também algumas desvantagens, como por exemplo, a necessidade de se usar aditivos redutores de água em função do aumento da demanda de água nas misturas. É necessária ainda fazer uma cura adequada de modo que a reação pozolânica aconteça em sua plenitude. Além disso, no caso da substituição de parte do cimento por pozolana, o material cimentício final, por exemplo, o concreto, passa a ter menor resistência inicial, em função das reações pozolânicas serem mais lentas (SANTOS, 2006; MALHOTRA e MEHTA, 1996).

4.3.2. *Reações Pozolânicas*

A principal reação pozolânica ocorre em presença de água, de forma a difundir seus compostos e, envolve a formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), similar ao produzido pela hidratação dos silicatos de cálcio do cimento Portland, como o C_3S . De modo generalizado, as diferenças são que, na reação de hidratação do cimento Portland o CH é produzido, já na reação pozolânica o CH é consumido e, o C-S-H produzido na reação pozolânica em materiais cimentícios, é um C-S-H adicional. Além disso, a reação pozolânica tem início entre sete e quinze dias após a mistura. Nesse período a reação de hidratação do cimento já se encontra em estado avançado. A Equação 4.23, Equação 4.24 e

Equação 4.25, são equações simplificadas e generalizadas que representam a reação pozolânica (MEHTA e MONTEIRO, 2013; NEVILLE, 1995; MASSAZZA e COSTA, 1979):



Na reação pozolânica, o SiO_2 reage com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH, que é formado durante a hidratação do cimento, produzindo C-S-H adicional. Este é o principal constituinte de resistência e densidade no material cimentício no estado endurecido. Ao contrário, o CH, que quase não contribui para o desenvolvimento da resistência e prejudica a durabilidade, é consumido. O CH, necessário à reação pozolânica, é gerado juntamente com o C-S-H nas reações de hidratação do C_3S e do C_2S do cimento Portland. (SINGH, *et al.*, 2013; MEHTA e MONTEIRO, 2013).

Geralmente o progresso da hidratação do cimento contendo pozolana é avaliado em termos de quantidade de portlandita (CH), mas esta pode ser uma avaliação equivocada. A quantidade de portlandita em cimentos com aditivos pozolânicos é sempre menor que na pasta de cimento referência. Em pastas cimentícias, a portlandita pode ser consumida em decorrência da aceleração da hidrólise dos silicatos de cálcio do cimento, da reação pozolânica e da modificação na composição dos produtos de hidratação. A portlandita é encontrada em cimentos com aditivos pozolânicos mesmo após longos períodos de hidratação, provavelmente devido à dificuldade encontrada pelas partículas de portlandita e de pozolana de reagirem em um meio onde as partículas encontram-se encobertas pelos produtos de hidratação em decorrência da rápida rigidez que o meio adquire (BENTZ *et al.*, 2000; MASSAZZA e COSTA, 1979).

Além disso, os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) obtidos pela reação pozolânica difere daqueles silicatos de cálcio hidratado obtidos pela reação de hidratação do cimento Portland. Bouny (1996) deduziu que o C-S-H oriundo das

reações pozolânicas tem uma porosidade de apenas 19% enquanto que o valor de porosidade para o C-S-H oriundo das reações de hidratação convencional do cimento é de 28%, conforme estimado por Powers e Brownyard (1947). Um aumento de C-S-H na pasta cimentícia pode não significar uma melhora na mesma proporção das propriedades físicas e mecânicas (MASSAZZA e COSTA, 1979).

A atividade pozolânica pode ser classificada em termos de propriedades químicas, físicas e mecânicas, todavia é observado que os resultados dos diferentes métodos possuem pouca correlação. Quimicamente, as pozolanas podem ser classificadas através da determinação da portlandita consumida. Já a classificação física se dá através de ensaios de difração de raios X, onde é possível determinar as fases cristalinas da sílica, e através de termogravimetria, onde é possível calcular a quantidade de portlandita na mistura. Os métodos mecânicos expressam a atividade pozolânica em termos da resistência à compressão, embora seja bem estabelecido que o consumo de CH não tenha relação com resistência (MEHTA e MONTEIRO, 2013; SANTOS, 2006; MALHOTRA e MEHTA, 1996).

O efeito químico da pozolana depende da disponibilidade de CH liberado pela reação do cimento, por isso a pozolana apresenta eficácia até determinados percentuais de substituição. Além disso, a atividade pozolânica que uma pozolana irá exercer depende do tipo, do tamanho das partículas e ainda da quantidade de fases amorfas (MEHTA e MONTEIRO, 2013; NEVILLE, 1995).

Além dos efeitos químicos, decorrentes das reações pozolânicas, há também os efeitos físicos decorrentes da capacidade das partículas micrométricas ou nanométricas das adições pozolânicas preencherem os vazios entre a interface agregado-pasta, provocando o efeito *filler*, que é um efeito físico de empacotamento granulométrico. Esta ação densifica a matriz cimentícia tornando-a mais compacta, aumentando a coesão, diminuindo a exsudação interna e, conseqüentemente, reduzindo a espessura do filme de água que envolve os agregados, melhorando assim a zona de interface (DAL MOLIN, 2011; MALHOTRA e MEHTA, 1996).

Desta forma, independente de como a pozolana é utilizada, a reação pozolânica e seus benefícios serão os mesmos, no entanto como cada material possui características próprias os resultados podem ser diferentes. (MEHTA e MONTEIRO, 2013; NEVILLE, 1995).

4.4. Sílica

O dióxido de silício (nome químico) ou sílica (nome usual) é um composto químico constituído essencialmente por silício e oxigênio, com fórmula química SiO_2 e, cuja estrutura molecular formada por tetraedros de silício-oxigênio são as unidades básicas de todas as formas de sílica existentes.

A sílica pode ser de origem natural ou sintética ocorrendo sob as formas de estrutura cristalina e amorfa de acordo com as condições do meio. Variações dessas estruturas também podem ser encontradas como é o caso da sílica na forma hidratada ou hidroxilada (CASCUDO, CARASEK e HASPARYK, 2010; CHAVES, 2008; FLÖRKE *et al.*, 1982; ILER, 1979). Na Figura 4.5 consta a representação bidimensional das estruturas cristalina e amorfa da sílica.

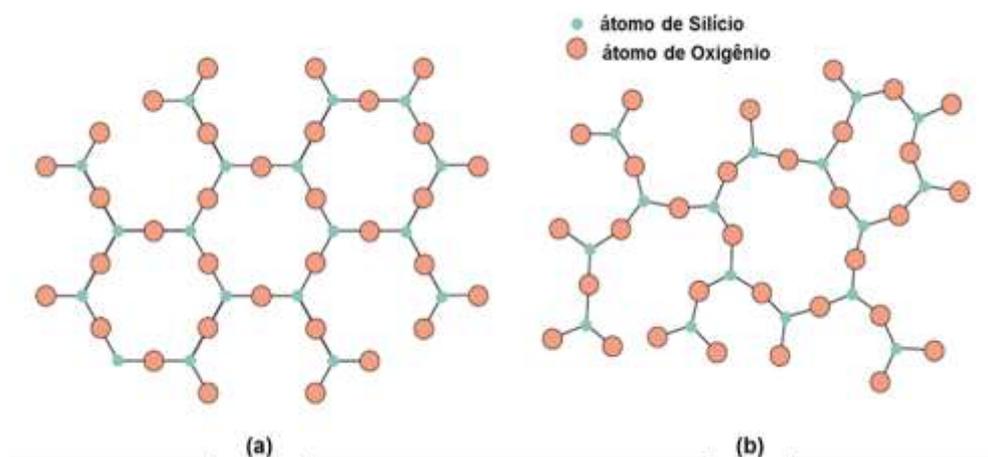


Figura 4.5 - Representação bidimensional das estruturas cristalina (a) e amorfa (b) da sílica
(Adaptado de CALLISTER, 2002)

A sílica amorfa (não cristalina) é formada quando os tetraedros da molécula de SiO_2 apresentam-se em arranjos aleatórios, ou seja, não têm ordenação espacial

à longa distância, como é o caso da sílica biogênica e a sílica ativa comercial (MEHTA e MONTEIRO, 2013).

A sílica cristalina, normalmente encontrada em rochas vulcânicas e em areias, apresenta-se em três formas polimórficas principais: quartzo, cristobalita e tridimita, na qual o quartzo é um dos minerais considerados mais estáveis enquanto que a cristobalita e a tridimita são metaestáveis em diferentes temperaturas, ou seja, apresentam tendência de voltar a seu estado cristalino de menor energia (CASCUDO, CARASEK e HASPARYK, 2010; DEER, HOWIE e ZUSSMAN, 1992). Um exemplo típico de sílica cristalina na forma de quartzo é a areia de construção civil. A Figura 4.6 apresenta a classificação da sílica bem como alguns exemplos que compreendem essas formas.

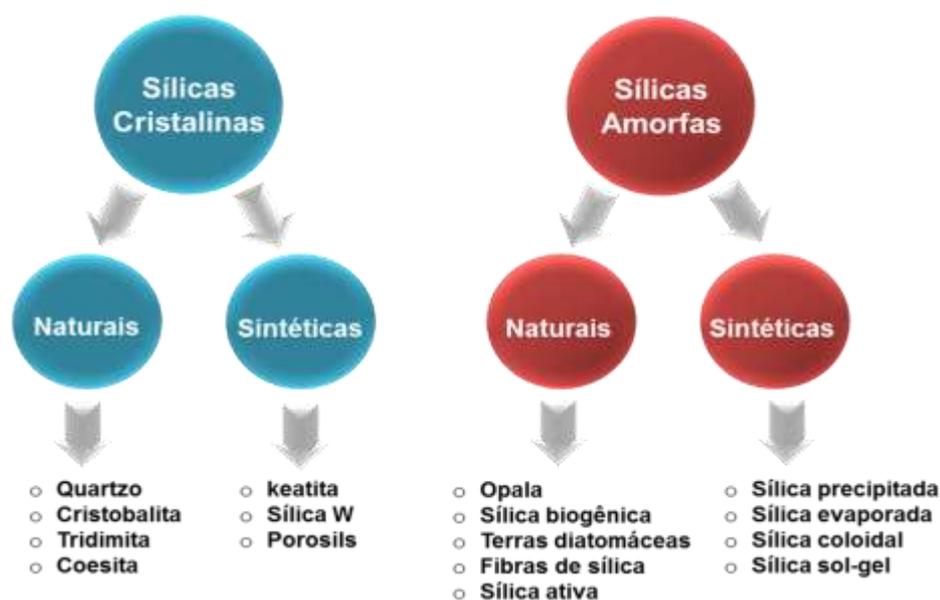


Figura 4.6 - Classificação da sílica
(Adaptado de CHAVES, 2008; FLÖRKE e MARTIN, 1993)

4.4.1. Sílica Ativa

A sílica ativa compreende a classificação da sílica natural de estrutura amorfa. Normalmente encontrada sob a forma de um pó fino pulverizado, é um material pozolânico decorrente do processo de fabricação do silício metálico ou ferro silício a partir da redução do quartzo de elevada pureza pelo carbono a temperaturas da

ordem de 2000 °C. De uma maneira geral, nesse processo o monóxido de silício (SiO) se desprende na forma de gás, se oxida e condensa na forma de partículas esféricas de dimensões micrométricas (0,2 µm a 1 µm) de sílica amorfa que são coletadas através de filtros de manga. A sílica ativa possui esse nome em virtude do metamorfismo sofrido pelo quartzo durante o processo de fabricação do silício metálico, onde esse quartzo deixa de ser estável para se tornar reativo, mas tal sílica também é denominada de microssílica, em razão da dimensão de suas partículas (BATTAGIN e BATTAGIN, 2010; MEHTA e MONTEIRO, 2013; DEER, HOWIE e ZUSSMAN, 1992).

Devido a variações no processo de produção da sílica ativa, como por exemplo, tipo de liga produzida, dosagem das matérias primas e até mesmo o tipo de forno, podemos encontrar sílicas ativas com diferentes composições químicas, cor, distribuição granulométrica e outras características. Segundo Malhotra, Carette e Sivasundaram (1994) a área específica média da sílica ativa, obtida pela técnica de adsorção de nitrogênio, varia de 13 m²/g a 30 m²/g, com valor médio entre 20 m²/g a 25 m²/g. A massa específica é de aproximadamente 2,2 g/m³ enquanto que a massa unitária da sílica ativa na forma natural encontra-se entre 0,2 g/m³ a 0,3 g/m³ e, uma vez densificada ou pelletizada, a massa unitária passa a ser de 0,5 g/m³ a 0,7 g/m³ (KHAYAT e AICTIN, 1993; MALE, 1989).

A sílica ativa é uma das adições minerais com maior reatividade. Quando usada em conjunto com material cimentante atua quimicamente devido à sua atividade pozolânica e também de forma física através do efeito *filler*, onde o tamanho reduzido das partículas de sílica irão preencher os espaços vazios da pasta cimentícia e conseqüentemente aumentar a densidade do material bem como diminuir a permeabilidade, que por sua vez está relacionada com a durabilidade do concreto pelo fato de dificultar a passagem de agentes agressivos como íons cloreto e sulfato. Assim, a sílica ativa é proposta como um material alternativo para melhorar as características de concretos e argamassas de revestimento superficial (DAL MOLIN, 2011).

- *Sílica Ativa em Materiais Cimentícios*

Existem duas abordagens para a melhoria de materiais cimentícios com base no desempenho: a primeira é para descobrir materiais alternativos adequados capazes de substituir materiais cimentícios, como os geopolímeros. A segunda é para ajustar o desempenho de materiais cimentícios através de aditivos. A utilização da sílica ativa como adição ou substituição pozolânica em material cimentício é capaz de proporcionar uma melhoria não só nas condições de porosidade, mas também de aderência da pasta/agregado. Além disso, a reação com os produtos de hidratação do cimento resulta em compostos mais resistentes, diminuindo assim a lixiviação e aumentando a resistência à abrasão (SINGH *et al.*, 2013; BENTZ *et al.*, 2000).

Um efeito estabilizante é notado nas misturas de concreto contendo sílica ativa. Tal efeito é atribuído à extrema finura das partículas de sílica ativa que segmentam os canais de fluxo de água interno aumentando assim o contato sólido-sólido, tornando a mistura coesa. Outra característica é com relação à elevação dos níveis de resistência à compressão nos concretos contendo sílica ativa. Seja pelo efeito *filler* ou pela reação pozolânica, a sílica ativa proporciona um fortalecimento da zona de transição entre o agregado e a pasta cimentícia. A Figura 4.7 apresenta uma microscopia da zona de transição entre agregado e pasta de cimento de amostra com e sem sílica ativa (MEHTA 1989; MEHTA, 1986; BENTUR e COHEN, 1987).

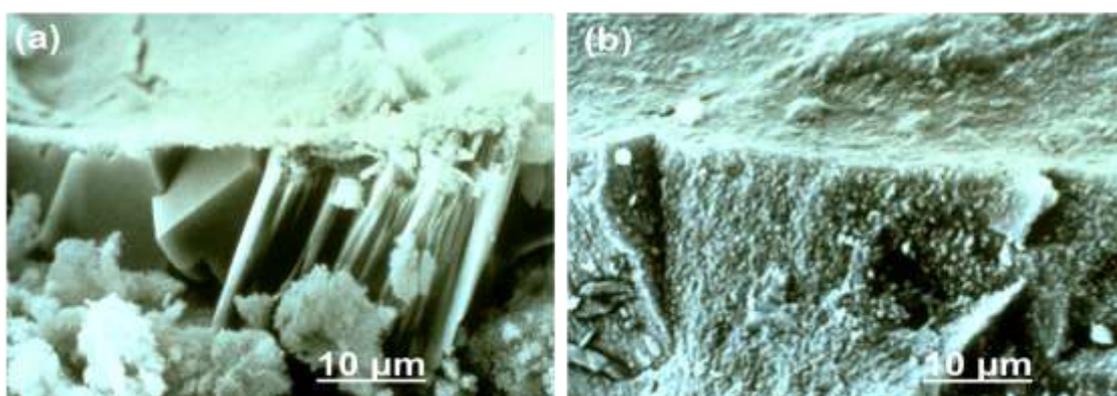


Figura 4.7 - Microscopia da zona de transição entre agregado e pasta de cimento (a) sem sílica ativa e (b) com sílica ativa. Ampliação de 2.000 vezes (BENTUR e COHEN, 1987)

A sílica ativa pode ser empregada no concreto através de substituição ou adição. O primeiro método é largamente empregado. Nele substitui-se parte do cimento por sílica ativa e, dependendo do percentual de substituição, as resistências nas primeiras idades, entre 1 e 3 dias, podem ser inferiores às da mistura de referência, principalmente para fator água/cimento superior a 0,5. O segundo método, a adição, consiste em adicionar um teor de sílica ativa à massa de cimento (MEHTA, 1986). Neste trabalho foi adotado o método de adição, desta forma atentou-se aqui, apenas ao emprego da sílica ativa por este método.

O método de adição não prejudica a resistência inicial do concreto e ainda proporciona um aumento significativo na resistência à compressão, em comparação à mistura de referência, no período entre 3 e 28 dias de cura úmida (MEHTA, 1986). Todavia, a eficiência da resistência à compressão em misturas cimentícias contendo sílica ativa, depende não só da forma como a sílica ativa é incorporada, se por adição ou substituição, mas depende ainda do fator água/cimento, do tipo e da composição do cimento, do tipo e dosagem do superplastificante, bem como das condições e tempo de cura (MALHOTRA e MEHTA, 1996; ISAIA, 1995; WILD, SABIR e KHATIB, 1995).

Nas misturas de adição com sílica ativa, segundo Mehta (1986), foi observado em vários trabalhos que a eficiência da sílica ativa sobre a resistência do concreto é relativamente superior para misturas com reduzido consumo de cimento, entre 200 Kg/m³ a 250 Kg/m³. Malhotra e Carrette (1983) mencionaram valores de ganho de resistência à compressão cerca de 158% maior aos 91 dias para misturas com consumo de cimento de 175 Kg/m³ e contendo 20% de adição de sílica ativa, constatando assim, que a sílica ativa é mais eficiente para misturas com reduzido consumo de cimento.

No trabalho de Pistilli, Wintersteen e Cechner (1984), a adição de 10% de sílica ativa em uma mistura com consumo de cimento de 237 Kg/m³ e fator água/cimento de 0,72, acarretou ganhos de resistência à compressão de 20% aos 7 dias, 40% aos 28 dias e 50% aos 90 dias, em relação à mistura de referência. Já em uma mistura com 297 Kg/m³ de consumo de cimento, a adição de 24 Kg/m³

de sílica ativa aumentou apenas em 10%, 20% e 8,4% a resistência à compressão para as idades de 7, 28 e 90 dias respectivamente.

No programa experimental desenvolvido por Dal Molin (1995), onde ela avaliou o desempenho de concretos com e sem adição de sílica ativa, variando várias idades, tipo de cura e fator água/cimento, a autora observou que para misturas de concretos com adição de 10% de sílica ativa, a resistência aumentou entre 7% e 16% em relação às misturas de concreto sem adição de sílica ativa. De outro modo, não foi observado uma tendência definida no comportamento dos concretos com adição em função do fator água/cimento. A divergência dos resultados das pesquisas mencionadas pode ser atribuída à diversidade de parâmetros envolvidos nos ensaios.

Para que haja uma boa dispersão da sílica ativa na mistura de concreto e, conseqüentemente haja uma cura adequada é fundamental o uso de um aditivo superplastificante (agente redutor de água) nessa mistura, uma vez que tal produto assegura uma completa dispersão das partículas de sílica ativa quando se usa um baixo fator água/cimento (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

Khayat e Aictin (1993) mencionam que um período de 7 dias de cura úmida é adequado para que o concreto com sílica ativa desenvolva resistências potenciais. O tempo de cura bem como as condições de cura, como dito anteriormente, são fatores que influenciam na eficiência da resistência em concreto. A cura pode afetar principalmente a resistência nas primeiras idades do concreto visto que, até 28 dias a sílica ativa contribui para o desenvolvimento da resistência (MEHTA, 1986). Bauer (1994) coloca que a cura tem o objetivo de evitar a evaporação da água da mistura e reduzir o calor de hidratação do concreto, por isto a cura deve ocorrer durante a hidratação do cimento e por um período mínimo de 7 dias.

4.4.2. Sílica Sol-Gel

A sílica sol-gel compreende o grupo das nanossílicas, as quais podem ser obtidas por diversos processos e, encontram-se disponíveis no mercado em diferentes variações, assim como a sílica ativa. A sílica sol-gel especificamente é sintetizada através do processo sol-gel e trata-se de um polímero inorgânico constituída de grupos siloxanos (Si–O–Si) em seu interior e grupos silanóis (SiOH) em sua superfície (ILER, 1979). Através do processo sol-gel é possível obter partículas de sílica de diferentes tamanhos, bem como modificar a natureza química da superfície da partícula, apenas variando-se alguns parâmetros da síntese, como por exemplo, concentração dos reagentes, catalizadores, temperatura, pH, entre outros (RAMAN, ANDERSON e BRINKER, 1996).

A aquisição de sílicas sintetizadas através do processo sol-gel é utilizada quando os materiais requerem propriedades especiais, tais como alta pureza, partículas homogêneas e/ou de tamanho controlado, e porosidade adequada para uma determinada aplicação tecnológica (BRINKER e SCHERER, 1990). A versatilidade e a multiplicidades de aplicações da sílica sol-gel se deve a suas dimensões nanométricas bem como a sua elevada área superficial e a presença de grupos silanol em sua superfície, os quais permitem a incorporação de inúmeras funcionalidades (BERGNA e ROBERTS, 2006; HOFFMANN *et al.*, 2006).

Através do processo sol-gel obtém-se normalmente sílica amorfa (mesma estrutura da sílica ativa), mas pode ser obtida sílica cristalina na forma lamelar ou hexagonal utilizando-se alcoxissilanos como precursores. Assim a polimerização pode ocorrer em direções preferenciais, produzindo um material cristalino em vez de ocorrer de forma aleatória, o que conduz à formação de sílica amorfa (ULAGAPPAN, *et al.*, 1996; FARIAS, 2000).

Enquanto a sílica ativa possui dimensões micrométricas, com partículas variando entre 0,2 μm a 1 μm , a sílica sol-gel possui nanopartículas que variam em uma escala de 0,1 nm a 100 nm (ou 0,0001 μm a 0,1 μm). Devido a suas dimensões

nanométricas a sílica sol-gel também é referenciada por muitos autores como nanossílica (MEHTA e MONTEIRO, 2013; BRINKER e SCHERER, 1990).

É importante ressaltar que, a sílica sol-gel é apenas um dos vários tipos de nanossílica encontrados assim como o processo sol-gel é apenas um dos diferentes processos de produção de nanossílica existentes. Com granulometria cerca de dez mil vezes menor do que a do cimento há vários aditivos à base de nanossílica disponíveis comercialmente, seja em forma de pó ou suspensão. Com diferentes densidades específicas, áreas superficiais específicas, reatividades e estruturas de poros, os aditivos à base de nanossílica são utilizados principalmente para a produção de concretos autoadensáveis e na construção de grandes estruturas em vários países (QUERCIA *et al.*, 2014; QUERCIA e BROUWERS, 2010).

A sílica sol-gel, assim como outros materiais nanométricos possuem como característica alta relação área superficial/volume, elevada energia superficial, diminuição na quantidade de imperfeições e confinamento dos portadores de carga nas dimensões reduzidas das nanopartículas. A energia superficial total aumenta com o aumento da área superficial total, a qual depende das dimensões do material. Tomando como exemplo um cubo de 1 cm de lado, este pode ser dividido em 10^{21} cubos de 1 nm de lado, aumentando assim a área superficial deste conjunto de cubos em 10^7 vezes sem alterar o seu volume. Em outras palavras, quando uma partícula passa de escala de centímetros para nanômetros, a área superficial e, conseqüentemente a energia superficial aumentam em sete ordens de grandeza (CAO e WANG, 2011).

- *Sílica Sol-Gel em Materiais Cimentícios*

É imprescindível ressaltar que, na pesquisa feita para esta revisão bibliográfica não foram encontrados trabalhos que tivessem utilizado uma nanossílica polimérica ou não, sintetizada pelo processo sol-gel e utilizada como adição ou substituição em materiais cimentícios. Apesar de ter sido encontrado vários trabalhos onde foi produzido sílicas através do processo sol-gel, não constam em tais trabalhos a utilização dessas sílicas em materiais cimentícios. Foram

encontrados apenas trabalhos que utilizaram em materiais cimentícios nanossílica produzidas por outras técnicas que não a sol-gel. Na maioria dos casos, essas nanossílicas eram coloidais e não foram sintetizadas em laboratórios, mas sim adquiridas comercialmente. Desta forma, vamos abordar e referenciar nesse item materiais cimentícios com nanossílica em geral.

Adições minerais como os aditivos pozolânicos são essenciais para a produção de concretos com alto desempenho, no entanto, tem-se notado nos últimos anos um interesse sobre o uso de partículas pozolânicas nanométricas em materiais cimentícios. A atividade pozolânica da nanossílica é muito mais elevada em comparação com a atividade pozolânica da sílica ativa. Nanopartículas de sílica têm sido usadas extensivamente e demonstrado potencial para desenvolver concretos de alto desempenho mais duráveis e sustentáveis (SINGH *et al.*, 2013; CHOO LAEI *et al.*, 2012; KHANZADI *et al.*, 2010).

De acordo com Toutanji *et al.* (2004) e Sanchez e Sobolev (2010), a nanossílica foi comprovada como o aditivo mais eficaz em matriz cimentícia. Dentre os benefícios verificados pela adição de nanossílica à argamassa ou concretos estão: melhoria nos valores de resistências devido ao aprimoramento da ligação entre a pasta de cimento e os agregados, capacidade de preencher os espaços vazios microscópicos entre as partículas do cimento (efeito *filler*), tornando assim a estrutura menos permeável e mais densa e capacidade de acelerar a hidratação do cimento devido a sua elevada reatividade (reação pozolânica) onde a nanossílica consome o hidróxido de cálcio produzindo C-S-H adicional.

A resistência de concretos pode ser melhorada com a adição de sílica ativa (microssílica), mas Sobolev e Gutierrez (2005) coloca que, resultados experimentais demonstraram que concretos e argamassas produzidos com a adição de nanopartículas de sílica podem apresentar melhoras significativas nas suas resistências à compressão e à tração, se comparadas com as resistências observadas com a adição apenas de sílica ativa ou outra substância pozolânica. Os resultados do estudo citado por Sobolev e Gutierrez (2005), onde concretos de alto desempenho foram produzidos com adição de cinzas volantes em conjunto com a nanossílica, apontaram, após uma investigação sobre o processo de

hidratação do cimento, que a atividade pozolânica das cinzas volantes pode ser significativamente melhorada por meio da aplicação da nanossílica. O material produzido com nanossílica apresentou uma resistência ao terceiro dia 81% mais alta do que aquele sem esta adição. Após dois anos a resistência se estabeleceu em 115,9 MPa, cerca de 12% superior à resistência de referência de 103,7 MPa. Desta forma o estudo concluiu que o uso da nanossílica levou ao aumento da resistência do concreto tanto nas primeiras idades quanto na sua resistência final.

Ashby, Ferreira e Schodek (2009) mencionam que apesar da nanotecnologia em concreto se tratar de uma tecnologia em estágios iniciais, é reconhecido que nanopartículas podem ser usadas para produzir nanoconcreto com o desempenho de concreto reforçado. Segundo Potapov *et al.* (2013), nanoconcretos vem sendo estudados e, essa é uma nova área de pesquisa que está se desenvolvendo rapidamente e de forma intensa. Nanoconcreto pode ser definido como um concreto feito de cimento Portland e de partículas com tamanhos menores do que 500 nm (BALAGURU e CHONG, 2008; SANCHEZ e SOBOLEV, 2010).

Um estudo realizado por Ozyldirim e Zegetosky (2010), onde concreto contendo nanossílica e concreto contendo nanoargila foram comparados com concreto convencional e concreto com adições de microssílica, cinzas volantes e escória de alto forno, verificou que a microestrutura do concreto produzido com nanossílica foi mais densa e uniforme do que a microestrutura dos outros concretos testados e ainda, entre as adições testadas o concreto com nanossílica promoveu melhoria na resistência e na permeabilidade do concreto.

De forma contrária aos resultados obtidos pelos autores citados anteriormente, a pesquisa realizada por Dinten (2000), onde a autora estudou a adição de vários tipos de sílica às propriedades do concreto endurecido, não foi verificado resultados com grandes benefícios em concretos com adição de nanossílica. Em concreto com adição apenas de microssílica, o valor de resistência à compressão obtida foi 33% maior que o valor de resistência à compressão obtida no concreto de referência, sem adição mineral. Para o concreto com adição de 7,5% de microssílica e 5% de nanossílica o valor de resistência à compressão obtida foi

apenas 18% maior que o valor de resistência à compressão obtida no concreto de referência. O resultado inferior de resistência à compressão obtido no concreto com adição de microssílica e nanossílica foi atribuído ao fato de que não havia sido descontada a água presente na solução de nanossílica utilizada. Todavia a autora esperava um aumento de resistência à compressão muito mais significativo na mistura com adição de microssílica e nanossílica em função da melhor coesão que a adição de nanossílica deveria proporcionar ao concreto, mesmo que a nanossílica não apresentasse elevada atividade pozolânica.

Além da questão da melhoria na resistência à compressão outro fator importante da ação positiva da nanossílica é a aceleração do processo de hidratação do cimento que conseqüentemente favorece a formação de pequenos cristais de hidróxido de cálcio (CH) e C-S-H. Mesmo com os estudos feitos até o momento, ainda é questionável o ponto sobre o rápido processo de hidratação do cimento com adição nanossílica (QUERCIA e BROUWERS, 2010; BJÖRNSTRÖM, *et al.*, 2004).

Land e Stephan (2012) coloca que uma redução do tamanho de partículas para uma escala nanométrica, associada a uma área superficial elevada, pode produzir um impacto significativo sobre as propriedades do material cimentício. As nanopartículas são muito ativas quimicamente devido a sua grande área superficial específica (acima de 1000 m²/g) e por isso são capazes de acelerar a hidratação do material cimentante ao mesmo tempo em que atuam como cargas capazes de aumentar a densidade do concreto, tornando-o menos poroso. De forma contrária, Quercia e Brouwers (2010) ressaltam que ainda não foi completamente determinado se a aceleração do processo de hidratação do cimento se deve principalmente a alta área superficial ou à atividade pozolânica exercida pela nanossílica e colocam ainda que, as pesquisas realizadas por eles mostraram que a nanossílica reduz significativamente a trabalhabilidade do concreto para um dado teor de água devido à sua elevada área superficial específica.

A incorporação de nanomateriais tais como a nanossílica, nanotubos de carbono e nano dióxido de titânio podem influenciar positivamente as reações de

hidratação e a estrutura física do C-S-H em cimento (HE e SHI, 2008; CHEN, KOU, POON, 2012). A nanossílica não só ocasiona um material denso, mas também pode mudar a morfologia de cimento hidratado devido ao fato de produzir mais gel de C-S-H e menos cristais de etringita e portlandita, se comparado com a microssílica, conforme evidenciado na Figura 4.8 (SINGH *et al.*, 2013; HE e SHI, 2008). O aumento da área superficial da nanossílica pode afetar a energia superficial, a morfologia e as reações químicas no concreto. Inclusive devido á elevada finura e o pequeno tamanho de partículas da nanossílica, esta contribui para a formação de cristais de tamanho pequeno e aglomerados de C-S-H e ainda como ativador para promover a reação pozolânica. Se comparado com outros materiais convencionais utilizado em concretos, a nanossílica é capaz de atuar como efeito *filler* (preenchimento) devido ao pequeno tamanho de suas partículas, melhorando assim a microestrutura (ASHBY, FERREIRA e SCHODEK, 2009).

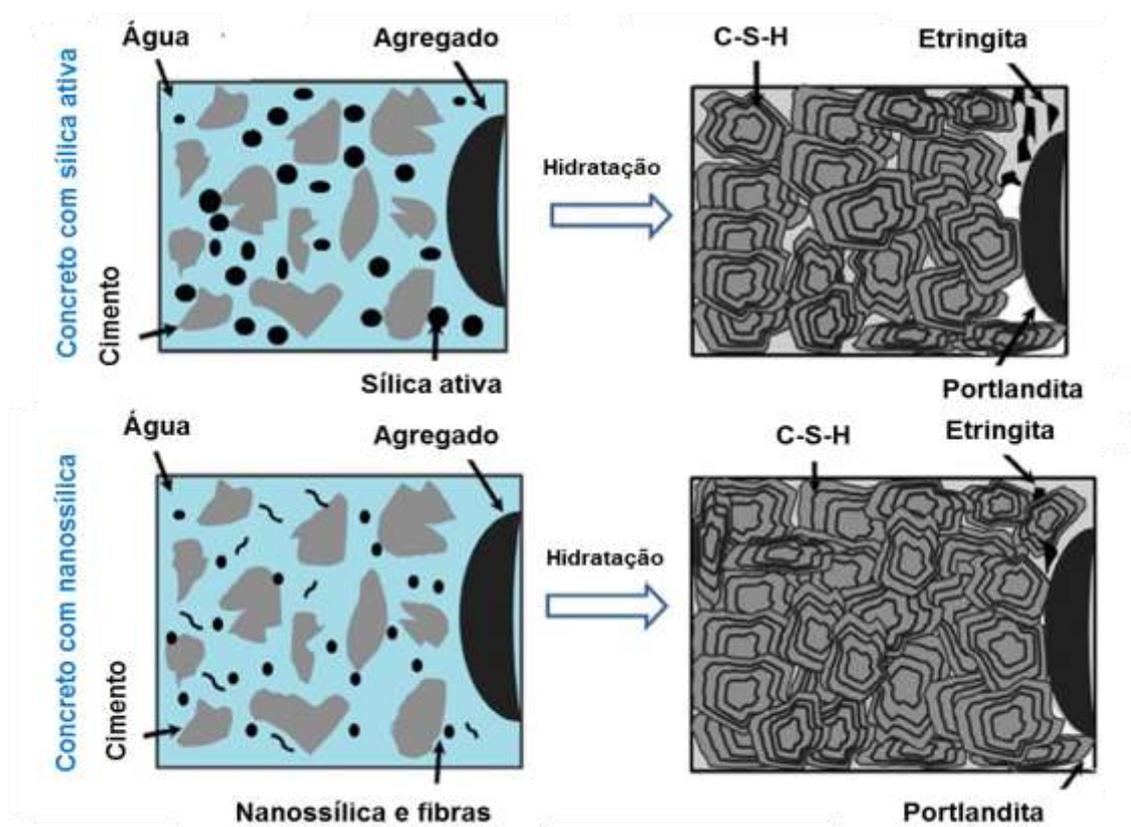


Figura 4.8 - Produção de C-S-H, etringita e portlandita no processo de hidratação do cimento em um concreto com sílica ativa (microssílica) e em um concreto com nanossílica

(Adaptado de SINGH *et al.*, 2013)

Até pouco tempo atrás, a síntese da nanossílica era feita apenas por meio de processos relativamente complexos, o que tornava seu uso pouco viável para a indústria da construção. Tal fato pode justificar o pouco entendimento que temos hoje sobre os mecanismos e efeitos da nanossílica em argamassas e concretos (QUERCIA e BROUWERS, 2010). Mas certamente, com os estudos feitos até hoje, é inegável que a aplicação da nanossílica em concreto é uma ótima forma de melhorar as propriedades deste e, até mesmo, é mais vantajoso do que o uso de qualquer outro nanomaterial que possa ser utilizado em materiais cimentícios. 1 kg de microssílica permite uma redução de cerca de 4 kg de cimento, porém este efeito pode ser maior se a nanossílica for usada (DUNSTER, 2009; VIJAYARETHINAM, 2009).

4.5. Concreto de Pós Reativos

Segundo Bache (1988), já na década de 70, havia uma linha de pesquisa sendo desenvolvida, conhecida como *Densified System Containing Ultrafine Particles* (DSP), que produzia concretos a partir de uma matriz de granulometria compacta. Concretos do tipo DSP chegaram a atingir resistências à compressão entre 120 MPa e 250 MPa e, foram considerados na época novos tipos de concreto de alta resistência. Esses concretos tipos DSP, se baseavam em ligações muito densas e fortes com 70% a 80% de cimento e 20% a 30% de microssílica com tamanho médio de partícula de apenas 0,1 μm a 0,2 μm . Eficazes dispersantes eram utilizados para assegurar o denso empacotamento do cimento com a microssílica e fazer com que esta fosse colocada homogeneamente nos espaços entre as partículas de cimento. Concretos do tipo DSP foram comercializados desde 1978 para vários propósitos, no entanto a limitação característica da maioria desses materiais era a sua extrema fragilidade. Com o avanço da tecnologia, o surgimento de novos materiais e o aperfeiçoamento das técnicas de produção de concretos, na década de 90, o concreto de pós reativos, tal qual o conhecemos hoje, foi desenvolvido por Richard e Cheyrezy (1995a) tendo como ponto de partida a linha de pesquisa de concretos do tipo DSP (RICHARD e CHEREZY, 1995a).

Atualmente a NBR 8953 (2015) classifica os concretos estruturais em grupo I e II. O grupo I enquadra o concreto dito convencional ou concreto usual, cuja resistência à compressão varia entre 20 MPa e 50 MPa. O grupo II enquadra o concreto chamado de alto desempenho (CAD) ou concreto de alta resistência (CAR), cuja resistência à compressão varia de 55 MPa a 100 MPa. No entanto conforme a evolução dos concretos, a classificação e até mesmo o conceito desse material pode sofrer mudanças ao longo dos anos e assim, um concreto, dito hoje de alto desempenho, amanhã poderá ser classificado como um concreto convencional (AITCIN, 2000).

O concreto de pós reativos ou *reactive powder concrete* (RPC), está além da classificação estabelecida pela NBR 8953 (2015), pelo fato de que, segundo Richard (1996) e Richard e Cheyrezy (1995a, 1994), o RPC pode alcançar resistências à compressão superiores a 200 MPa, ou seja, ultrapassa os valores estabelecidos para os concretos de alta resistência ou de alto desempenho e, por isso tem sido classificado como concreto de ultra alto desempenho. RPC trata-se de um material compósito de ultra alta resistência, alta ductilidade e com propriedades mecânicas avançadas.

Pode caracterizar-se que o uso do RPC ocorre em construções com fins específicos e rigorosos de suporte de cargas, reduzidas seções e durabilidade, como no caso de grandes carregamentos, grandes vãos com pequenas espessuras e, principalmente, em ambientes com grande agressividade (gases, soluções ácidas, poluição, entre outros). Sua aplicação ocorre com mais frequência em países como Canadá, Japão, Espanha, especialmente na construção de plantas de petróleo e de estações de esgoto. A aplicação do RPC em obras no território nacional é desconhecida, em virtude da não existência de normativas acerca dos concretos de alta resistência e ultra alto desempenho. No entanto, recentemente a Construtora Premold Ltda, desenvolveu uma estrutura inovadora a base de concreto de pós reativos, denominada caixa Premold, visando à aplicação na indústria de pré-fabricados (CONSTRUTORA PREMOLD LTDA, 2015).

4.5.1. Composição

RPC é um concreto sem agregado graúdo, mas que contém vários pós, como por exemplo, cimento, sílica ativa, areia e pó de quartzo, além de superplastificante, fator água/cimento muito baixo e, em alguns casos, microfibras de aço e agregados de aço. Além dessa composição, no processo de fabricação do RPC, que possuiu condições semelhantes ao processo de fabricação do concreto convencional, é utilizada a cura térmica e a aplicação de pressão, técnicas realizadas com o objetivo de aumentar o desempenho do RPC. No entanto essas técnicas não são procedimentos obrigatórios, devendo ser avaliado cada caso (RICHARD e CHEYREZY,1995a, 1995b). A composição típica do RPC e as especificações de cada composto são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Composição típica do RPC e especificações de seus compostos (Adaptado de RICHARD e CHEYREZY,1995a)

Composição Típica do Concreto de Pós Reativos	
Compostos	Especificações
Cimento Portland	Alta reatividade Ø partículas = 1 µm a 100 µm
Areia de quartzo	Ø partículas = 150 µm a 600 µm
Pó de quartzo	Ø partículas = 5 µm a 25 µm
*Sílica ativa	Ø partículas = 0,1 µm a 1 µm 25% a 35%
** Fibras de aço L = 12 mm	Ø partículas = 0,15 mm a 0,2 mm 2% a 2,5%
** Fibras de aço L = 3 mm	
*Superplastificante	Poliacrilato 1,5% a 2,5%
Agregados de aço	< 800 µm
Água	0,10 a 0,22 razão água/cimento

* proporção dos compostos dada em peso em relação à massa de cimento

** proporção de fibras dada em volume

Richard e Cheyrezy (1995a, 1994) dividiu o RPC em duas classes designadas de RPC 200 e RPC 800. Na classificação feita por esses autores, o RPC 200 é dividido em “RPC 200 Com Fibras” e “RPC 200 Sem Fibras”, ou seja, nessa classificação há a possibilidade de utilizar ou não microfibras de aço. Em ambas

as subdivisões do RPC 200 não é feita aplicação de pressão, e então uma resistência à compressão mais baixa, com valores variando entre 170 MPa a 230 MPa pode ser obtida. Já o RPC 800 é dividido em “RPC 800 Agregado Silicoso” e “RPC 800 Agregado de Aço”. No primeiro utiliza-se microfibras de aço, já no segundo além da microfibras utiliza-se agregado de aço. Em ambos é feita aplicação de pressão e obtém-se uma resistência à compressão com valores mais elevados, variando entre 490 MPa a 810 MPa, no entanto, RPC 800 só pode ser utilizado para elementos pré-fabricados. A Tabela 4.4 apresenta a classificação e a proporção dos compostos do RPC, determinadas por Richard e Cheyrezy (1995a). A proporção dos compostos é dada em peso em relação à massa de cimento.

Tabela 4.4 - Classificação e proporção dos compostos do RPC
(Adaptado de RICHARD e CHEYREZY, 1995a)

Classificação do Concreto de Pós Reativos						
*Compostos	RPC 200				RPC 800	
	Sem Fibras	Com Fibras		Agregado Silicoso	Agregado de aço	
Cimento Portland	1	1	1	1	1	1
Areia de quartzo	1,1	1,1	1,1	1,1	0,5	—
Pó de quartzo	—	0,39	—	0,39	0,39	0,39
Sílica ativa	0,25	0,23	0,25	0,23	0,23	0,23
**Fibras de aço L = 12 mm	—	—	0,175	0,175	—	—
**Fibras de aço L = 3 mm	—	—	—	—	0,63	0,63
Superplastificante	0,016	0,019	0,016	0,019	0,019	0,019
Agregados de aço	—	—	—	—	—	1,49
Água	0,15	0,17	0,17	0,19	0,19	0,19
Pressão de compactação (MPa)	—	—	—	—	50	50
Temperatura de cura térmica (°C)	20	90	20	90	250 a 400	250 a 400

* proporção dos compostos dada em peso em relação à massa de cimento

** proporção de fibras dada em volume

4.5.2. Princípios Físicos

Richard e Cheyrezy (1995a, 1995b) coloca que o ultra alto desempenho do RPC se deve a uma combinação de princípios físicos relacionados à sua microestrutura. Tais princípios físicos têm sido seguidos desde então e, são citados a seguir. Segundo os autores, com os três primeiros princípios físicos é capaz de se obter uma alta resistência à compressão da matriz cimentícia, porém com uma baixa ductilidade. Para sanar este problema é sugerido a aplicação do quarto e último princípio físico.

- *Primeiro Princípio: Aumento da Homogeneidade*

O aumento da homogeneidade é feito através da eliminação de agregados graúdos. A utilização de pós muito finos aliados à injeção de pressão, favorece o empacotamento dos grãos. Esse aprimoramento do empacotamento dos grãos por sua vez, acarreta um aumento da compacidade na microestrutura do RPC (DE LARRARD, 1999). A Figura 4.9 mostra um comparativo entre a compacidade da matriz cimentícia em RPC e em concreto convencional.

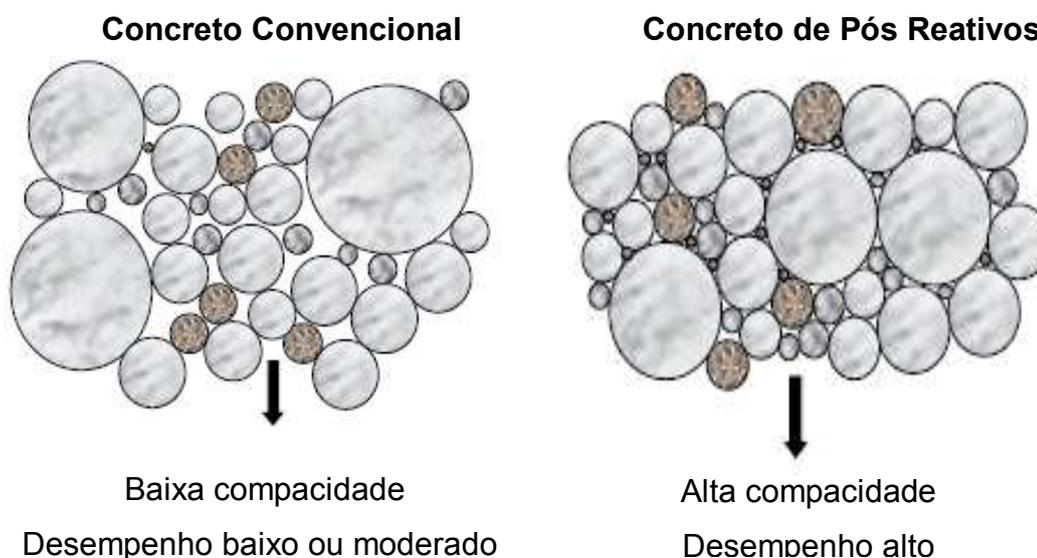


Figura 4.9 - Empacotamento de grãos em concreto
(Adaptado de FORMAGINI, 2005)

Segundo Richard e Cheyrezy (1995a) o grande volume de agregados graúdos no concreto convencional, faz com que um esqueleto rígido seja formado nesse

material impossibilitando assim a retração de uma grande parte da pasta e consequentemente deixando vazios dentro do concreto. No RPC devido ao pequeno tamanho dos agregados esse esqueleto rígido não é formado, o que permite que a retração global da matriz cimentícia ocorra e o índice de vazios seja muito inferior.

- *Segundo Princípio: Aumento da Densidade*

O aumento da densidade é feito através da otimização da distribuição granulométrica dos grãos e/ou aplicação de pressão no preparo. Quanto melhor for o empacotamento das partículas, maior será a densidade do material e consequentemente maior será a resistência à compressão (DE LARRARD, 1999). A aplicação de pressão no concreto fresco reduz os vazios provocados pela água livre na pasta, proporcionando maior entrelaçamento dos hidratos produzidos nas reações e, consequentemente diminuindo a zona de transição pasta/agregado e pasta/fibra (FORMAGINI, TOLEDO-FILHO e FAIRBAIRN, 2005).

A alta compacidade na microestrutura do RPC faz com que esse material apresente uma baixa absorção capilar de água, inferior a $0,1 \text{ g/cm}^2$, uma baixa absorção de água por imersão, inferior a 1% do peso em massa, baixíssima porosidade, com índices de vazios inferiores a 2% e excelente resistência a ataques químicos de íons cloretos e sulfatos (FORMAGINI, 2005). Segundo Cheyreyzy, Maret e Frouin (1995), a baixa porosidade no RPC nunca ultrapassa 9% de volume na faixa de diâmetro de poro entre $3,75 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$.

Dunster (2009) cita que a boa resistência à reação álcali-agregado no RPC deve não só ao fato da baixa permeabilidade, que dificulta a entrada de água, agente necessário para que essa reação ocorra, mas também ao fato da sílica ativa se ligar aos álcalis, como por exemplo, o hidróxido de cálcio (CH), impedindo que eles fiquem livres para reagir. Menor difusão de água dentro do concreto também implica em menor difusão de cloretos e dióxidos de carbono em seu interior.

- *Terceiro Princípio: Aprimoramento da Microestrutura*

O aprimoramento da microestrutura é feito por posterior tratamento térmico. Segundo conclusões obtidas por Cheyrezy, Maret e Frouin (1995), após estudar a variação da temperatura da cura térmica bem como da pressão aplicada ao concreto durante a sua moldagem, as propriedades do RPC são altamente dependentes do tratamento térmico. Vários estudos sugerem a temperatura de 90 °C para essa cura térmica, mas temperaturas ainda maiores, de 250 °C a 400 °C podem ser utilizadas para se obter níveis de resistências ainda maiores (FEYLESSOUFI *et al.*, 1997).

Sabe-se que no concreto convencional a cura térmica, com variações de temperatura entre 60 °C a 95 °C, piora as propriedades mecânicas do concreto uma vez que esse tratamento térmico aumenta a resistência inicial do concreto, mas reduz a resistência final quando comparado com a cura ambiente (FEYLESSOUFI *et al.*, 1997). Já no RPC ocorre o contrário, a cura térmica, com variações de temperatura acima de 90 °C, melhora a cristalização dos produtos hidratados e acelera a reação pozolânica das adições minerais. Provavelmente porque essa cura térmica propicia a formação de outros compostos cristalinos bem como conduz a uma alteração na microestrutura de hidratos de C-S-H (ZANNI *et al.*, 1996). Taylor (1997) coloca que temperaturas em torno de 90 °C são utilizadas quando se pretende acelerar as reações pozolânica uma vez que essa reação resulta na alteração da microestrutura do RPC pela formação de hidratos amorfos. Temperaturas entre 250 °C a 400 °C provoca redução de água na pasta e formação de hidratos cristalinos como xonotlita e tobermorita.

- *Quarto Princípio: Aumento da Ductilidade*

De acordo com Richard (1996) e Richard e Cheyrezy (1995b), o RPC é um material frágil com um comportamento linear e elástico. A incorporação de microfibras de aço à mistura do RPC serve para tornar este concreto mais dúctil e diminuir a sua fragilidade. Estas fibras devem ser de pequenas dimensões em função do tamanho do agregado. No estudo realizado por Vanderlei e Giongo (2006) foi observado que as fibras atuam no instante do aparecimento das

primeiras fissuras, provocando a redistribuição das tensões internas, promovendo aumento da resistência à compressão e à tração. A utilização de microfibras no RPC, por conferir uma maior ductilidade, propicia uma maior capacidade de deformação à tração, comparável a do ferro fundido (cerca de 1% a 2%), tornando o uso de armaduras desnecessário em estruturas muito delgadas (AITCIN, 2000).

4.5.3. *Propriedades Mecânicas*

Vários fatores podem influenciar as propriedades mecânicas do RPC, como por exemplo, tipo de cimento, fator água/cimento, tipo e temperatura de cura, quantidade de fibras, entre outros (VANDERLEI e GIONGO, 2006). Segundo Bonneau *et al.* (2000), as propriedades mecânicas que podem ser obtidas no RPC incluem resistência à compressão variando entre 200 MPa a 800 MPa, já citada anteriormente, energia de fratura variando entre 1.200 J/m² a 40.000 J/m² e última tensão de ruptura na ordem de 1%. Além da resistência a compressão bem mais elevada do que a resistência à compressão do concreto comum, o RPC pode atingir resistência à tração de até 50 MPa, dez vezes maior que a do concreto convencional e, quando reforçado com microfibras de aço, atinge uma resistência à flexão de até 140 MPa (VERNET, 2004).

Segundo Mehta e Monteiro (2013), no RPC, devido à microestrutura utilizada e ao baixíssimo fator água cimento, a diferença entre agregados e pasta de cimento é menor, ou seja, muito mais homogênea que em concretos que utilizam agregados graúdos. Essa homogeneidade permite uma melhor supressão da zona de transição entre agregado e pasta, o que por sua vez permite um módulo de elasticidade maior (entre 50 GPa e até superior a 75 GPa) e melhores propriedades mecânicas (DE LARRARD, 1999). Para Richard e Cheyrezy (1995a, 1995b) e Richard (1996), essa relação permite menores microfissuras de origem mecânicas (provinda de cargas externas), químicas (devido à retração autógena) e termomecânicas (devido a diferentes expansões entre a pasta e o agregado quando submetidos à cura térmica).

A densidade da mistura é um fator que tem forte influência na resistência à compressão do RPC, no entanto, a adição de microfibras de aço não exerce grande influência na resistência à compressão, melhorando de forma notável apenas a ductilidade do material (BEHLOUL, 1995). O autor observou que volumes de fibras entre 0,5% e 1% aumentam linearmente a resistência à tração e, adições de fibras abaixo desses valores, não exercem efeito na resistência à tração. Além disso, foi observado que em qualquer quantidade de adição de fibras no RPC, três fases acontecem: uma elástica linear até 70% ou 90% da força máxima, uma de encruamento até a força máxima e uma fase de amolecimento, na qual tensões decrescem com abertura da fissura principal. Richard e Cheyrezy (1995a, 1994), cita que a resistência à flexão no RPC 200 varia entre 30 MPa a 60 MPa e no RPC 800 varia entre 45 MPa e 141 MPa, dependendo do teor de fibras adicionadas à mistura.

A densidade pode ser aumentada por meio de uma boa composição granulométrica, e também pela aplicação de pressão no concreto, antes e durante o processo de cura, provocando reduções do ar incorporado, remoção do excesso de água e retração química (VANDERLEI e GIONGO, 2006).

Segundo Mehta e Monteiro (2013), normalmente os agregados e a pasta de cimento apresentam módulos de elasticidade diferentes, surgindo deformações diferenciais entre eles capaz de provocar fissuras nas interfaces e conseqüentemente reduzir a resistência. No entanto, no RPC isso não ocorre devido à homogeneidade. O módulo de elasticidade no RPC pode variar de 50 GPa a 60 GPa para o RPC 200 e de 65 GPa a 75 GPa para o RPC 800 (DUGAT, ROUX e BERNIER, 1995).

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O programa experimental realizado no presente trabalho foi organizado de forma a alcançar o objetivo de avaliar 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 (RPC).

Serão moldados corpos de prova de pasta de cimento e de RPC com e sem aditivo pozolânico (sílica ativa e sílica sol-gel).

A matriz experimental adotada para este trabalho é apresentada esquematicamente no fluxograma da Figura 5.1.

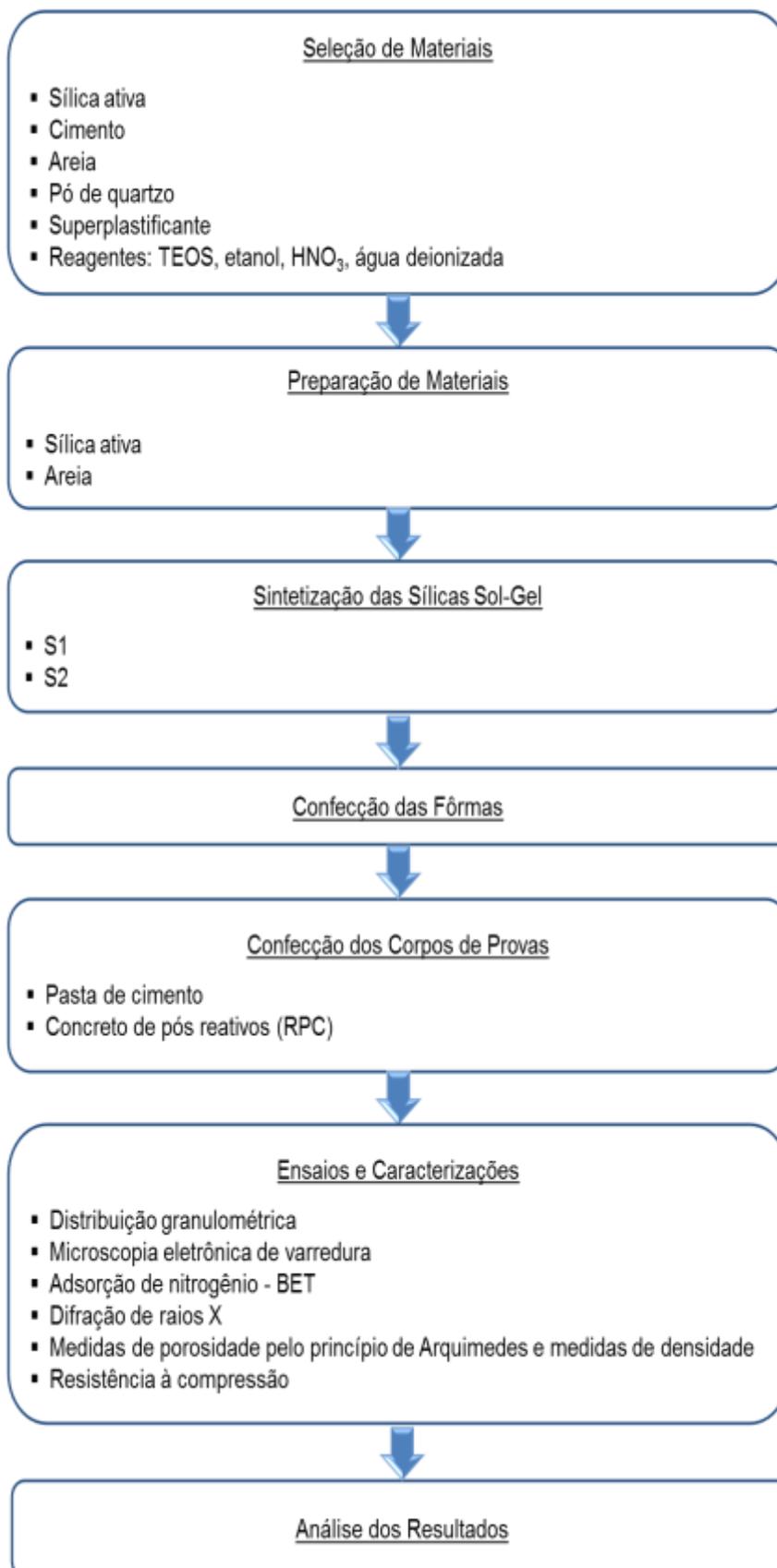


Figura 5.1 - Fluxograma da matriz experimental adotada

5.1. Seleção e Preparação de Materiais

Os materiais utilizados no presente trabalho são industrializados, com exceção da sílica sol-gel, que foi sintetizada em laboratório. As especificações desses materiais estão descritas a seguir:

- *Sílica Ativa*

A sílica ativa utilizada nesta pesquisa encontra-se na forma de pó, na coloração cinza e foi fornecida pela empresa Tecnosil Indústria e Comércio de Materiais de Construção Ltda., situada em Itupeva no estado de São Paulo. Segundo certificado de análise enviado pela empresa, a sílica ativa em questão apresenta densidade volumétrica de $0,45 \text{ g/cm}^3$ e massa específica (densidade aparente) de $2,40 \text{ g/cm}^3$. Sua composição química quantitativa encontra-se na Tabela 5.1. Demais caracterizações feitas na sílica ativa são apresentadas no Item 6.1.2.

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

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

A sílica ativa em questão apresentou estar muito aglomerada no momento do uso. Então optou-se por secá-la em estufa a 105° C por 24 horas seguindo com um resfriamento dentro da própria estufa, fechada e desligada. Posteriormente foi feito um peneiramento dessa sílica antes que a mesma fosse utilizada, conforme

demonstrado na Figura 5.2. O peneiramento da sílica ativa foi feito na peneira de 40 mesh (~420 μm) e posteriormente essa sílica ativa foi armazenada em recipiente plástico com tampa de forma a evitar umidade. Já a sílica sol-gel foi sintetizada em laboratório através do processo sol-gel conforme será visto no Item 5.2.



Figura 5.2 - Preparação da sílica ativa utilizada

- *Cimento*

O cimento utilizado foi um cimento Portland, tipo V, de alta resistência inicial, CPV-ARI, fornecido pela empresa Brennand Cimentos, localizada na cidade de Sete Lagoas - MG. Este tipo de cimento apresenta baixo teor de adições e se diferencia dos demais por ficar um período maior de tempo dentro dos moinhos, fazendo com que ele atinja um maior valor de finura (*Blaine*) obtendo assim uma maior área superficial específica, tornando este cimento muito reativo nas primeiras idades. O mesmo cimento CPV-ARI, utilizado nesta pesquisa, foi também utilizado por Sales (2014) em seu trabalho, onde foi feito a caracterização deste cimento. A massa específica do cimento utilizado é de $3,11 \text{ g/cm}^3$, a área superficial específica é de $0,470 \text{ m}^2/\text{g}$ e o diâmetro médio de partículas é de $10,03 \mu\text{m}$. A composição química quantitativa deste cimento está descrita na Tabela 5.2 e indica que o cimento utilizado está de acordo com as especificações da NBR 5733 (ABNT, 1991). Demais caracterizações feitas no cimento são apresentadas no Item 6.1.1.

Tabela 5.2 - Composição química quantitativa do cimento Portland CPV-ARI utilizado (SALES, 2014)

Características	Sigla	(%)
Óxido de cálcio	CaO	56,47
Óxido de silício	SiO ₂	24,59
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	7,19
Óxido de magnésio	MgO	2,43
Trióxido de enxofre	*SO ₃	2,60
Anidrido carbônico	CO ₂	2,74
Perda ao fogo	PF	3,50
Resíduo insolúvel	RI	1,00

* Quando C₃A do Clínquer <8%

- *Areia*

A areia natural utilizada neste trabalho trata-se de uma areia de sílica cristalina na forma de quartzo e de elevada pureza química e com granulação muito fina, fornecida pela Silica Sand Mineração Ltda. e extraída na região de Serrinha, distrito do município de Bom Jesus do Amparo - MG, local onde a mineradora atua. O fornecedor não enviou certificado de análise da areia, no entanto foram feitas caracterizações nesse material e tais caracterizações são apresentadas no Item 6.1.1. Para tentar eliminar o máximo de impurezas decorrente de matéria orgânica que a areia natural possui, a areia utilizada foi lavada em água corrente fornecida pela rede pública de abastecimento de água de Belo Horizonte - MG, secada a 105 °C em estufa por 24 horas, resfriada dentro da própria estufa, fechada e desligada. Posteriormente essa areia foi peneirada em peneira de 100 mesh (~150 µm). Após esses procedimentos, demonstrados na Figura 5.3, a areia foi armazenada em recipiente plástico com tampa de forma a evitar umidade.



Figura 5.3 - Preparação da areia utilizada

- *Pó de Quartzo*

O pó de quartzo utilizado neste trabalho trata-se de uma sílica cristalina (quartzo), e foi obtido moendo-se uma areia fina normatizada do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de fração granulométrica #100 mesh, até essa areia passar na peneira de 500 mesh, o equivalente a 25 μm . Tal procedimento foi realizado por Soares (2015), a qual utilizou esse mesmo material em seu trabalho de doutorado e, gentilmente cedeu uma amostra para realização desta pesquisa. A Tabela 5.3 apresenta os resultados da caracterização do pó de quartzo, realizada por Soares (2015).

Tabela 5.3 - Caracterização do pó de quartzo utilizado
(Adaptado de SOARES, 2015)

Caracterização do Pó de Quartzo	
Composição	96% de SiO_2
Diâmetro médio de partículas	~12,8 μm
Morfologia das partículas	formato prismático
Área superficial específica	1,998 m^2/g
Massa específica	2,895 g/cm^3

A difração de raios X realizada por SOARES (2015) no pó de quartzo demonstrou que este apresenta o padrão de difração característico da fase quartzo, conforme difratograma representado na Figura 5.4

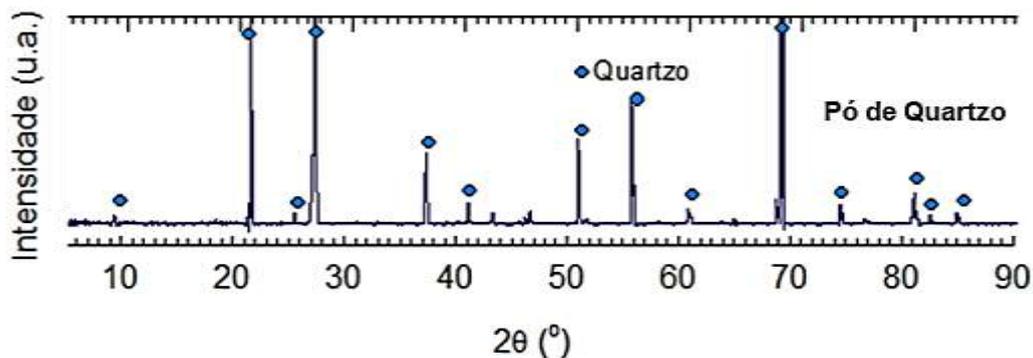


Figura 5.4 - Difratograma de raios X do pó de quartzo utilizado (Adaptado de SOARES, 2015)

- *Superplastificante*

O aditivo superplastificante utilizado foi o Glenium® 51 da BASF. Considerado um superplastificante de terceira geração, o produto possui consistência líquida viscosa, cor branco turvo, odor característico, é isento de cloretos e, segundo o a ficha técnica de produto emitida pelo fabricante, o superplastificante em questão é à base de éter policarboxílico com alta taxa de redução de água, 40% aproximadamente. Sua densidade está entre 1,067 g/cm³ e 1,107 g/cm³, pH de 5 a 7, viscosidade de 95 cps a 160 cps a 20 °C e teor de sólidos entre 28,5% a 31,5%.

- *Água*

A água utilizada em todos os processos desta pesquisa, exceto para a síntese da sílica sol-gel, foi disponibilizada pela rede pública de abastecimento de água de Belo Horizonte - MG.

5.2. Síntese Sol-Gel de Sílica

Foram sintetizadas em laboratório duas sílicas, S1 e S2, de alta área superficial, através do processo sol-gel via hidrólise e condensação, a baixa temperatura e à pressão atmosférica. As etapas distintas desse processo foram: preparação da solução, gelificação, envelhecimento, secagem do solvente líquido e moagem. Os

reagentes utilizados na produção das sílicas sol-gel S1 e S2 foram o precursor de sílica tetraetilortosilicato (TEOS), álcool etílico (etanol), água deionizada e ácido nítrico (HNO_3), conforme mostra a Figura 5.5.



Figura 5.5 - Reagentes utilizados na preparação das sílicas sol-gel: (a) TEOS; (b) etanol; (c) ácido nítrico; (d) água deionizada

A proporção dos reagentes ($\text{TEOS/etanol/H}_2\text{O/HNO}_3$) é dada pelas razões molares 1/4/4/0 para S1 e 1/4/4/0,001 para S2 (HOUMARD *et al.*, 2014). A proporção dos reagentes em volume é dada na Tabela 5.4. Esses volumes foram calculados a partir das massas moleculares e densidades dos reagentes e das razões molares requeridas. A proporção dos reagentes calculada permitiu obter ao final do processo uma massa de aproximadamente 60 g de SiO_2 .

Tabela 5.4 - Proporção de reagentes para sintetização das sílicas sol-gel S1 e S2

Reagentes	S1 1/4/4/0	S2 1/4/4/0,001	Unidade
TEOS - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	223,0	223,0	ml
Álcool etílico - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	233,0	233,0	ml
Água deionizada	72,0	72,0	ml
Ácido nítrico - HNO_3	—	70,0	μl

Todo o procedimento utilizado no processo sol-gel para a preparação das sílicas sol-gel S1 e S2, foi baseado no trabalho de Houmard *et al.* (2014). Inicialmente foi feita a ambientação dos instrumentos e recipientes. Posteriormente álcool etílico foi colocado em dois recipientes de vidro os quais foram levados para os agitadores magnéticos Fisatom modelo 752A, do laboratório de Materiais

Metálicos do DEMC-UFMG, ligados em velocidade nível 3. Em seguida água deionizada foi adicionada ao álcool etílico e, essa mistura foi agitada por 15 minutos. Para S1 o próximo passo foi adicionar o TEOS à solução de álcool com água e agitar por mais 1 hora, conforme ilustrado pela Figura 5.6.



Figura 5.6 - Etapa de agitação magnética para preparação da sílica sol-gel

Para S2 foi adicionar o ácido nítrico à solução de álcool com água e deixar a solução agitar por mais 10 minutos para só depois adicionar o TEOS e então deixar a solução agitar por mais 1 hora. A velocidade de rotação utilizada permaneceu em todos os momentos no nível 3. Enquanto a agitação magnética dos reagentes ocorria, aconteciam as reações de hidrólise e condensação, levando à gelificação (transição sol-gel).

Após o período de 1 hora, os agitadores magnéticos foram desligados e os recipientes contendo as misturas, já na etapa de envelhecimento, foram levados para uma estufa, do tipo secagem e esterilização da marca Deleo, a 90 °C. Após 24 horas e total gelificação do sol, as tampas dos recipientes contendo as soluções foram abertas, conforme visto na Figura 5.7, e os mesmos permaneceram destampados na estufa a 70 °C por mais 48 horas para a etapa de secagem. Após esse período a estufa foi desligada e os recipientes permaneceram dentro da mesma até que fossem resfriados. Após o resfriamento, ambas as sílicas sol-gel foram lavadas com água deionizada e levadas para secar na estufa a 90 °C por mais 24 horas, em recipientes de vidro e destampados.

Depois dessa secagem, a estufa foi desligada e as sílicas S1 e S2 permaneceram dentro da mesma até se encontrarem resfriadas.



Figura 5.7 - Sílica sol-gel S1 e S2 após 24 horas na estufa a 90 °C

Após secagem das sílicas, o processo seguinte foi a moagem das sílicas S1 e S2. Isso foi feito manualmente com um pistilo em um almofariz, ambos de porcelana conforme visto na Figura 5.8 e os quais foram previamente lavados e ambientados. Finalizada a moagem, as sílicas sol-gel foram armazenadas em recipiente de plástico, tampado, para evitar umidade.



Figura 5.8 - (a) aspecto de S1 após secagem; (b) aspecto de S1 após moagem; (c) aspecto de S2 após secagem; (d) aspecto de S2 após moagem

5.3. Dosagem Preliminar

No Brasil, ainda não há um texto consensual, ou seja, uma norma que estabeleça procedimentos e parâmetros de como deve ser um estudo de dosagem. Na literatura nota-se que vários pesquisadores têm proposto seus próprios métodos de dosagem. Todavia um estudo de dosagem deve ser realizado visando obter a mistura ideal e mais econômica, numa determinada região e com os materiais ali disponíveis, para atender requisitos básicos usuais, como por exemplo, a resistência mecânica, a durabilidade e a trabalhabilidade (HELENE e TUTIKIAN, 2011).

Para este trabalho, não foi possível dispor de microfibras de aço especificadas na Tabela 4.3 do Item 4.5.1 ou semelhantes àquelas adotadas em pesquisas citadas nas publicações internacionais consultadas neste trabalho, especialmente pelo fato de tais microfibras se tratarem de um material importado. Não foi possível ainda, dispor de equipamentos que pudessem fazer a correta aplicação de pressão nas amostras. Desta forma, para esta pesquisa, optou-se por produzir o concreto de pós reativos (RPC) classificado por Richard e Cheyrezy (1995a, 1994) como RPC 200, o qual não se utiliza de microfibras de aço, nem de cura térmica, nem de pressão de compactação e pó de quartzo.

Assim, a dosagem dos materiais pulverulentos adotada para produção do RPC nesta pesquisa foi baseada na proporção dos compostos para produção de RPC 200 proposta por Richard e Cheyrezy (1995a, 1994), conforme Tabela 4.4 do Item 4.5.1. No entanto esta dosagem teve que ser adaptada no que se refere à medida de pó de quartzo. A dosagem de superplastificante e água também sofreram alterações, conforme será descrito a seguir.

O RPC 200 em questão não leva em sua composição o pó de quartzo, conforme pode ser visto na Tabela 4.3 do Item 4.5.1, no entanto, optou-se por utilizar deste material. Segundo Zanni *et al.* (1996), a reação pozolânica do RPC, mesmo após os 28 dias, é muito fraca, lenta e com pequenas cadeias de C-S-H formadas quando a cura desse concreto é feita à temperatura ambiente (20 °C). A atividade pozolânica do pó de quartzo é altamente acelerada pelo aumento da temperatura

de cura térmica logo a partir dos 90 °C. Diferindo do usual, optou-se por excluir a cura térmica nas amostras de concreto de pós reativos e também das amostras de pasta de cimento, a fim de evitar que tal técnica pudesse influenciar na velocidade das reações de hidratação e pozolânicas das amostras confeccionadas. Todavia, mesmo que a atividade pozolânica do pó de quartzo seja lenta à temperatura ambiente, este material contribui para o fechamento do pacote granulométrico, preenchendo os vazios deixados pelos grãos de areia acarretando numa melhor compactação do material (efeito *filler*) e, tal fato justifica a sua utilização.

A dosagem de pó de quartzo encontrada em Richard e Cheyrezy, (1995a) para outros RPC que não o RPC 200, refere-se ao uso de 39% de pó de quartzo em relação à massa de cimento. Considerando que o pó de quartzo nesta pesquisa terá sua atividade pozolânica pouco ativada em função de não haver cura térmica e, que o propósito maior da incorporação deste material se refere ao efeito *filler* optou-se por utilizar uma porcentagem menor de pó de quartzo, sendo essa proporção fixada em 30% sobre a massa de cimento.

Referente à dosagem de superplastificante e água, em um teste preliminar feito a partir da dosagem original proposta na Tabela 4.4 do Item 4.5.1, constatou-se que a proporção de água e superplastificante citadas por Richard e Cheyrezy (1995a), de 0,15 e 0,016 respectivamente foram inviáveis para obter uma trabalhabilidade mínima necessária à moldagem das amostras neste trabalho.

Tal fato pode ser explicado se considerarmos que os materiais utilizados pelos idealizadores do RPC, Richard e Cheyrezy (1995a), especialmente no que diz respeito à sílica ativa e ao cimento, têm origens diferentes dos materiais utilizados nesta pesquisa. A forma, o tamanho e a estrutura cristalina das partículas dos materiais podem afetar a sua reatividade e, conseqüentemente afetar a quantidade de água necessária para etapa de moldagem dos corpos de prova. Segundo Scandiuzzi e Andriollo (1986), compostos com a mesma composição química podem apresentar reatividades distintas.

Além disso, de acordo com Vanderlei e Giongo (2006), que utilizaram em seu trabalho a taxa de 3% de superplastificante para produção de RPC, a utilização de aditivos superplastificantes com porcentagens de materiais sólidos inferiores a 40% dificulta a obtenção de relações água/aglomerante próximo de 0,15 com elevada fluidez descrita em muitos artigos internacionais. De Larrard (1999) coloca que, para misturas com adição de sílica ativa se faz necessário uso de um alto teor de superplastificante para garantir a melhor dispersão das partículas de sílica. Isso porque devido à sua finura, as partículas de sílica tendem a aglomerar na forma de "cachos de uva". Para concretos de pós reativos, dosagens experimentais feitas com superplastificantes de última geração, como é o caso do Glenium® 51, utilizaram taxa de 1,5% a 2,5% do consumo de cimento, sendo mais utilizada 2%. A taxa de 1,5% a 2,5% de superplastificante é inclusive proposta por Richard e Cheyrezy (1995a) conforme Tabela 4.3 do Item 4.5.1.

Os aditivos superplastificantes apresentam menor desempenho de fluidificação quando misturados com cimentos de alta finura *Blaine*, em decorrência da demanda de água necessária para sua hidratação. O aumento no consumo de água pode ser explicado pela maior área superficial específica do cimento a ser hidratada, havendo uma reação inicial muito rápida com o superplastificante, comprometendo sua eficiência. Esse efeito, no entanto, deve ser minimizado quando se tem uma razão água/aglomerante mais elevada. Quando o aditivo superplastificante é misturado a materiais que possuam elevada área superficial específica, como no caso da sílica sol-gel, pode ocorrer ainda um menor desempenho de fluidificação em decorrência do superplastificante não ser suficiente para envolver todas as partículas do material de maior área superficial, favorecendo a aglomeração dessas partículas (MEHTA e MONTEIRO, 2013; DUGAT, ROUX e BERNIER, 1996; BONNEAU *et al.*, 1997; COPPOLA *et al.*, 1997).

É esperado que a dosagem de água em traços contendo sílica ativa seja diferente da dosagem em traços contendo sílica sol-gel. Isso porque a sílica sol-gel, por se tratar de um material nanoestruturado possui uma área superficial maior, se comparado à sílica ativa, implicando em um material com maior porosidade que, conseqüentemente demanda uma maior quantidade de água para ser levada a

superfície das partículas de nanossílica, através da capilaridade. Além disso, os resultados da pesquisa de Quercia e Brouwers (2010) e Gonzalez *et al.* (2013) sugerem que a demanda de água está fortemente relacionada com a área superficial específica de nanomateriais e, desta forma, uma maior quantidade de água é necessária para uma trabalhabilidade constante quando a área superficial da nanossílica é aumentada. Embora seja imprescindível efetuar testes de referência para obter pelo menos o fator água/cimento mínimo necessário à moldagem dos corpos de prova, com sílica ativa e com sílica sol-gel, é importante ressaltar que, ainda assim, a dosagem de água/cimento do traço referência de sílica sol-gel especialmente, poderá variar devido a fatores externos, como por exemplo, as condições do meio.

Desta forma, testes de referência foram feitos, variando-se a proporção de água e de superplastificante até que se encontrasse a dosagem ótima de superplastificante a ser utilizada e um fator água/cimento mínimo, capaz de proporcionar uma trabalhabilidade necessária à moldagem dos corpos de prova da pasta de cimento e de RPC com sílica ativa e com sílica sol-gel.

Assim, o fator água/cimento adotado nesse trabalho, para a produção da pasta de cimento e de RPC, não seguirá um traço previamente estabelecido, mas será definida através do método de dosagem por consistência. Em outras palavras, partiremos de um fator água/cimento mínimo estabelecido em função dos testes preliminares e, posteriormente, no ato da preparação da mistura, será acrescentada água até que se obtenha uma trabalhabilidade da massa necessária à moldagem dos corpos de prova. Segundo Helene e Tutikian (2011), a trabalhabilidade do concreto é uma variável complexa que depende de fatores intrínsecos e extrínsecos ao material. Os concretos devem ser coesos e viscosos, ou seja, para cada caso devem permitir ser transportados adequadamente até sua posição final sem apresentar segregação, bicheiras, ninhos, exsudação, variações de cor e escorrimentos exagerados.

O procedimento de dosagem de água por consistência, adotado neste trabalho, foi inspirado no "*Procedimento de Dosagem Experimental: Método IBRACON*", o qual considera o fator água/cimento como o parâmetro mais importante para o

concreto estrutural. Definindo-se os materiais e o fator água/cimento, a resistência e durabilidade do concreto passam a ser únicas, sempre que seja mantida a mesma trabalhabilidade da mistura. Não se trata de obter a máxima compacidade do esqueleto granular, mas sim de obter o mínimo consumo de água para uma requerida consistência, o que vai resultar na máxima resistência à compressão do concreto em questão (HELENE e TUTIKIAN, 2011).

A Tabela 5.5 mostra os resultados das proporções testadas para se encontrar a dosagem ótima de superplastificante e fator água/cimento mínimo necessário a obter uma trabalhabilidade suficiente para realizar a moldagem das amostras. Essa proporção foi positiva quando se utilizou um fator água/cimento entre 0,30 e 0,35 e uma taxa de 3,0% de superplastificante. Valores inferiores a esse intervalo mantiveram uma mistura extremamente seca, cuja trabalhabilidade certamente só seria possível com o uso de compactação por pressão e, valores acima do referido resultaram em uma mistura com consistência muito fluida, o que acarretou vazamento da mistura cimentícia nas fôrmas.

Tabela 5.5 - Resultados das proporções testadas para se encontrar a dosagem ótima de superplastificante e o fator água/cimento mínimo

Teste	% de Superplastificante	Fator	Água/Cimento	Compatibilidade
A	2,0		0,25	Negativa
B	2,5		0,20	Negativa
C	2,5		0,25	Negativa
D	2,5		0,27	Negativa
E	2,5		0,28	Negativa
F	2,5		0,30	Negativa
G	2,5		0,32	Negativa
H	2,5		0,35	Negativa
I	3,0		0,25	Negativa
J	3,0		0,30	Positiva
K	3,0		0,32	Positiva
L	3,0		0,33	Positiva
M	3,0		0,35	Positiva
N	3,0		0,37	Negativa

Desta forma, considerando a dosagem dos pós adotada por Richard e Cheyrezy (1995a), citada anteriormente, e os testes de dosagem de superplastificante e água da Tabela 5.5, a dosagem preliminar estabelecida como ponto de partida para a produção da pasta de cimento e para a produção de RPC nesta pesquisa, ficaram definidas conforme constam na Tabela 5.6 e Tabela 5.7 respectivamente.

Tabela 5.6 - Dosagem preliminar utilizada para a produção da pasta de cimento

Pasta de Cimento	
Composto	Dosagem
Cimento Portland	1
Sílica ativa ou sol-gel	25% *
Superplastificante	3% *
Razão Água/Cimento Mínima	0,30

* porcentagem dada sobre a massa de cimento.

Tabela 5.7 - Dosagem preliminar utilizada para produção do RPC

RPC	
Composto	Dosagem
Cimento Portland	1
Sílica ativa ou sol-gel	25% *
Areia de quartzo	110% *
Pó de quartzo	30% *
Superplastificante	3% *
Razão Água/Cimento Mínima	0,35

* porcentagem dada sobre a massa de cimento.

Por ser esperado que o uso da sílica sol-gel faça com que a mistura cimentícia necessite de uma dosagem de água ainda maior que a mistura cimentícia com sílica ativa, a dosagem de água para a produção das amostras de RPC, onde o volume de pós é ainda maior que na pasta de cimento, em função do uso da areia e do pó de quartzo, foi estipulada no valor inicial de 35% sobre a massa de cimento e, fixou-se o valor inicial de 30% de água, sobre a massa de cimento, para a produção das amostras de pasta de cimento.

5.4. Moldagem das Amostras

Os materiais adotados para produzir a pasta de cimento e o concretos de pós reativos (RPC) utilizados neste trabalho, foram definidos conforme descrito no Item 5.1 e 5.2. A dosagem dos materiais necessários à preparação das amostras de pasta de cimento e de RPC é apresentada na Tabela 5.6 e na Tabela 5.7 respectivamente, e foi desenvolvida conforme descritos no Item 5.3.

A pesagem de todo o material a ser utilizado tanto na produção da pasta de cimento quanto na produção do RPC foi feita no Laboratório de Caracterização de Materiais de Construção Civil e Mecânica do DEMC-UFMG, em uma balança de precisão de 0,001g da *Bel Engineering*, modelo M1003. Já a produção de todas as amostras de pasta de cimento e de RPC foi feita no Laboratório de Concreto do DEMC-UFMG.

Para a produção das amostras de pasta de cimento e de RPC foram adotados os mesmos procedimentos e equipamentos. A diferença se deu apenas nos tipos de pós utilizados e no tempo de cura.

Foram produzidos quatro lotes de amostras de pasta de cimento PI, PII, PIII e PIV, cada um contendo um tipo de sílica (exceto PIV que não possui sílica), cimento, água e superplastificante. Cada lote de amostra rendeu quatro corpos de prova os quais foram divididos igualmente em grupos de dois de acordo com as idades de cura de 7 dias e 14 dias. Em todos os corpos de prova, posteriormente, foram realizados ensaios de resistência à compressão. A Tabela 5.8 consta a

nomenclatura das amostras de pasta de cimento para ensaio de resistência à compressão.

Tabela 5.8 - Nomenclatura das amostras de pasta de cimento para ensaio de resistência à compressão

Tipo de Amostra	Lote de Amostra	Idade das Amostras	
		7 DIAS	14 DIAS
Pasta com sílica ativa	PI	PI-A	PI-C
		PI-B	PI-D
Pasta com sílica sol-gel 1/4/4/0	PII	PII-A	PII-C
		PII-B	PII-D
Pasta com sílica sol-gel 1/4/4/0,001	PIII	PIII-A	PIII-C
		PIII-B	PIII-D
Pasta sem sílica	PIV	PIV-A	PIV-C
		PVI-B	PIV-D

Foram produzidos quatro lotes de amostras de concreto de pós reativos, CI, CII, CIII e CIV, cada um contendo um tipo de sílica (exceto CIV que não possui sílica), cimento, areia, pó de quartzo, água e superplastificante. Cada lote de amostra rendeu dezesseis corpos de prova os quais foram divididos igualmente em grupos de quatro de acordo com as idades de cura de 1, 7, 14 e 28 dias. Em todos os corpos de prova, posteriormente, foram realizados ensaios de resistência à compressão. A Tabela 5.9 consta a nomenclatura das amostras de RPC para ensaio de resistência à compressão.

Tabela 5.9 - nomenclatura das amostras de RPC para ensaio de resistência à compressão

Tipo de Amostra	Lote de Amostra	Idade das Amostras			
		1 DIA	7 DIAS	14 DIAS	28 DIAS
RPC com sílica ativa	CI	CI-A	CI-E	CI-I	CI-M
		CI-B	CI-F	CI-J	CI-N
		CI-C	CI-G	CI-K	CI-O
		CI-D	CI-H	CI-L	CI-P
RPC com sílica sol-gel 1/4/4/0	CII	CII-A	CII-E	CII-I	CII-M
		CII-B	CII-F	CII-J	CII-N
		CII-C	CII-G	CII-K	CII-O
		CII-D	CII-H	CII-L	CII-P
RPC com sílica sol-gel 1/4/4/0,001	CIII	CIII-A	CIII-E	CIII-I	CIII-M
		CIII-B	CIII-F	CIII-J	CIII-N
		CIII-C	CIII-G	CIII-K	CIII-O
		CIII-D	CII-H	CIII-L	CIII-P
RPC sem sílica	CIV	CIV-A	CIV-E	CIV-I	CIV-M
		CIV-B	CIV-F	CIV-J	CIV-N
		CIV-C	CIV-G	CIV-K	CIV-O
		CIV-D	CIV-H	CIV-L	CIV-P

Para a produção das amostras de pasta de cimento e RPC, primeiramente foi feita a mistura dos materiais, utilizando no laboratório de Concreto do DEMC-UFMG, um misturador eletromecânico tipo argamassadeira da marca Conteco, com capacidade de cinco litros, duas velocidades, alta e baixa, e movimento planetário da pá (batedor). Na produção de todos os lotes de amostras (PI, PII, PIII e PIV; CI, CII, CIII e CIV), seguiu-se a sequência de primeiramente colocar na cuba da argamassadeira os materiais secos. Para evitar que os pós se dissipassem e formassem poeira ao serem misturados, a argamassadeira foi revestida com papel filme transparente conforme Figura 5.9. Os pós foram misturados por 5 minutos, oscilando velocidade alta e baixa.



Figura 5.9 - Mistura dos materiais secos em argamassadeira

Em seguida o superplastificante foi diluído em metade da água de amassamento a ser utilizada no processo e, essa mistura foi adicionada aos poucos à mistura de pós, com o misturador em velocidade baixa durante 3 minutos e posteriormente em velocidade alta por mais 2 minutos, totalizando 5 minutos. Em seguida, o restante da água a ser utilizada no processo foi acrescentada à mistura e o misturador permaneceu em velocidade alta por mais 40 minutos. Esse foi o tempo médio aproximado que cada lote de amostras (PI, PII, PIII e PIV; CI, CII, CIII e CIV) precisou para chegar à reologia adequada para moldar os corpos de prova. Dentro desse período, por vezes, alternou-se a velocidade do misturador entre alta e baixa.

A Figura 5.10 mostra o aspecto da mistura de um dos lotes de amostras de RPC produzido. Num primeiro momento, em (a) é possível ver o aspecto da mistura após a adição de água. Já num segundo momento, em (b), pode ser visto o aspecto final e desejável da mistura.



Figura 5.10 - Aspecto da mistura de um dos lotes de amostras de RPC produzido: (a) aspecto da mistura após a adição de água; (b) aspecto final da mistura

Sobre as fôrmas utilizadas nesta pesquisa para moldagem dos corpos de prova, estipulou-se fôrmas de formato cilíndrico nas medidas de 50 mm de altura e 25 mm de diâmetro externo (~21,5 mm de diâmetro interno), respeitando assim a altura igual a duas vezes o diâmetro da base (NBR 5738, 2015). Inicialmente tentou-se usar uma forma metálica convencional, de formato cilíndrico, nas medidas necessárias estipuladas para este trabalho. No entanto essas fôrmas metálicas não se mostraram eficientes, especialmente na hora da desmoldagem, onde muitos corpos de prova eram danificados pelo fato dessas fôrmas apresentarem problemas nos fechamentos laterais e da base inferior.

Desta forma a solução encontrada foi fabricar as próprias fôrmas com tubos de PVC de 25 mm, comumente utilizados como encanamento de água, conforme demonstrado na Figura 5.11. Os tubos foram cortados 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, no Laboratório de Materiais Metálicos do DEMC-UFMG.



Figura 5.11 - Fôrmas utilizadas para moldagem dos corpos de prova

No ato da moldagem dos corpos de prova, as fôrmas foram colocadas em cima de uma placa cerâmica e, para evitar que a mistura vazasse, uma camada fina de vaselina sólida foi passada na borda inferior da fôrma, de modo que esta borda “colasse” na cerâmica. A vaselina sólida também foi passada no interior da fôrma para servir como desmoldante.

Uma vez que a mistura estava pronta, foi iniciada a moldagem dos corpos de prova nas fôrmas. Com o auxílio de uma colher-espátula de laboratório, a mistura foi introduzida dentro das fôrmas e, uma haste plástica de diâmetro menor que o diâmetro interno da fôrma (Figura 5.13), foi utilizada para fazer o adensamento da mistura e, por fim, um acabamento manual foi feito na superfície dos corpos de prova. A Figura 5.12 mostra algumas fôrmas já preenchidas com a mistura de um dos traços de RPC.



Figura 5.12 - Fôrmas preenchidas com a mistura de um dos traços de RPC

Após a moldagem dos corpos de prova, a superfície exposta ao ar foi coberta com filme plástico para evitar perda de água para o meio. Os corpos de prova foram armazenados em armários por 24 horas até que a retirada das fôrmas ocorresse. Para desenformar os corpos de prova, a haste plástica utilizada no adensamento, também serviu para empurrar o corpo de prova de dentro da fôrma. O modelo da haste utilizada segue na Figura 5.13.



Figura 5.13 - Haste utilizada para adensar e desenformar as amostras

Após desenformar os corpos de prova, estes foram levados para cura submersa em água a temperatura ambiente. As amostras foram submergidas em água dentro de um recipiente vedado, até que se completasse a idade de cura de 7 dias e 14 dias para as amostras de pasta de cimento e 1, 7, 14 e 28 dias para as amostras de RPC. A Figura 5.14 mostra a cura submersa, aqui citada, sendo feita em alguns dos corpos de prova de RPC.



Figura 5.14 - Amostras de RPC submetidas a cura submersa em água a temperatura ambiente

Mesmo com acabamento manual da superfície dos corpos de prova no ato da moldagem, estas apresentaram irregularidades após serem desenformadas. Como esses corpos de prova seriam submetidos a ensaio de resistência à compressão, para evitar que o resultado do ensaio pudesse ser comprometido em virtude de concentrações de tensões em pontos mais elevados decorrente de irregularidades, as faces superior e inferior dos corpos de prova foram aparadas de modo a ficarem paralelas, em uma máquina de corte *Low Speed Precise Saw*, modelo DTQ-5, à velocidade de 600 rpm, com disco de corte e resfriamento da

lâmina com água. O processo de aparo das amostras foi realizado no Laboratório de Materiais Metálicos do DEMC-UFMG e pode ser visto na Figura 5.15.



Figura 5.15 - Processo de aparo das amostras para regularização da superfície

O processo de apara das superfícies dos corpos de prova ocorreu sempre um dia antes destes serem levados para ensaio de resistência à compressão. Durante o processo de apara, o corpo de prova só era retirado do recipiente o qual estava submerso para ser levado à máquina de corte. Em seguida, voltava para o recipiente para ficar novamente submerso até o dia do ensaio. A Figura 5.16 mostra alguns corpos de prova de RPC após o processo de apara da superfície.

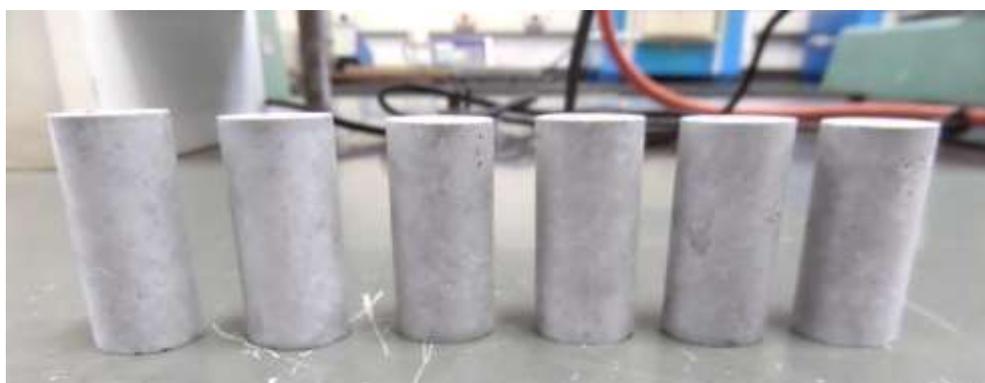


Figura 5.16 - Corpos de prova após terem suas superfícies aparadas

Posteriormente as amostras de pasta de cimento e de RPC foram submetidas a ensaios e técnicas de caracterização as quais serão descritas a seguir no Item 5.5.

5.5. Caracterizações

5.5.1. *Distribuição Granulométrica*

Para um maior entendimento acerca do tamanho das partículas, bem como a determinação do diâmetro médio de partículas e a fração acumulada de 50% do volume passante, foi feita análise granulométrica nas amostras de sílica ativa (SA), sílicas sol-gel (S1e S2), areia e de cimento Portland CPV utilizadas neste trabalho.

A análise granulométrica consiste na determinação do tamanho de partículas, e na frequência em que ocorrem em determinada classe ou tamanho (LIMA e LUZ, 2001). A distribuição granulométrica dos materiais citados anteriormente, utilizados neste trabalho, foi realizada em um dos Laboratórios do INCT-Acqua, e obtida através de um granulômetro a laser CILAS 1064, utilizando a teoria de Fraunhofer.

O granulômetro a laser possibilita a determinação do tamanho de partículas através da conjugação da velocidade terminal de sedimentação da partícula e à absorção do raio laser pela suspensão em análise. Durante a incidência do laser, as partículas passam por um feixe focalizado e dispersam a luz a um ângulo que é inversamente proporcional a seu tamanho. A posição angular da intensidade da luz espalhada é então medida por uma série de detectores fotossensíveis, caracterizando um sistema de dispersão. O mapa de espalhamento, intensidade versus ângulo, é a principal fonte de informação utilizada para calcular o tamanho de partícula (LIMA e LUZ, 2001).

5.5.2. *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Para o conhecimento da microestrutura de um material, podem ser usados vários tipos de microscopia, como por exemplo a microscopia ótica (MO), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET),

sendo que cada uma possui um campo de aplicação específico baseado na escala de ampliação requerida. Será descrito aqui apenas o método referente ao MEV por ter sido o método usado na parte experimental deste trabalho.

O microscópio eletrônico de varredura permite obter informações estruturais e químicas de amostras. É um aparelho que permite a observação e a análise da superfície de amostras espessas através de imagens tridimensionais. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, da ordem de 1 nm a 5 nm, cerca de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe fino de elétrons primários de alta energia na superfície da amostra varrida, sobre condições de vácuo. Parte do feixe de elétrons primários que se choca com a amostra é refletido (elétrons retroespalhados) juntamente com raios X e elétrons que são emitidos da amostra no ato da colisão (elétrons secundários). Essas emissões são coletadas por detectores que convertem o sinal em imagens de elétrons secundários, elétrons retroespalhados ou espectros de composição química (DAL MOLIN, 2010).

Os elétrons secundários possuem baixa energia e fornecem imagens de topografia da superfície da amostra. São responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução e aconselháveis para aumentos entre 10 e 100.000 vezes. Os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição, sendo indicados para aumentos de até 2.000 vezes (DAL MOLIN, 2010).

Nesta pesquisa amostras de sílica ativa (SA) e de sílica sol-gel (S1 e S2) foram preparadas e levadas para o Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFMG) onde foram submetidas à MEV em um microscópio FIB - Quanta FEG 3D FEI, com a finalidade de observar as diferenças na morfologia das partículas das diferentes sílicas utilizadas.

5.5.3. Adsorção de Nitrogênio (BET)

Existem duas técnicas principais para a determinação da área superficial específica: a indireta (empírica), feita através do permeabilímetro de Blaine e a direta (científica), feita pelo ensaio de adsorção gasosa, conhecido pela sigla BET, em virtude de seus criadores, Brunauer, Emmett e Teller. A técnica via BET baseia-se na formação de uma monocamada sobre a superfície da partícula, em virtude da adsorção de um gás ou um líquido, que se torna função direta da área superficial. O adsorvato comumente empregado é o nitrogênio (N_2), que possui área de $16,2 \text{ \AA}^2$ e diâmetro de $4,5 \text{ \AA}$. Além da área superficial específica, o ensaio de adsorção de nitrogênio também fornece outros parâmetros como, volume de poros (na faixa de mesoporos e microporos), diâmetro médio e máximo de poros, distribuição de tamanho de poros além da densidade real (DAL MOLIN, 2010).

A área superficial específica é a medida da área da superfície das partículas de um material particulado, por unidade de peso. A área superficial específica aumenta proporcionalmente com a diminuição do diâmetro das partículas. Fatores como a rugosidade da amostra, a porosidade, a distribuição dos diâmetros das partículas e a forma destas influenciam na determinação da área superficial específica (DAL MOLIN, 2010).

Nesta pesquisa amostras de sílica ativa (SA), sílica sol-gel (S1 e S2) e areia foram preparadas e caracterizadas para determinação da área superficial específica. Para SA, S1 e S2 também foi determinado o tamanho de poros e o volume de poros. A técnica empregada foi BET via adsorção de nitrogênio em equipamento Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer, à temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, em um dos Laboratórios do INCT-Acqua.

5.5.4. Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, em outras palavras, é um método usual para a caracterização da estrutura do arranjo atômico dos materiais a partir da análise qualitativa das fases cristalinas presentes no material (VAN VLACK, 1984). Nessa técnica, compostos cristalinos, orgânicos ou inorgânicos, de um material podem ser identificados através da interação de feixes de raios X (com mesmo comprimento de onda e da mesma ordem de espalhamentos atômicos) com os átomos que compõem o material (CALLISTER, 2002).

O fenômeno de difração obedece à lei de Bragg que relaciona o ângulo de difração e a distância entre os planos que o originou. O difratômetro irá determinar o ângulo de difração, sendo os resultados expressos e ilustrados em difratogramas. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado. A identificação dos compostos é feita por meio da comparação do difratograma da amostra com um banco de dados continuamente atualizado pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD) (KAHN, 2000).

As amostras de pasta de cimento PI, PII, PIII e PIV foram moídas, preparadas e submetidas a análises semiquantitativas por DRX com o intuito de verificar as fases cristalinas presentes nessas amostras ao longo do seu processo de hidratação, bem como verificar a ocorrência de reação pozolânica. As amostras foram analisadas nos períodos de 1, 7, 14 e 60 dias de hidratação em cura submersa em água à temperatura ambiente.

A DRX foi realizada 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 $\text{CuK}\alpha$ e monocromador. O método de análise se baseou na comparação dos valores das

distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD e o software X'Pert HighScore versão 2011.

5.5.5. Medida de Porosidade pelo Princípio de Arquimedes e Medida de Densidade

As amostras de pasta de cimento (PI, PII, PIII e PIV) e de RPC (CI, CII, CIII e CIV) foram submetidas à medida de porosidade pelo princípio de Arquimedes de forma a se obter nessas amostras medidas de porosidade total, porosidade aberta e densidade volumétrica.

Pelo princípio de Arquimedes, todo corpo, parcial ou totalmente submerso em um líquido, fica sujeito a uma força de empuxo E do líquido, de direção vertical, de baixo para cima, e com intensidade igual ao peso do líquido deslocado. A determinação da porosidade total, porosidade aberta e densidade, pelo princípio de Arquimedes, envolvem unicamente medidas de massa. Em virtude disso, a densidade de sólidos e líquidos pode ser determinada com grande precisão e exatidão através de uma experiência simples empregando-se uma balança de laboratório adequada (SEARS e ZEMANSKY, 1978).

Para a realização das medidas de porosidade pelo princípio de Arquimedes e densidade das amostras citadas anteriormente, um aparato para medições do tipo gancho, onde a amostra situa-se sobre um andaime de arames dependurado sobre o gancho de medição da massa, foi adaptado em uma balança de precisão Marte, modelo AD 330, capacidade mínima 0,02 g e capacidade máxima 340 g. O aparato apresenta duas plataformas, uma para medição submersa e outra para medição úmida e pode ser visto na Figura 5.17.



Figura 5.17 - Aparato para determinação da porosidade total, porosidade aberta e densidade volumétrica das amostras de pasta de cimento e de RPC usando o princípio de Arquimedes

Considerando que as amostras em questão são de um sólido poroso, o procedimento experimental adotado para determinação da porosidade destas amostras pelo princípio de Arquimedes é descrito a seguir:

As amostras foram retiradas do processo de cura no qual se encontravam e, foram secadas a temperatura ambiente. Posteriormente com o auxílio de um paquímetro, foi feita a leitura das medidas do diâmetro e altura de cada amostra e, em seguida as amostras foram pesadas na balança para determinação da massa seca. Para as amostras de pasta de cimento (PI, PII, PIII e PIV) além de secadas à temperatura ambiente e em seguida pesadas, estas também foram secadas em estufa a 90 °C por três dias e então foram pesadas novamente. Após determinada a massa seca das amostras, estas foram submersas em um Becker com água, a temperatura ambiente e, em seguida submetidas a vácuo. Esse procedimento visa remover o ar aprisionado dentro dos poros da estrutura garantindo que a água preencha completamente esses poros.

Depois de terminado esse procedimento, as amostras foram pesadas no aparato montado, para determinação da massa úmida. Cuidados foram tomados para se evitar excesso de água na superfície das amostras. Em seguida as amostras foram colocadas no suporte de arames do aparato montado, para determinação

da massa das amostras submersas. Vale ressaltar que, nesse ensaio, no ato da medição submersa, é imprescindível que a amostra esteja totalmente coberta pelo líquido e que a mesma não toque nenhuma parede do recipiente que contém o líquido. No caso deste ensaio, no recipiente havia água a temperatura ambiente. A Figura 5.18 mostra as etapas do ensaio feito pelo princípio de Arquimedes em um corpo de prova de amostra de pasta de cimento.

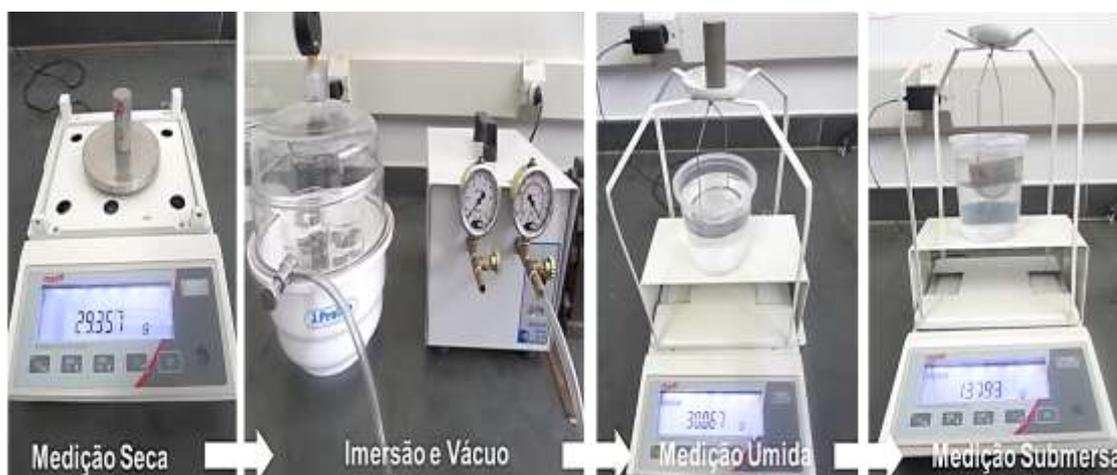


Figura 5.18 - Etapas realizadas no ensaio de caracterização pelo princípio de Arquimedes

Cálculos foram efetuados para se obter a porosidade total e aberta das amostras. As fórmulas utilizadas são descritas a seguir pela Equação 5.1 e Equação 5.2 (HO e HUTMACHER, 2006):

$$\% \text{ Porosidade total} = 100 * \left(1 - \frac{m_{(g)}}{d * (m_{\text{umid}} - m_{\text{sub}})} \right) \quad (5.1)$$

$$\% \text{ Porosidade aberta} = 100 * \frac{(m_{\text{umid}} - m_{(g)})}{(m_{\text{umid}} - m_{\text{sub}})} \quad (5.2)$$

Onde,

$m_{(g)}$ = massa seca

m_{umid} = massa úmida medida fora da água

m_{sub} = massa medida submersa

d = densidade teórica do corpo de prova após sua hidratação

A densidade foi calculada como sendo a média das massas específicas teóricas de cada material sólido que compõe as amostras, ponderada pelas frações mássicas dos traços desenvolvidos, para assim aproximar a porosidade total das amostras. Não tendo acesso à densidade teórica do cimento hidratado, foi usada a massa específica do cimento não hidratado de $3,11 \text{ g/cm}^3$ no cálculo da densidade teórica (d) do corpo de prova. Nas amostras com sílica ativa ou sílica sol-gel, a massa específica considerada para esses materiais foi de $2,22 \text{ g/cm}^3$. Já nas amostras contendo areia e pó de quartzo, foi usada massa específica de $2,65 \text{ g/cm}^3$ e $2,90 \text{ g/cm}^3$ para esses materiais respectivamente. A porosidade fechada também pode ser calculada caso necessário. Neste caso, basta subtrair as duas equações colocadas (Equação 5.1 e Equação 5.2).

A densidade volumétrica (ρ) é definida como a quantidade de massa (m) em uma unidade de volume (V) e, portanto foi calculada pela fórmula expressa na Equação 5.3:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{h * \frac{\pi D^2}{4}} \quad (5.3)$$

Onde,

D = diâmetro do corpo de prova

h = altura do corpo de prova

O ensaio de caracterização pelo princípio de Arquimedes foi planejado para ser realizado de forma a coincidir com o período final de cura das amostras, desta forma, ao final deste ensaio as amostras foram levadas para o ensaio de resistência à compressão.

5.5.6. Resistência à Compressão

Resistência à compressão pode ser vista como um parâmetro comparativo para verificar o desempenho das propriedades mecânicas. O ensaio de resistência à

compressão, bastante utilizado em análise de concretos e pasta de cimento, fornece a resistência mecânica do material cimentício em seu estado endurecido. Para analisar a resistência à compressão das amostras produzidas neste trabalho, adotou-se como parâmetros fixos as idades de 7 dias e 14 dias para as amostras de pasta de cimento, onde para cada idade foram ensaiados 2 corpos de prova e, 1, 7, 14 e 28 dias para as amostras de RPC, onde para cada idade foram ensaiados 4 corpos de prova. Esse programa experimental foi citado na Tabela 5.8 e Tabela 5.9 do Item 5.4. O resultado considerado foi a média aritmética.

Uma prensa hidráulica computadorizada com capacidade de carga máxima de 200.000 kgf, marca EMIC, modelo 7061, com controle manual de velocidade de aplicação de carga de 0,5 MPa/s, conforme apresentada na Figura 5.19, foi utilizada para a realização do ensaio, o qual foi feito no Laboratório de Concreto do DEMC-UFMG. As deformações e o carregamento aplicado foram lidos por um sistema de aquisição de dados, *software* Tesc versão 2.0, interligado a prensa hidráulica.



Figura 5.19 - Prensa hidráulica utilizada para realização do ensaio de resistência à compressão

O ensaio das amostras de pasta de cimento foi realizado seguindo as orientações da NBR 7215 (ABNT, 1996). Já o ensaio das amostras de RPC foi realizado seguindo as orientações da NBR 5739 (ABNT, 2007).

6. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

6.1. Matérias Primas

6.1.1. Cimento e Areia

O resultado da distribuição granulométrica do cimento CPV-ARI utilizado neste trabalho, é apresentado na Figura 6.1. Na mesma figura está representado o resultado da distribuição granulométrica da areia utilizada. Na figura em questão são apresentadas as curvas do volume passante cumulativo em função do diâmetro das partículas.

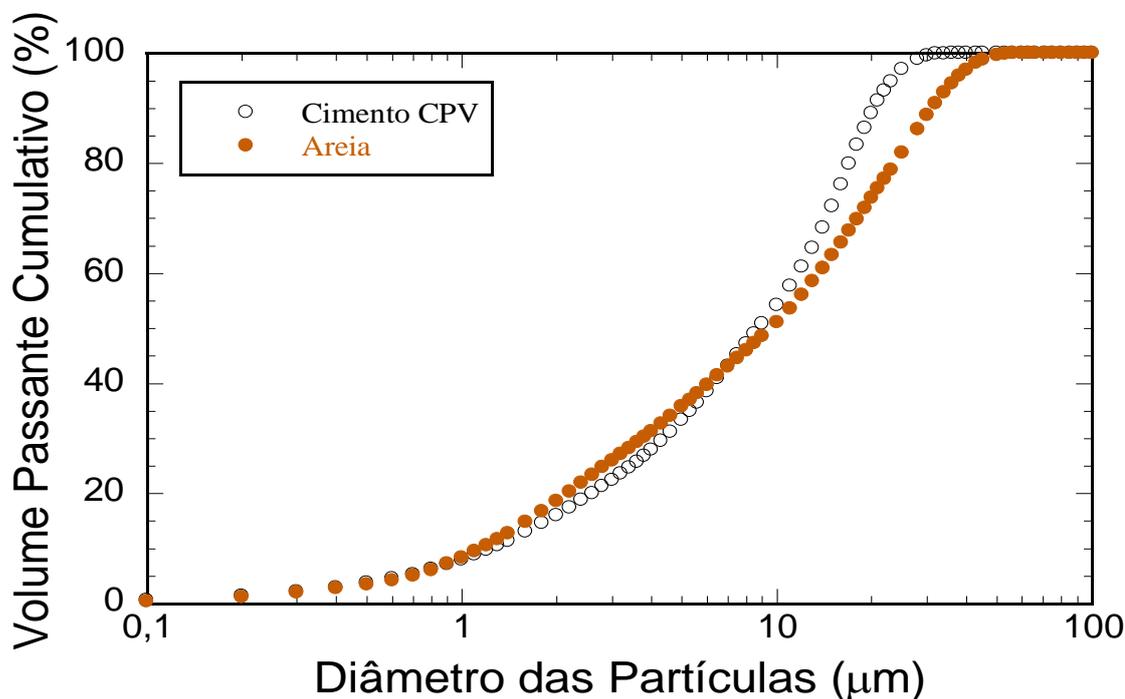


Figura 6.1 - Curvas granulométricas do cimento e da areia utilizados

O diâmetro correspondente à fração acumulada de 50% e de 90% do volume passante das partículas de cimento e de areia, bem como o diâmetro médio das partículas estão representados na Tabela 6.1. É possível observar a 50% do volume passante que os resultados para ambos os materiais, cimento e areia, foram bem próximos. Todavia analisando o volume passante a 90% e a curva granulométrica, foi observado que a areia tem uma fração de partículas com

tamanho maior que as partículas de cimento, ou seja, a areia apresentou distribuição granulométrica com agregados maiores em relação ao cimento.

Tabela 6.1 - Diâmetro médio das partículas de cimento e areia utilizados e diâmetros correspondentes a fração acumulada de 50% e 90% do volume passante das partículas

Distribuição Granulométrica do Cimento e da Areia			
Matéria Prima	Diâmetro Correspondente a 50% do Volume Passante	Diâmetro Correspondente a 90% do Volume Passante	Diâmetro Médio das Partículas
Cimento	8,75 μm	20,41 μm	10,03 μm
Areia	9,54 μm	31,14 μm	13,10 μm

A área superficial específica da areia utilizada foi medida através do ensaio de adsorção de nitrogênio e o valor obtido foi de $0,141\text{m}^2/\text{g}$. Também foi feita caracterização por difração de raios X da areia utilizada e, predominaram na amostra picos de quartzo conforme apresentado no difratograma da Figura 6.2.

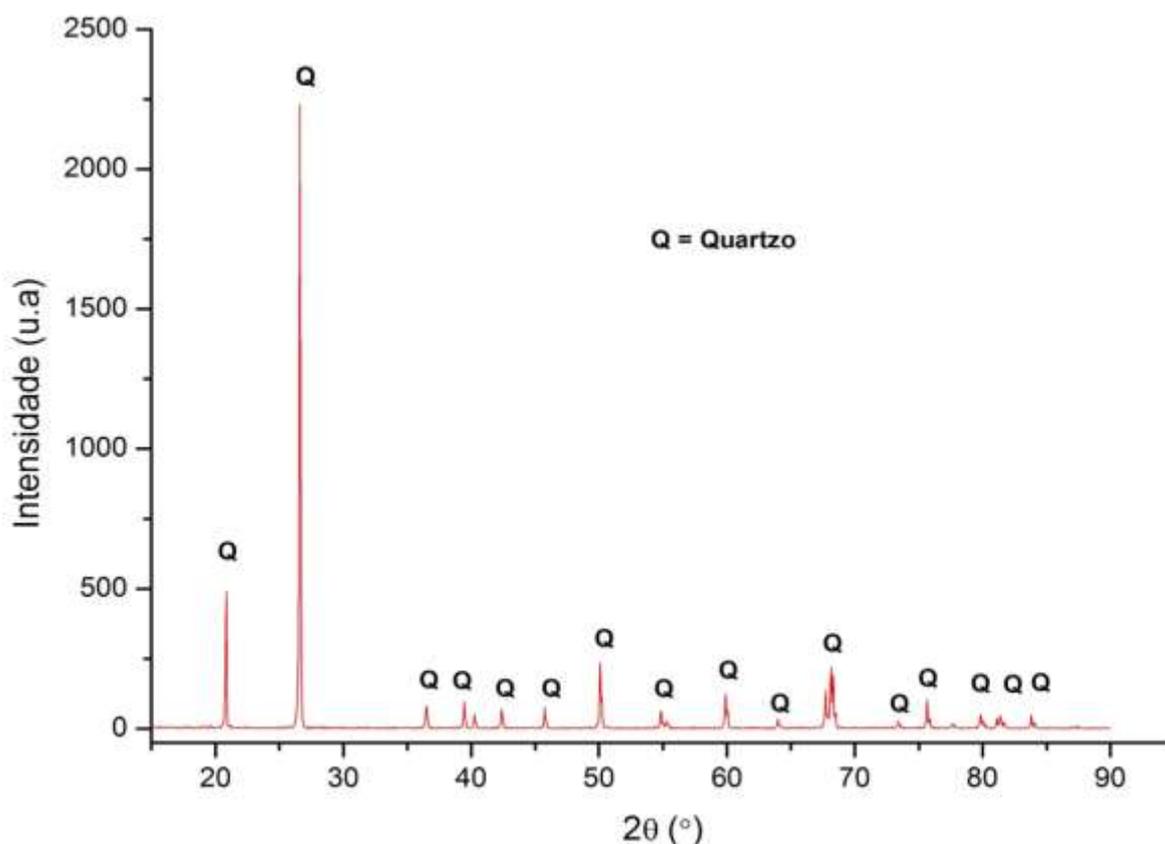


Figura 6.2 - Difratograma de DRX da areia utilizada. Radiação $\text{CuK}\alpha$.

Sobre a areia e o pó de quartzo utilizados neste trabalho é importante ressaltar que, tendo em vista que o pó de quartzo foi peneirado com uma peneira de 25 μm e que, o diâmetro correspondente a 90% do volume passante das partículas da areia, apresentado na Tabela 6.1, é acima de 31 μm , a areia utilizada na fabricação dos concretos de pós reativos não é tão fina quanto o pó de quartzo.

6.1.2. *Sílica Ativa e Sílicas Sintetizadas*

Foram realizadas imagens utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas amostras de sílica ativa (SA) e de sílicas sol-gel S1, de razão molar 1/4/4/0 e S2, de razão molar 1/4/4/0,001, conforme mostrado na Figura 6.3, Figura 6.4 e Figura 6.5 respectivamente. Essas imagens foram geradas por elétrons secundários e foi utilizado aumento de 500 vezes e 100.000 vezes. Nas imagens vemos que as três sílicas apresentadas possuem estruturas bem distintas umas das outras e encontram-se aglomeradas.

Na ampliação de 100.000 vezes, verificou-se que as partículas de (SA) são maiores que as partículas das sílicas sol-gel S1 e S2. Em contrapartida, observando as imagens com ampliação menor, as sílicas S1 e S2 apresentaram mais aglomeradas em relação à sílica SA, ou seja, as partículas de SA apresentaram mais dispersas, em aglomerados não tão volumosos quanto os aglomerados de S1 e S2, que pareceram ser bem maiores.

Outro ponto a se observar é a morfologia dos aglomerados. Nota-se que os aglomerados de SA possuem formato mais esférico enquanto que os aglomerados de sílica sol-gel, S1 e S2, possuem formato mais irregular. Quanto maior o tamanho de partículas e de aglomerados e quanto mais à morfologia destes se afastar da esferoidicidade, menor será a densidade de empacotamento (FOLGUERAS, 2016). A problemática da esferoidicidade das partículas e aglomerados das sílicas sol-gel utilizadas, S1 e S2, poderia ser sanada se tais sílicas fossem submetidas a um moinho, desta forma, os aglomerados poderiam se dispersar e a morfologia das partículas seria regularizada, melhorando o

desempenho dessas sílicas. Tal procedimento, no entanto, não foi possível de ser realizado neste trabalho devido à indisponibilidade do equipamento citado.

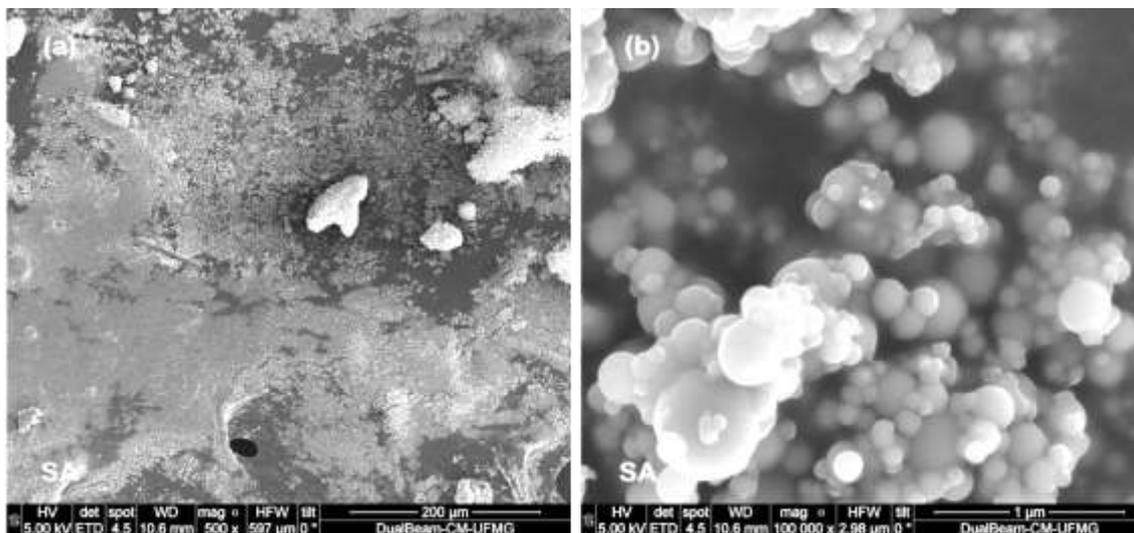


Figura 6.3 - MEV feito em amostra de sílica ativa (SA): (a) ampliação de 500 vezes e (b) ampliação de 100.000 vezes

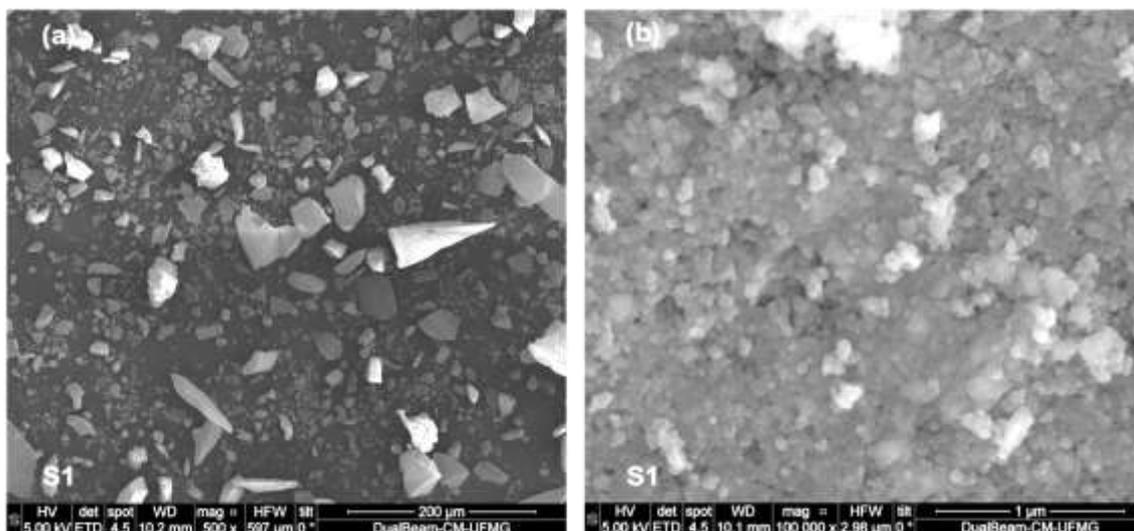


Figura 6.4 - MEV feito em amostra de sílica sol-gel 1/4/4/0 (S1): (a) ampliação de 500 vezes e (b) ampliação de 100.000 vezes

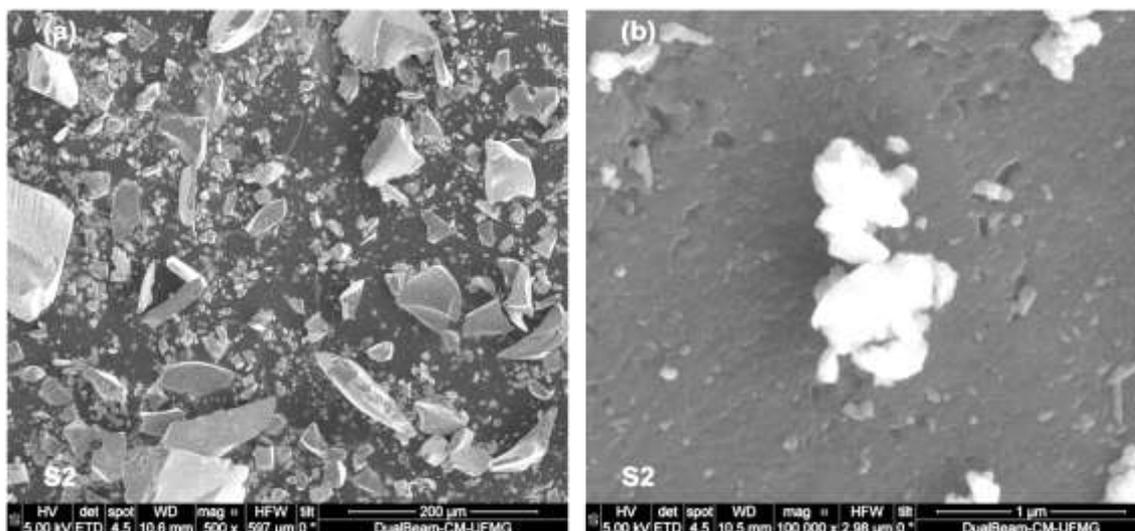


Figura 6.5 - MEV feito em amostra de sílica sol-gel 1/4/4/0,001 (S2): (a) ampliação de 500 vezes e (b) ampliação de 100.000 vezes

Os resultados da distribuição granulométrica da sílica ativa (SA) e das sílicas sintetizadas pelo processo sol-gel, S1 e S2 utilizadas, são apresentados na Figura 6.6. Na figura em questão são apresentadas as curvas do volume passante cumulativo em função do diâmetro das partículas.

É importante ressaltar que, os valores obtidos pela distribuição granulométrica não são representativos uma vez que, o granulômetro a laser, utilizado neste ensaio de caracterização, não faz distinção entre partículas dispersas e partículas aglomeradas, impossibilitando assim de ver a granulometria real das partículas do material que estiver aglomerado. E, como visto anteriormente, no ensaio de caracterização de MEV das sílicas utilizadas neste trabalho, as mesmas encontram-se em partículas aglomeradas.

Nos resultados apresentados na Figura 6.6, percebe-se que 100% das partículas ou aglomerados de todas as sílicas apresentadas têm tamanho inferior a 100 µm e, quase não há partículas com tamanho abaixo de 1 µm. O tamanho das partículas de sílica ativa varia até ~30 µm, em contrapartida o tamanho das partículas ou aglomerados de sílica sol-gel S1 varia até os ~100 µm e de sílica sol-gel S2 até os ~60 µm.

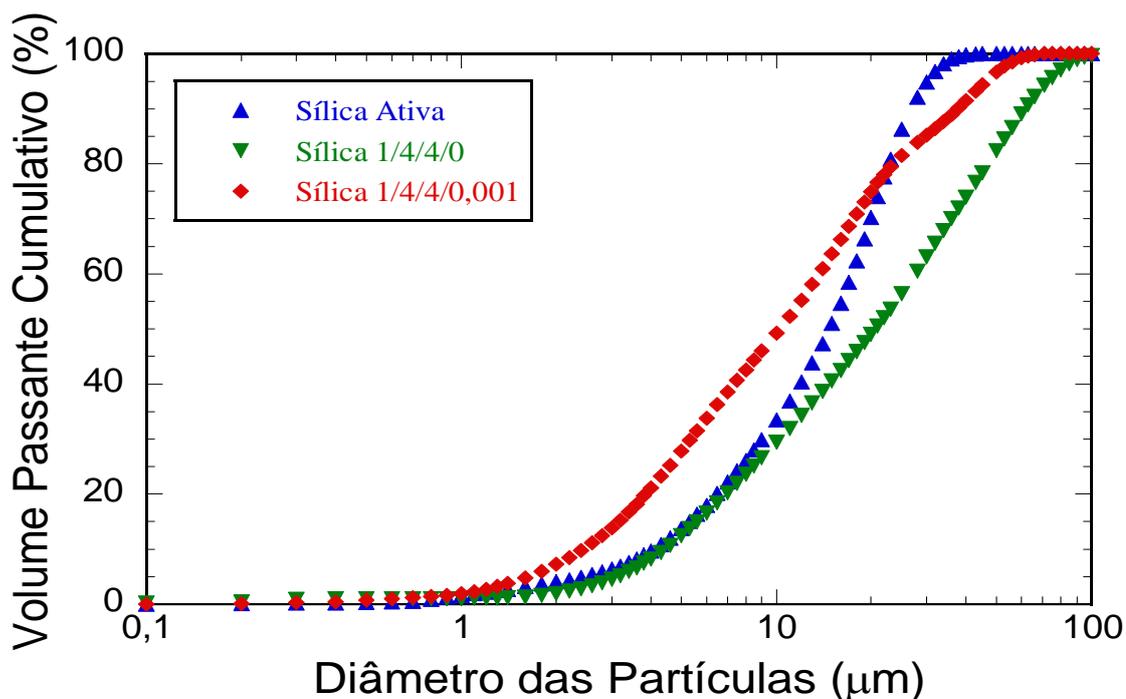


Figura 6.6 - Curvas granulométricas da sílica ativa (SA) e das sílicas sol-gel (S1 e S2) utilizadas

A Tabela 6.2 apresenta os valores do diâmetro médio das partículas ou aglomerados, da sílica ativa (SA) e das sílicas sol-gel (S1 e S2) utilizadas, bem como o diâmetro correspondente a fração acumulada de 50% e de 90% do volume passante dessas partículas ou aglomerados. A sílica ativa e a sílica sol-gel S2, apresentaram 50% do volume passante com diâmetro menor que 15 μm enquanto que a sílica sol-gel S1 apresentou 50% do volume passante com diâmetro um pouco maior que 20 μm. Analisando o volume passante a 90% é possível verificar que a sílica sol-gel, em comparação com a sílica ativa, apresentou aglomerados de tamanho maior, especialmente para a sílica sol-gel S1. O diâmetro médio de partículas aumenta consideravelmente quando temos partículas de grandes dimensões. Tal fato pode ser observado nas sílicas sol-gel, principalmente na sílica S1.

Tabela 6.2 - Diâmetro médio das partículas de sílicas utilizadas e diâmetros correspondentes a fração acumulada de 50% e 90% do volume passante das partículas

Distribuição Granulométrica das Sílicas			
Matéria Prima	Diâmetro Correspondente a 50% do Volume Passante	Diâmetro Correspondente a 90% do Volume Passante	Diâmetro Médio das Partículas
Sílica Ativa - SA	14,73 μm	26,88 μm	15,09 μm
Sílica Sol-Gel - S1 (1/4/4/0)	20,60 μm	61,65 μm	27,31 μm
Sílica Sol-Gel - S2 (1/4/4/0,001)	10,25 μm	37,71 μm	14,98 μm

Na literatura posta por Richard (1996) e Richard e Cheyrezy (1995a) a respeito da composição do concreto de pós reativos (RPC), os autores especificam que o tamanho médio de partículas da sílica utilizada no RPC varia entre 0,1 μm a 1 μm . Se olharmos para a Tabela 6.2 e analisarmos os diâmetros médios de partículas obtidos na caracterização de distribuição granulométrica de SA, S1 e S2, aparentemente eles não atendem as especificações postas pelos idealizadores do RPC. No entanto, ao observarmos as imagens de MEV apresentadas anteriormente, das sílicas utilizadas, notamos que o tamanho das partículas dessas sílicas é menor do que o tamanho apresentado no ensaio de distribuição granulométrica. Tal fato é atribuído à aglomeração dessas sílicas. Desta forma, tendo em vista as imagens de MEV de maior ampliação, nas Figuras 6.3 a 6.5, os tamanhos de partículas das sílicas utilizadas estão coerentes com o exposto na literatura por Richard e Cheyrezy (1995a).

A formação de aglomerados, especialmente aglomerados muito grandes, prejudica o empacotamento, impede uma mistura com trabalhabilidade eficiente e propicia a formação de porosidade e, conseqüentemente interfere na microestrutura e nas propriedades mecânicas do material. Todavia, Diamond, Sahu e Thaulow (2004), colocam que partículas isoladas de sílica ativa são raras. A maioria das sílicas ativas utilizadas atualmente em concreto consiste de aglomerados de tamanhos que variam entre 10 μm e alguns milímetros.

As isotermas de adsorção da sílica ativa (SA) e das sílicas sol-gel (S1 e S2), obtidas através do ensaio de adsorção de nitrogênio, são mostradas na Figura 6.7, Figura 6.8 e Figura 6.9 respectivamente. As sílicas S1 e SA apresentaram tamanho de poros maiores, mas com a diferença que, SA apresentou pouca porosidade enquanto que S1 apresentou ser muito porosa. A sílica S2 também apresentou ter muita porosidade, mas com tamanho de poros bem menores.

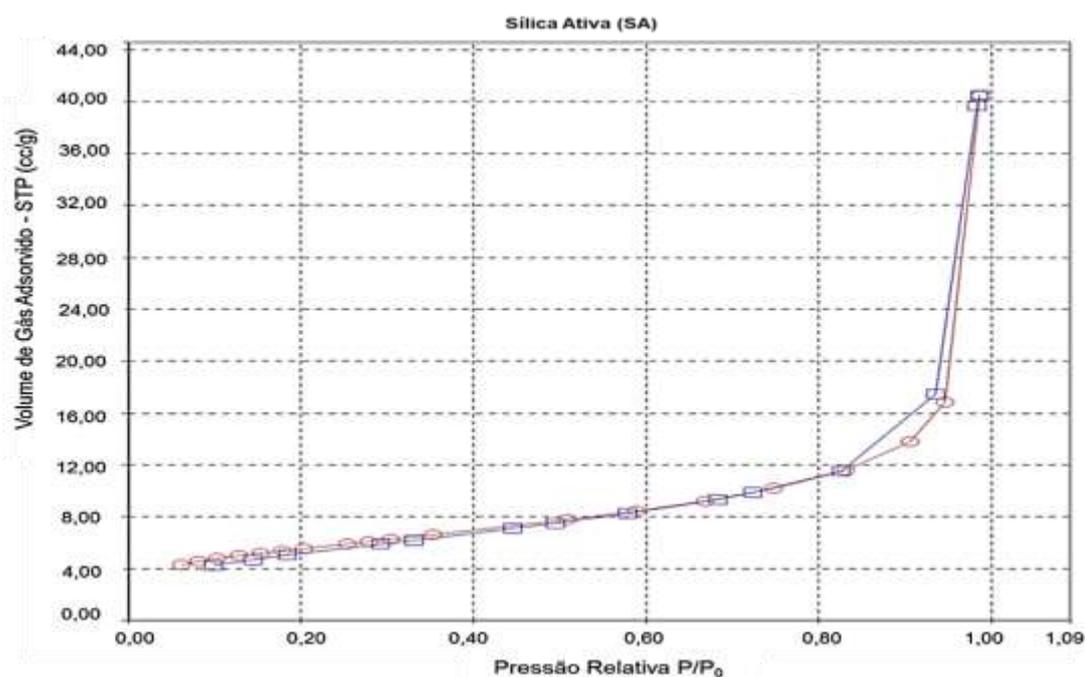


Figura 6.7 - Isotherma de adsorção (\circ) e dessorção (\square) da sílica ativa SA utilizada

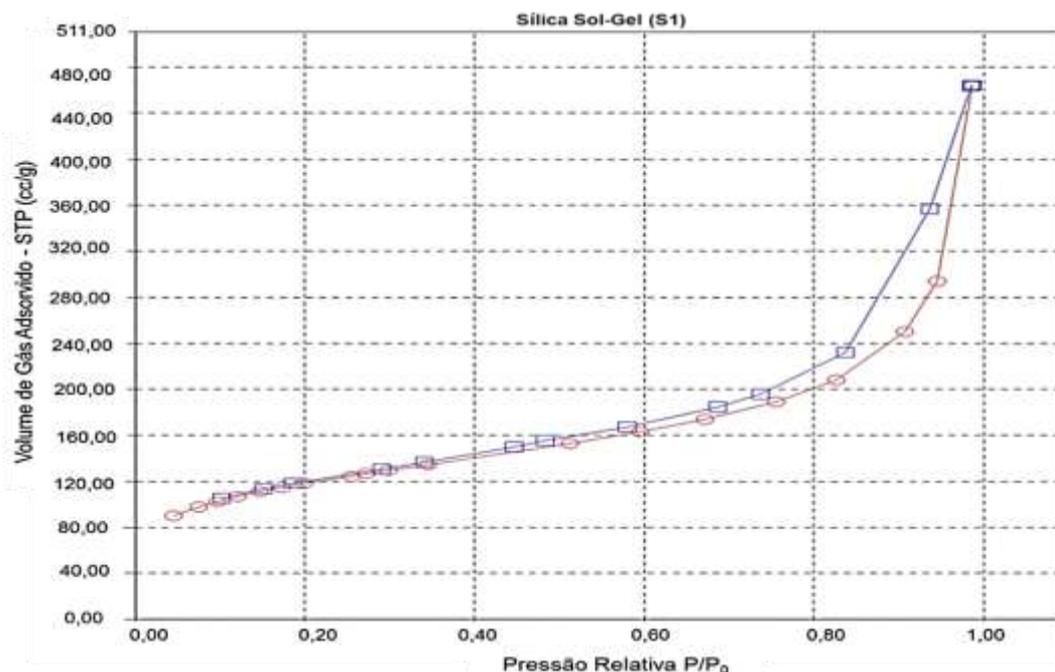


Figura 6.8 - Isotherma de adsorção (\circ) e dessorção (\square) da sílica sol-gel S1 (1/4/4/0) utilizada

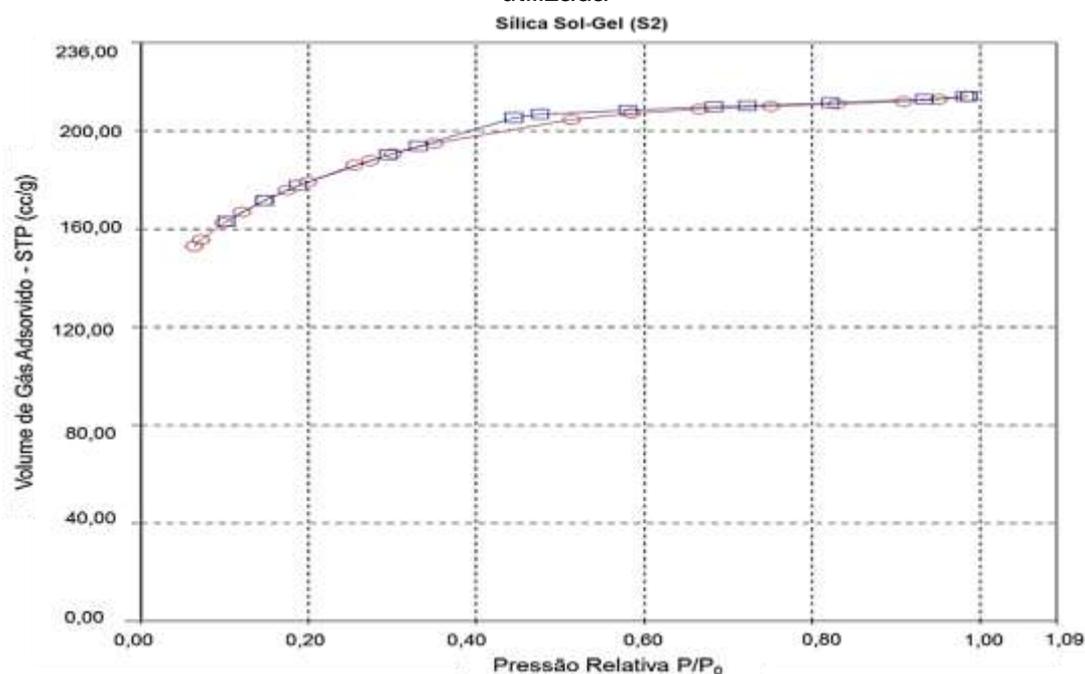


Figura 6.9 - Isotherma de adsorção (\circ) e dessorção (\square) da sílica sol-gel S2 (1/4/4/0,001) utilizada

Segundo a classificação de Brunauer *et al.* (1940), SA e S1 apresentaram isotermas do tipo III (Figura 6.7 e Figura 6.8 respectivamente). Isotermas do tipo III apresentam curvatura inicial voltada para cima, pois estão relacionadas a interações muito fracas em sistema macroporoso (material poroso cujos poros têm diâmetro de 50 nm a 7500 nm) e mesoporoso (material poroso cujos poros têm diâmetro de 2 nm a 50 nm). No caso de SA e S1, estas sílicas apresentaram

características de materiais mesoporoso com um leve traço de material microporoso (material poroso cujos poros têm diâmetro menor que 2 nm).

Já S2 apresentou isoterma do tipo I (Figura 6.9). As isotermas do tipo I podem ser limitadas a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem pouco o diâmetro molecular do adsorvato. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado. S2 apresentou característica de material com microporos, ou seja, com poros bem pequenos.

As medidas de área superficial específica, tamanho médio de poros e volume específico de poros, obtidas através do ensaio de adsorção de nitrogênio, são mostradas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Área superficial específica, distribuição do tamanho médio de poros e volume específico de poros da sílica ativa e das sílicas sol-gel utilizadas, medidas por adsorção de nitrogênio

Amostra	Área Superficial Específica (m²/g)	Tamanho Médio de Poros (nm)	Volume Específico de Poros (cc/g)
Sílica Ativa (SA)	19,4	12,906	0,063
Sílica Sol-Gel 1/4/4/0 (S1)	402,4	7,141	0,719
Sílica Sol-Gel 1/4/4/0,001 (S2)	582,1	2,277	0,331

As sílicas sol-gel sintetizadas, S1 e S2, apresentaram ser mais porosas do que a sílica ativa (SA) e possuir área superficial consideravelmente maior (aproximadamente 20 e 30 vezes superiores, respectivamente). Constatou-se ainda que S2 possui a maior área superficial específica e menor tamanho médio de poros e, em comparação com S1, menor volume específico de poros. Tais características constatadas indicam que S2 é uma sílica com poros muito finos, mas em quantidade muito relevante. S1 apresentou área superficial específica menor que S2, mas volume de poros e tamanho de poros bem superior. Em contrapartida, SA demonstrou ter uma área superficial específica muito baixa assim como volume de poros, porém com poros grandes.

É imprescindível salientar que, a adsorção de nitrogênio, via método BET, só permite identificar poros de tamanho inferior a 140 nm aproximadamente. Desta forma as informações sobre possíveis poros de dimensões maiores que 140 nm, presentes nas estruturas ou entre as partículas das sílicas usadas neste trabalho, certamente foram omitidas no ensaio de adsorção de nitrogênio.

Para verificar a respeito da omissão das informações sobre os poros de dimensões maiores, ocasionada pela limitação do ensaio de adsorção de nitrogênio pela técnica BET, e certificar da existência desses poros nas sílicas utilizadas neste trabalho, foi realizado um teste qualitativo com SA, S1 e S2, de forma a avaliar a massa de água necessária, por grama de sílica, para deixar tais sílicas na consistência de uma pasta viscosa. Esse teste é baseado no método não normatizado, denominado “*Compacidade por Demanda de Água*”, desenvolvido por De Larrard (1999) para determinar a compacidade de materiais finos. Nesse método é feita a quantificação da massa de água necessária para transformar o material seco em uma mistura homogênea. Essa quantidade de água equivale à quantidade necessária para o preenchimento dos vazios, e é denominada demanda de água do material. A demanda de água do material corresponde ao início do estado capilar, quando todos os vazios estão completamente preenchidos por água, chamado de ponto de saturação. Um leve incremento de água a partir deste ponto produz um afastamento entre os grãos, diminuindo a compacidade e tornando a mistura fluida.

O teste consistiu em misturar água, com e sem superplastificante, a uma porção de sílica até que se atingisse uma viscosidade necessária a dar trabalhabilidade à mistura. Nesse teste ao misturar água às sílicas, essa água tende a entrar no volume de poros do material e, conseqüentemente a sílica que tiver maior volume de poros precisará de um volume maior de água para atingir trabalhabilidade. Os resultados do teste em questão são apresentados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Teste qualitativo para avaliar a massa de água necessária, por grama de sílica, para deixar tal sílica na consistência de uma pasta viscosa

Amostra	Razão de massa de água por massa de sílica (com superplastificante) (g/g)	Razão de massa de água por massa de sílica (sem superplastificante) (g/g)
SA	2,03	2,06
S1	1,77	1,75
S2	0,74	0,97

Comparando os resultados obtidos para sílica ativa (SA) na Tabela 6.3 e na Tabela 6.4, nota-se que SA apesar de possuir pouco volume de poros necessitou de uma quantidade muito grande de água para atingir a viscosidade necessária a dar trabalhabilidade à mistura, demonstrando assim que, de fato, há poros com dimensões ainda maiores que não foram evidenciados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio. A variação de S1 e S2 corresponde ao que foi observado no ensaio de adsorção de nitrogênio, onde um volume de poros maior, no caso de S1, necessita de um volume de água maior para chegar ao estado viscoso.

Outro fato notado no teste qualitativo para avaliação da massa de água necessária, por grama de sílica, para deixar tal sílica na consistência de uma pasta viscosa, é que o superplastificante utilizado parece não exercer efeito significativo na dispersão das partículas de SA e S1 e pouco efeito em S2 e, por isso essas sílicas permanecem aglomeradas acarretando problemas de empacotamento e, conseqüentemente necessidade de maior quantidade de água para proporcionar viscosidade suficiente à trabalhabilidade da mistura. Se o superplastificante utilizado exercesse o efeito esperado de dispersão/desaglomeração, a mistura iria se fluidificar com uma razão de água muito menor porque as partículas das sílicas utilizadas estariam desaglomeradas. A pouca eficiência do superplastificante utilizado pode estar relacionada ao que foi colocado pelos autores Mehta e Monteiro (2013), Dugat, Roux e Bernier (1996), Bonneau *et al.* (1997), Coppola *et al.* (1997), no Item 5.3 deste trabalho, onde mencionam sobre o menor desempenho de fluidificação do aditivo superplastificante perante um material com maior área superficial específica ou que demande maior razão de água.

6.2. Pasta de Cimento

6.2.1. Dosagem Utilizada

A dosagem final do fator água/cimento utilizado na produção das amostras de pasta de cimento, PI, PII, PIII e PIV, consta na Tabela 6.5 e foi baseada na dosagem por consistência descrita anteriormente no Item 5.3. Na Tabela 6.5 são especificados os materiais utilizados para a produção das amostras e suas respectivas dosagens.

A dosagem inicial de água estipulada para os traços de pasta de cimento com SA, S1 e S2, colocada na Tabela 5.6 do Item 5.3, foi de 30%. No entanto, no ato da produção dessas pastas de cimento, a dosagem de água ultrapassou os 30% nos traços produzidos com SA e S1, conforme se vê na Tabela 6.5. Tal fato pode ser atribuído à ineficiência do empacotamento nos referidos traços, em decorrência do tamanho das partículas dessas sílicas, bem como à morfologia das partículas da mistura, à ineficiência de acomodação dessas partículas, à própria existência de uma distribuição granulométrica e à formação de aglomerados, conforme colocados anteriormente no Item 6.1.2. Todos esses fatores podem interferir na eficiência de compactação do material (FOLGUERAS, 2016).

Tabela 6.5 - Materiais utilizados na produção das amostras de pasta de cimento e suas respectivas dosagens em percentual de peso sobre a massa de cimento

Materiais	PI	PII	PIII	PIV
Cimento CPV-ARI	1	1	1	1
Sílica Ativa (SA)	25%	—	—	—
Sílica Sol-Gel 1/4/4/0 (S1)	—	25%	—	—
Sílica Sol-Gel 1/4/4/0,001 (S2)	—	—	25%	—
Superplastificante	3%	3%	3%	3%
Água	35%	37%	30%	30%

No teste qualitativo feito com as sílicas SA, S1 e S2, para avaliar a massa de água necessária, por grama de sílica, para deixar tais sílicas na consistência de uma pasta viscosa, foi identificado que SA absorve mais água dentre todas as

sílicas utilizadas, no entanto, no ato da moldagem, a pasta de cimento com SA precisou de menos água para ser moldada. Provavelmente isso ocorreu em virtude dos aglomerados de SA serem menores do que os aglomerados de S1. Como dito anteriormente, aglomerados grandes tendem a prejudicar o empacotamento.

Notamos na Tabela 6.5 que a pasta feita com a S1 foi a que necessitou de uma razão de água maior para atingir a trabalhabilidade necessária à moldagem dos corpos de prova. Comparando a Tabela 6.5 com os resultados da Tabela 6.4, verificamos que a pasta de cimento que precisou de uma razão de água menor para chegar a trabalhabilidade necessária à moldagem dos corpos de prova, foi à pasta com sílica S2, justamente a sílica que também precisou de menos água no teste qualitativo para avaliação da massa de água necessária, por grama de sílica, para deixar tal sílica na consistência de uma pasta viscosa, colocado no Item 6.1.2.

6.2.2. Mecanismos de Hidratação

Os difratogramas apresentados na Figura 6.10 mostram as principais fases cristalinas presentes nas amostras PI, PII, PIII e PIV ao longo do processo de hidratação das pastas de cimento. Todas as amostras apresentaram picos representativos da presença de C-S-H (silicato de cálcio hidratado), C_2S (belita), C_3S (alita), CH ou $Ca(OH)_2$ (portlandita) e $C_6\bar{A}S_3H_{32}$ (etringita). Constatou-se que alguns picos de cimento não hidratados (C_2S e C_3S) são superpostos na mesma posição que os picos de cimento hidratado (C-S-H) dificultando a análise dos espectros. Todavia, foi constatada a ocorrência de atividade pozolânica nas sílicas sol-gel estudadas, S1 e S2, tendo em vista o consumo de hidróxido de cálcio, CH, resíduo da reação de hidratação do cimento, observados nos difratogramas das amostras PII e PIII onde se utilizou dessas sílicas (Figura 6.10).

Observando a Figura 6.10, no difratograma da amostra PI, é possível notar que os picos de C_3S e de C_2S foram consumidos quase totalmente a 1 dia de hidratação. O pico intenso de CH comprova essa conclusão. Entre 1 dia e 7 dias de cura,

podemos observar a diminuição do pico de CH indicando que a reação pozolânica ocorreu ao longo do envelhecimento da pasta de cimento, formando ainda mais C-S-H a partir da sílica ativa. Aos 14 dias e 60 dias de cura parece não ter havido evolução significativa na estrutura da pasta de cimento da amostra PI.

No difratograma da amostra PII, tivemos um cenário bastante semelhante ao difratograma da amostra PI no que se refere ao consumo de C_3S e de C_2S e à formação de C-S-H. A diferença é que, em PII, a hidratação do cimento pareceu acontecer ligeiramente mais rápida e de maneira mais relevante, uma vez que os picos de C_3S e C_2S desapareceram ainda mais a 1 dia de cura. A reação pozolânica também foi consideravelmente mais rápida. De fato, o consumo de CH pela sílica sol-gel S1 aconteceu imediatamente a 1 dia de cura e de maneira simultânea à sua produção pelas reações de hidratação. Nos espectros de cura de 7 dias, 14 dias e 60 dias, não é visível qualquer modificação estrutural significativa nas amostras produzidas com essa sílica sol-gel S1. Esse resultado pode ser explicado pelo fator água/cimento um pouco superior ao se usar a sílica sol-gel S1 na amostra PII, pois tal fato favorece as cinéticas das reações de hidratação e pozolânica. Todavia, associa-se que a alta área superficial da sílica nanoestruturada S1, seja responsável pelo grande aumento de atividade pozolânica da pasta de cimento PII demonstrado nos difratogramas, devido ao fato de ter mais área disponível para essas reações pozolânicas ocorrerem.

Nos difratogramas PIII e PIV da Figura 6.10, os picos de C_3S e de C_2S foram bem intensos a 1 dia de cura, indicando um processo de hidratação bem mais lento nessas pastas de cimento se comparado com as outras pastas, PI e PII. Tal observação pode ser comprovada ainda, pelos picos de CH muito fracos nos dois casos a 1 dia de cura. Esse comportamento é atribuído aos fatores de água/cimento bem mais baixos usados para moldar essas pastas de cimento (PIII e PIV), o que desfavorece a cinética das reações de hidratação. Aos 7 dias de cura, foi possível perceber em PIII e PIV que o C_3S e o C_2S já não apareceram de maneira intensa enquanto que o CH começou a aparecer, ou seja, houve hidratação do cimento. É notável em PIV que, aos 14 dias e 60 dias houve uma fração relevante de CH, o que não ocorreu nas outras amostras, no mesmo período.

Apesar de nos dois casos, PIII e PIV, ter havido hidratação e formação de CH, em uma hidratação mais lenta, a diferença é que aos 7 dias, 14 dias e 60 dias, em PIII, onde se usou sílica S2, a intensidade dos picos de CH foi menor em comparação com a intensidade dos picos de cimento hidratado (C_3S , C_2S e C-S-H), indicando uma hidratação mais lenta ainda em PIII do que em PIV. Na amostra PIV, onde não foi usado sílica, os picos de CH foram mais intensos e tenderam a crescer. Esse fato pode ser associado à reação pozolânica que, uma vez presente em PIII devido à presença de sílica, possibilitou maior formação de C-S-H. Essa observação comprova o poder pozolânico da sílica sol-gel, nanoestruturada, de alta área superficial S2, embora por causa de um fator água/cimento bem inferior aqueles usados nas amostras PI e PII, não tenha sido possível comparar o poder pozolânico da sílica S2 com as outras sílicas usadas neste trabalho.

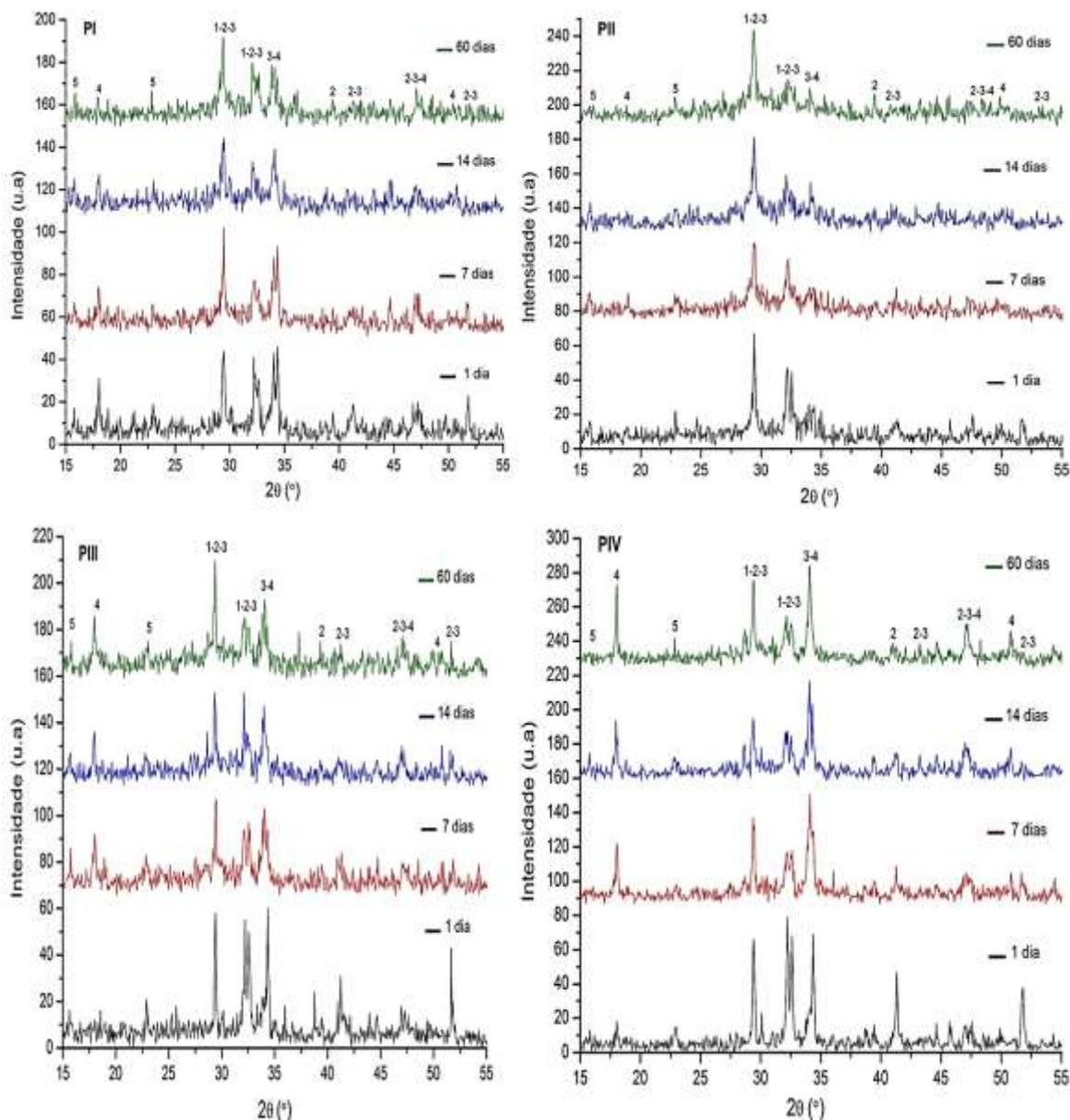


Figura 6.10 - Difractogramas de DRX dos lotes de amostras PI, PII, PIII e PIV após cura de 1, 7, 14 e 60 dias. Os picos são identificados com a seguinte legenda: (1) C-S-H, (2) C_2S , (3) C_3S , (4) CH e (5) $C_6A\bar{3}H_{32}$. Radiação $CuK\alpha$.

6.2.3. Estrutura das Pastas de Cimento

Os resultados de densidade e de porosidade das pastas de cimento estudadas neste trabalho, medidas pelo princípio de Arquimedes são apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Porosidade e densidade das amostras de pasta de cimento, após 14 dias de cura, medidas pelo princípio de Arquimedes e pelas dimensões geométricas do peso das amostras

Amostra	Amostras secadas a temperatura ambiente			Amostras secadas por 3 dias em estufa a 90 °C	
	Densidade Volumétrica (g/cm ³)	Porosidade Total (%vol.)	Porosidade Aberta (%vol.)	Porosidade Total (%vol.)	Porosidade Aberta (%vol.)
PI	2,12 ± 0,13	26,39 ± 0,36	3,65 ± 0,28	32,07 ± 0,34	12,96 ± 1,36
PII	1,84 ± 0,02	35,62 ± 2,16	8,39 ± 2,22	42,59 ± 0,18	25,29 ± 0,37
PIII	2,09 ± 0,01	24,65 ± 0,85	2,91 ± 0,88	30,48 ± 0,36	17,47 ± 0,05
PIV	2,13 ± 0,05	31,44 ± 1,54	3,14 ± 1,49	36,46 ± 1,54	19,62 ± 0,98

Os resultados mostram que o lote de amostras PII, que necessitou de uma porcentagem maior de água (conforme Tabela 6.5), é o menos denso e conseqüentemente também o mais poroso. A porosidade depende do fator água/cimento assim como do tipo de cimento. No caso de um mesmo tipo de cimento, a porosidade depende unicamente do fator água/cimento (NEVILLE, 1997).

Para os outros lotes de amostras, a densidade pareceu ser bem similar (perto de 2,10 g/cm³), mas com variação de porosidade notável e sem tendência clara. Essas variações podem ser atribuídas a erros experimentais e de cálculos, especialmente no caso da amostra PIV que tem uma química bem distinta das outras pastas de cimento estudadas, pelo fato de não ter sílica em sua composição. Isso pode ser verificado se compararmos no difratograma de PIV apresentado anteriormente na Figura 6.10, a intensidade dos picos de CH com a intensidade dos picos de cimento hidratado (C₃S, C₂S e C-S-H), e se compararmos ainda a intensidade dos picos de CH da amostra PIV aos 14 dias e 60 dias com a intensidade dos picos de CH das outras amostras no mesmo período.

Considerando que PIV possui uma química diferente de PI, PII e PIII, provavelmente deveria ter sido usado um valor diferente de massa específica teórica das suas partículas, para avaliar a sua porosidade total. Excluindo essa pasta de cimento sem sílica, PIV, identificamos, e em acordo com a literatura, que

a variação de porosidade total segue a relação de que, quanto mais água na pasta cimentícia, mais poroso fica o material cimentício. Outro ponto identificado é que, o uso da sílica sol-gel, nanoestruturada, de alta área superficial tem tendência a deixar mais aberta a estrutura porosa da pasta de cimento hidratado em comparação com pasta de cimento moldada com sílica ativa.

Foi notado ainda, que a etapa de secagem tem uma influência importante sobre as medidas de porosidade nas estruturas cimentícias. Uma secagem mais intensa do material em estufa a 90 °C durante três dias revelou uma fração de poros mais importante nas amostras de pasta de cimento (Tabela 6.6).

6.2.4. Resistência à Compressão

Sobre a resistência à compressão dos lotes de amostras de pasta de cimento, PI, PII, PIII e PIV, os resultados são apresentados no gráfico da Figura 6.11.

Os lotes de amostras PI e PII, feitos com sílica ativa SA e sílica sol-gel S1 respectivamente, não apresentaram nenhuma diferença significativa nos valores de resistência à compressão entre 7 dias e 14 dias de cura. Isso corrobora os resultados observados na hidratação das pastas por DRX, apresentados na Figura 6.10 onde é possível notar que não há quase nenhuma evolução na estrutura cristalina aos 7 dias de cura para essas pastas de cimento.

No caso das amostras PIII e PIV, com fator água/cimento mais baixos, as medidas de resistência à compressão aos 14 dias de cura aumentaram de maneira relevante quando comparadas com os valores aos 7 dias. Mais uma vez, essa evolução das propriedades mecânicas segue os resultados de DRX, apresentados anteriormente, onde foi identificado que as reações de hidratação e pozolânica continuam a ocorrer aos 14 dias de cura para essas pastas de cimento. Assim, a produção de uma maior quantidade de C-S-H, pela hidratação do cimento, no caso da amostra sem sílica, PIV, e também pela reação pozolânica, no caso da amostra PIII, com sílica sol-gel S2, aumentou as resistências mecânicas dessas pastas de cimento ao longo do processo de cura

entre 7 dias e 14 dias. Esse é um ponto positivo desta pesquisa, pois destaca que as medidas de resistências à compressão realizadas apresentam ser muito coerentes com as observações realizadas por DRX ao longo do processo de cura.

Comparando os valores de resistência à compressão entre as diferentes pastas de cimento, aos 14 dias de cura, observamos que os resultados parecem ser bem relacionados às medidas de porosidade previamente discutidas. De fato, mesmo tendo apresentado uma hidratação do cimento muito eficiente e uma reação pozolânica mais rápida, a amostra mais porosa, PII, produzida com a sílica sol-gel S1, que necessitou de uma razão de água maior para ser moldada corretamente, apresentou a menor resistência à compressão. As pastas com sílica ativa, PI, e sem sílica, PIV, apresentaram valores de resistência à compressão semelhantes e intermediários, concordando com as medidas de porosidade intermediárias.

Todavia, o melhor resultado de resistência à compressão foi aquele obtido pela pasta de cimento menos porosa, PIII, onde houve o uso da sílica sol-gel S2. O valor de resistência à compressão encontrado neste caso foi perto de 90 MPa aos 14 dias de cura conforme pode ser observado na Figura 6.11. Em outras palavras, nas amostras de pasta de cimento, a adição de nanossílica do tipo S2 (1/4/4/0,001), de alta área superficial e sintetizada pelo processo sol-gel, demonstrou ser mais eficiente do que o uso da sílica ativa, no que se refere à resistência à compressão.

Apesar de não poder correlacionar diretamente esses resultados de resistência à compressão com as reações de hidratação e pozolânicas ocorridas, não podemos descartar completamente que essas reações não têm influência sobre as propriedades mecânicas das pastas de cimento estudadas.

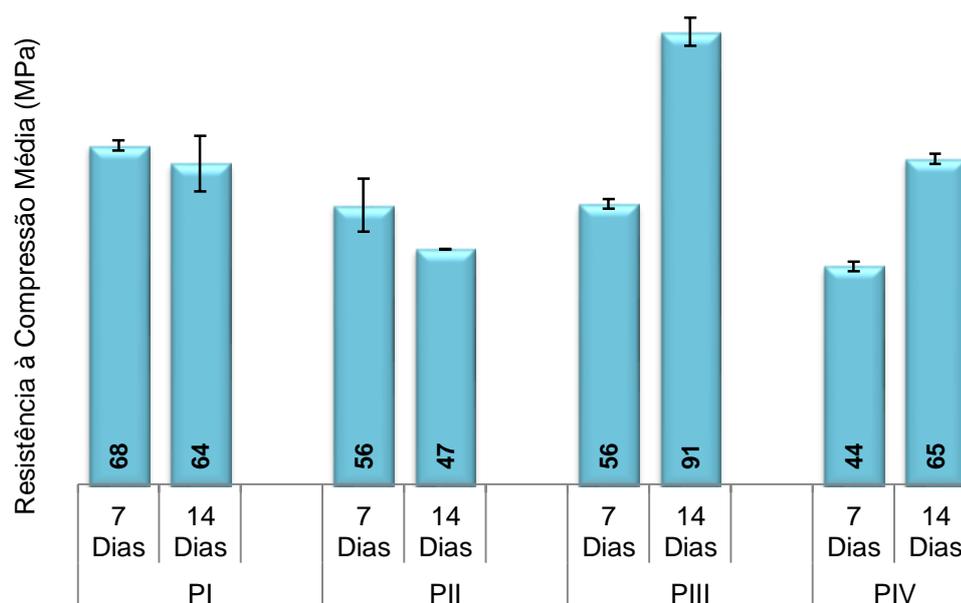


Figura 6.11 - Resistência à compressão média das amostras de pasta de cimento com regime de cura aos 7 dias e 14 dias

6.3. Concreto de Pós Reativos

6.3.1. Dosagem Utilizada

A dosagem final do fator água/cimento utilizado na produção do RPC consta na Tabela 6.7 e foi baseada na dosagem por consistência descrita no Item 5.3. Na Tabela 6.7 são especificados os materiais utilizados para a produção das amostras de RPC (CI, CII, CIII e CIV) e suas respectivas dosagens.

A dosagem inicial de água estipulada para os traços de RPC com SA, S1 e S2, colocada na Tabela 5.7 do Item 5.3, foi de 35%. No entanto, no ato da produção do RPC, a dosagem de água ultrapassou os 35% em todos os traços produzidos conforme se vê na Tabela 6.7. Se compararmos com as amostras de pasta de cimento produzidas, a razão de água aumentou nas amostras de RPC principalmente por haver mais materiais na composição deste concreto, como a areia e o pó de quartzo, e ainda, em decorrência dos fatores citados no Item 6.2.1, os quais faz referência à morfologia e aglomerados das partículas de sílica. Além disso, assim como nas pastas de cimento, o aumento da razão de água

pode ser atribuído também a não eficiência de empacotamento nos traços de RPC produzidos. Essa ineficiência inclusive é mais visível nos traços de RPC do que nos traços de pasta de cimento pelo fato de termos no RPC matérias primas ainda mais grosseiras.

Tabela 6.7 - Materiais utilizados nos lotes de amostras de RPC e suas respectivas dosagem em percentual de peso sobre a massa de cimento usado

Materiais	CI	CII	CIII	CIV
Cimento CPV-ARI	1	1	1	1
Sílica Ativa (SA)	25%	—	—	—
Sílica Sol-Gel 1/4/4/0 (S1)	—	25%	—	—
Sílica Sol-Gel 1/4/4/0,001 (S2)	—	—	25%	—
Areia	110%	110%	110%	110%
Pó de Quartzo	30%	30%	30%	30%
Superplastificante	3%	3%	3%	3%
Água	40%	57%	40%	36%

Comparando a Tabela 6.7 com a Tabela 6.5, teoricamente o RPC com sílica SA precisaria de uma razão de água maior do que o RPC com sílica S2 para atingir uma trabalhabilidade ideal. No entanto, a razão de água foi a mesma para SA e S2 porque SA pareceu conseguir um efeito de empacotamento melhor junto aos outros materiais (pós) presentes no RPC se comparado a S2, o que não ocorreu com SA nas amostras de pasta de cimento. Ao se ter um empacotamento mais eficiente, a mistura necessitará de uma menor razão de água para atingir a trabalhabilidade adequada, como de fato ocorreu com as amostras de RPC com SA.

Notamos na Tabela 6.7 que o RPC feito com a sílica S1 foi o que necessitou de uma razão de água maior para atingir a trabalhabilidade necessária à moldagem dos corpos de prova, assim como ocorreu na pasta de cimento feita com S1. Para o RPC produzido com a sílica S1, a razão de água necessária foi ainda maior que na pasta de cimento produzida com sílica S1, porque além de ter mais materiais na mistura de RPC, S1 é uma sílica mais porosa e que apresentou ter aglomerados grandes, os quais parecem prejudicar o empacotamento dessa sílica

com os outros materiais (pós) presentes no RPC. Ambas as sílicas sol-gel, S1 e S2, parecem não empacotar muito bem junto aos outros materiais (pós) presentes no RPC, por isso o RPC com S2 também demandou uma razão de água maior do que o esperado.

6.3.2. Estrutura do Concreto de Pós Reativos

As propriedades mecânicas do material estão diretamente relacionadas à densidade e porosidade deste. O gráfico apresentado na Figura 6.12 fornece a densidade volumétrica das amostras de RPC produzidas, CI, CII, CIII e CIV, em função do tempo de cura realizado. As medidas de densidade volumétrica foram calculadas a partir das medidas de massa, diâmetro e altura de cada corpo de prova dos lotes de amostras CI, CII, CIII e CIV.

A amostra de RPC CI, produzida com SA, foi a amostra de RPC com sílica que teve o melhor empacotamento como dito anteriormente no Item 6.3.1. Tal fato é atribuído ao baixo fator água/cimento que essa amostra de RPC necessitou, acarretando em menos espaços vazios no material produzido. Conseqüentemente CI demonstrou maior densidade entre as amostras com sílica, conforme visto no gráfico da Figura 6.12. Esse resultado contraria o resultado obtido por Ozyldirim e Zegetosky (2010), visto no Item 4.4.2, onde os autores verificaram que a microestrutura do concreto convencional produzido com nanossílica foi mais densa do que a dos outros concretos estudados, incluindo o concreto com microssílica (sílica ativa). Vale ressaltar que os autores não trabalharam com RPC e sim com concreto convencional. Todavia, o resultado de densidade de CI (onde se usou de nanossílica sol-gel), nesta pesquisa, não correlaciona com o exposto por Singh *et. al* (2013) no Item 4.4.2, onde os autores citam que a nanossílica ocasiona um material mais denso se comparado ao material com microssílica (sílica ativa).

A amostra de RPC CII, produzida com sílica S1 e a qual também demandou uma razão de água maior em virtude de um empacotamento muito pouco eficiente, com muitos espaços vazios, demonstrou ser a menos densa. Esse resultado

correlaciona com o exposto por Folgueras (2016) no Item 6.1.2, onde a autora coloca que, quanto maior o tamanho de partículas aglomeradas e quanto mais a morfologia dessas partículas se afastar da esferoidicidade, menor será a densidade de empacotamento. Essas características citadas foram exatamente as características observadas na sílica sol-gel S1, nas imagens de MEV do item 6.1.2.

A amostra de RPC CIII, produzida com a sílica S2 e a qual necessitou de uma razão de água igual a razão de água do lote de amostras CI, apresentou densidade menor do que CI. Esse efeito entre CIII e CI, pode ser atribuído ao fato das reações pozolânicas continuarem a acontecer de maneira mais intensa em CIII se comparado a CI, conforme observado pelo aumento intensificado da densidade ao longo da cura na Figura 6.12, ou ainda, devido ao fato de uma diferença de composição entre o uso de sílica ativa (SA) e o uso de sílica sol-gel (S1 e S2). Neste caso, devido às diferenças de reações ocorridas nessas amostras, CI e CIII, se faz necessário uma análise mais aprofundada, com o auxílio de difração de raios X, por exemplo, para se chegar a um diagnóstico mais preciso. No entanto, na difração de raios X do RPC, os picos de quartzo, decorrente da areia e do pó de quartzo, e os quais são muito intensos, tendem a sobrepor outros picos, omitindo informações necessárias à análise proposta.

A amostra de RPC CIV, feita sem sílica, como visto na Figura 6.12, foi a amostra de RPC que apresentou maior densidade devido a menor razão de água requerida. Todavia se faz difícil a comparação da amostra CIV com as outras amostras de RPC produzidas, CI, CII e CIII, pois a composição química de CIV é diferente das demais por não ter adição pozolânica.

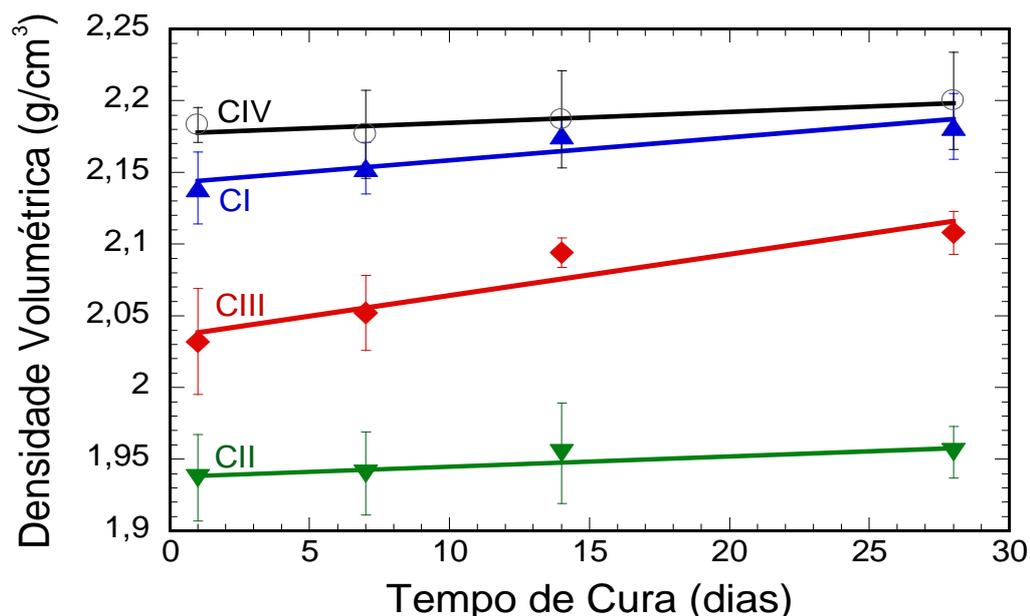


Figura 6.12 - Densidade volumétrica das amostras de RPC produzidas, CI, CII, CIII e CIV, em função do tempo de cura realizado

Os resultados de densidade e de porosidade das amostras de RPC estudadas neste trabalho, após 28 dias de cura, medidas pelo princípio de Arquimedes e pelas dimensões geométricas do peso das amostras, são apresentados na Tabela 6.8 e mostram que a amostra CII é a mais porosa, concordando com sua menor densidade, conforme visto anteriormente no gráfico da Figura 6.12.

Tabela 6.8 - Porosidade e densidade das amostras de RPC, após 28 dias de cura, medidas pelo princípio de Arquimedes e pelas dimensões geométricas do peso das amostras

Amostras secadas a temperatura ambiente			
Amostra	Densidade Volumétrica (g/cm³)	Porosidade Total (%vol.)	Porosidade Aberta (%vol.)
CI	2,18 ± 0,02	14,14 ± 0,13	1,35 ± 0,16
CII	1,95 ± 0,02	23,83 ± 0,30	2,19 ± 0,17
CIII	2,11 ± 0,02	17,48 ± 0,18	1,48 ± 0,11
CIV	2,20 ± 0,03	15,88 ± 0,29	1,88 ± 0,30

Considerando que CIV possui uma química distinta de CI, CII e CIII, em virtude dessa amostra não ter em sua composição sílica e, portanto não ter reação pozolânica, provavelmente deveria ter sido usado um valor diferente de massa

específica teórica para a amostra CIV (parâmetro que interfere no cálculo da porosidade), e assim efetuar o cálculo da densidade teórica de forma a avaliar a porosidade total dessa amostra de maneira mais coerente. O cálculo da porosidade foi feito a partir de uma densidade teórica aproximada para todas as amostras, provocando um desvio alto nos resultados da porosidade de CIV, dificultando a comparação desse lote de amostra com os demais.

De acordo com Neville (1997), a estrutura do material muda principalmente em função do aumento da razão de água e, conseqüentemente tal fato influencia nas propriedades mecânicas do material. As sílicas SA, S1 e S2, por serem distintas uma das outras, fizeram com que a razão de água necessária à trabalhabilidade do material fosse alterada no momento da confecção das amostras de RPC. Tal fato exerceu influência sobre as amostras produzidas, especialmente no que diz respeito à porosidade. A porosidade por sua vez, exerceu influência nas propriedades mecânicas do material que, conseqüentemente influenciou na resistência à compressão das amostras de RPC produzidas, como visto no Item 6.3.3 a seguir.

6.3.3. Resistência à Compressão

Os resultados do ensaio de resistência à compressão realizado nas amostras de RPC, CI, CII, CIII e CIV, com regime de cura de 1, 7, 14 e 28 dias, são apresentados no gráfico da Figura 6.13. No ato da realização do ensaio de resistência à compressão do lote de amostras CIII, aos 14 dias, a prensa hidráulica apresentou problemas e, os resultados de resistência à compressão dessas amostras aos 14 dias foram excluídos por serem considerados espúrios.

Todas as amostras de RPC onde se usou sílica apresentaram um aumento significativo nos valores de resistência à compressão ao longo do tempo. Tal fato é representativo de reações pozolânicas e de reações de hidratação ocorrendo ao longo do tempo. Esse efeito não ocorre de forma significativa no lote de amostras CIV. Apesar das reações de hidratação estarem ocorrendo nas amostras CIV, pelo fato de não termos presença de pozolana, há menos reações acontecendo e,

uma saturação mais rápida aos 14 dias ocorre, não havendo mais evolução significativa da resistência à compressão após esse período. Tal fato evidencia, mesmo que de forma indireta, a característica pozolânica das sílicas sol-gel, S1 e S2, sintetizadas e utilizadas neste trabalho.

A resistência à compressão das amostras de CI, produzidas com SA, apresentou os maiores valores a 1, 7, 14 e 28 dias, dentre todas as amostras. Tal resultado é atribuído às questões comentadas nos itens anteriores como o 6.1.2, 6.3.1 e 6.3.2, os quais relacionam porosidade, baixo fator água/cimento e empacotamento.

CII apresentou os valores de resistência à compressão mais baixos. Tal resultado é atribuído ao fato dessas amostras serem as mais porosas e menos densas entre todas as amostras. Conseqüentemente tem-se nessas amostras de CII mais espaços vazios acarretando em um empacotamento de partículas não tão eficiente, fazendo assim, com que a resistência atinja valores mais baixos. Quando comparamos CII com CIII, verificamos que a sílica sol-gel apresenta ser mais eficiente, no que se refere às propriedades mecânicas de resistência à compressão, quando esta sílica é menos porosa. Não pelo fato de favorecer a reação pozolânica, mas sim pelo fato de que quanto menos porosa, uma menor razão de água será necessária no material, acarretando um melhor empacotamento e, portanto melhores valores de resistência.

O lote de amostras de RPC CIII, que utilizou de sílica sol-gel S2 e cuja estrutura apresentou menos volume específico de poros e, portanto demandou menor quantidade de água para moldar os corpos de prova, demonstrou propriedades mecânicas de resistência à compressão maiores, comparada as resistências à compressão obtidas nas amostras CII e CIV. Os valores de resistência à compressão de CIII demonstraram ser inferiores aos valores de CI devido ao fato das amostras de CIII serem menos densas e mais porosas, comparando com CI.

Desta forma, nas amostras de RPC, a adição de nanossílica de alta área superficial e sintetizadas pelo processo sol-gel, demonstrou ser menos eficiente do que o uso da sílica ativa, no que se refere à resistência à compressão,

correspondendo ao resultado obtido por Dinten (2000) em seu trabalho, citado anteriormente no Item 4.4.2, onde a autora também não observou benefícios na resistência à compressão em concretos com nanossilica.

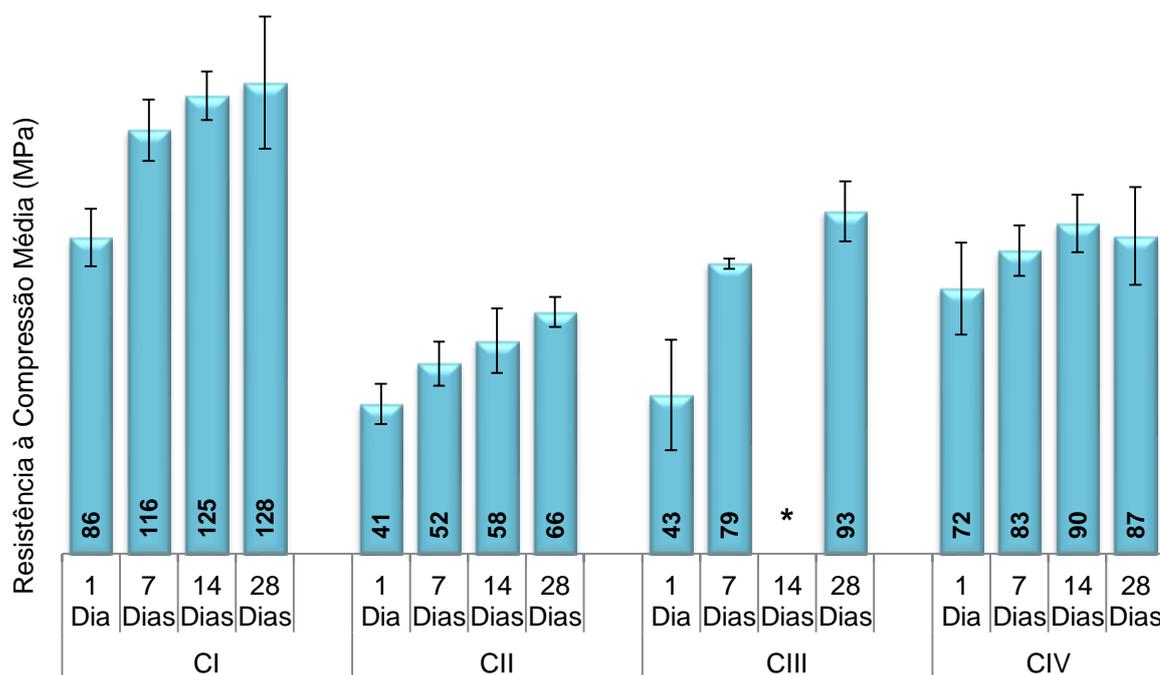


Figura 6.13 - Resistência à compressão média das amostras de RPC com regime de cura aos 1, 7, 14 e 28 dias

* Valores espúrios devido a erro no equipamento de medição

7. CONCLUSÕES

7.1. Considerações Finais

Pós de sílicas, nanoestruturadas, de alta área superficial e sintetizadas pelo processo sol-gel, foram usados com sucesso na produção de amostras de pasta de cimento, fato comprovado pelas resistências à compressão obtidas, que variaram entre ~47 MPa e ~90 MPa aos 14 dias de cura. Nas amostras de pasta de cimento, a adição da nanossílica S2 (1/4/4/0,001), demonstrou ser mais eficiente do que o uso da sílica ativa (SA), no que se refere à resistência à compressão.

Nas amostras de pasta de cimento, a sílica sol-gel S2, nanoestruturada, de alta área superficial, com razão molar 1/4/4/0,001, possibilitou valores de resistências à compressão maiores do que a sílica sol-gel S1, de razão molar 1/4/4/0, do que a sílica ativa (SA) e até mesmo do que a pasta de cimento sem sílica. Supostamente pelo fato desta sílica sol-gel S2 de razão molar 1/4/4/0,001 proporcionar uma sinergia entre uma reação pozolânica notável e uma estrutura mais compacta, devido à possibilidade de se usar teores de água inferiores durante a etapa de moldagem das amostras.

Nas amostras de RPC, o uso de pós de sílicas, S1 (1/4/4/0) e S2 (1/4/4/0,001), nanoestruturadas, de alta área superficial e sintetizadas pelo processo sol-gel, demonstrou ser menos eficiente do que o uso da sílica ativa (SA), no que se refere à resistência à compressão.

Quando comparado com os valores de resistências à compressão obtidos nas amostras de RPC com sílica ativa e sem sílica, a sílica sol-gel não possibilitou valores de resistência à compressão tão expressivos. Nas amostras de RPC os maiores valores de resistências à compressão obtidos referem-se às amostras de RPC com sílica ativa (SA) e, os menores valores obtidos se referem as amostras de RPC com sílica sol-gel S1 de razão molar 1/4/4/0.

Nas amostras de RPC, a sílica sol-gel S2, nanoestruturada, de alta área superficial, com razão molar 1/4/4/0,001, deixou o material menos poroso possibilitando valores de resistências à compressão maiores do que aqueles possibilitados pelo uso da sílica sol-gel S1, de razão molar 1/4/4/0. Em outras palavras, a sílica sol-gel demonstrou ser mais eficiente, no que se refere às propriedades mecânicas de resistência à compressão do material cimentício, quando esta sílica é menos porosa.

A análise das pastas de cimento estudada revelou que, as sílicas sol-gel S1 e S2, nanoestruturadas, de alta área superficial, com razões molares 1/4/4/0,001 e 1/4/4/0, usadas nas pastas de cimento em substituição à sílica ativa neste trabalho, apresentaram efeito pozolânico ao longo do processo de cura dessas pastas, uma vez que foi observado o consumo de hidróxido de cálcio, CH, resíduo da reação de hidratação do cimento.

Os difratogramas mostraram evoluções estruturais semelhantes ao longo do processo de cura nas pastas de cimento estudadas, quando se usou fator água/cimento parecidos. Entretanto, a sílica sol-gel S1, nanoestruturada, de alta área superficial, com razão molar 1/4/4/0, apresentou ter um poder pozolânico superior ao da sílica ativa comercial.

7.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Durante a condução deste trabalho, algumas dificuldades foram enfrentadas, principalmente no que diz respeito a pouca disponibilidade de estudos anteriores que pudessem ser estabelecidos como parâmetros comparativos em relação à sílica sol-gel em materiais cimentícios.

Além disso, em uma única pesquisa, é impossível vencer todas as possibilidades de estudo sobre o comportamento de um material, principalmente quando se trata de um material pouco conhecido.

Muitos trabalhos podem ser desenvolvidos no sentido de aprofundar o conhecimento sobre o assunto tratado. Desta forma, são feitas sugestões para trabalhos futuros:

- Melhorar a qualidade dos pós de sílica sol-gel de forma a evitar poros grandes na estrutura das partículas. Tal procedimento poderia ser feito submetendo a sílica sol-gel em um moinho para dispersar os aglomerados grandes de partículas ou ainda através de uma síntese sol-gel em condições específicas.
- Usar um aditivo dispersante próprio para sílica antes de introduzir as sílicas ativa e sol-gel na mistura cimentícia, permitindo assim uma dispersão mais eficiente dessas sílicas na mistura, ou ainda testar o uso de um superplastificante em pó ao invés de líquido, na mistura cimentícia principalmente no RPC.
- Reduzir a quantidade de sílica utilizada. Esse procedimento deve permitir reduzir o fator água/cimento uma vez que, se o volume de sílica excede o volume de vazios entre os grãos de maior tamanho na mistura cimentícia, pode ocorrer o efeito de afastamento ao invés do efeito *filler*. No efeito de afastamento, as partículas maiores afastam as partículas menores, colaborando para o aumento de vazios e conseqüentemente necessidade de água para preenchê-los. Além disso, apenas pelo fato de reduzir a quantidade de sílica, já se consegue uma redução do fator água/cimento na massa total de material, aumentando assim a densidade da mistura cimentícia e, por sua vez aumentando a resistência.
- Fazer um processo de cura térmica de pelo menos 90 °C nas amostras de RPC com sílica sol-gel, de forma a intensificar a atividade pozolânica do pó de quartzo na tentativa de promover melhores valores de resistência à compressão nessas amostras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

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 12653**: Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8953**: Concreto para fins estruturais - Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência. Rio de Janeiro, 2015.

AITCIN, P. C. Cements of yesterday and today concrete of tomorrow. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 1349-1359, 2000.

ALVES, J. D. **Manual de Tecnologia do Concreto**. São Paulo: Nobel, 1978.

ASHBY, M., FERREIRA, P., SCHODEK, D. **Nanomaterials, nanotechnologies and design: An introduction for engineers and architects**. Boston: Elsevier, 2009. 715 p.

AWANO, C. M. **Preparação e caracterização de sílicas mesoporosas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro: 2012. 82 p.

BACHE, H. H. The new strong cements: Their use in structures. **Physics in Technology**. v. 19, n. 2, p. 43-50, 1988.

BALAGURU, P., CHONG, K. Nanotechnology and concrete: Research opportunities. In: **Nanotechnology of concrete: Recent developments and future perspectives**. Detroit, MI: American Concrete Institute, 2008. 164 p.

BATTAGIN, A. F., BATTAGIN, I. L. S. O Cimento Portland no Brasil. In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2010. 1 v. cap. 24. 862 p.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1994. 1 v. 435 p.

BEHLOUL, M. Définition d'une loi de comportement du BPR. In: **Annales de L'Institut Technique du Batiment et des Travaux Publics - ITBTP**. Anais... Paris, n. 532, p. 122-127, 1995.

BENTUR, A., COHEN, M. D. Effect of condensed silica fume on the microstructure of the interfacial zone in Portland cement mortars. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 70, n. 10, p. 738-743, 1987.

BENTZ, D. P., JENSEN, O. M., COATS, A. M., GLASSER, F. P. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes. **Cement and Concrete Research**. v. 30, n. 6, p. 953-962, 2000.

BERGNA, H. E., ROBERTS, W. O. **Colloidal silica: Fundamentals and applications**. New York: CRC Press, Taylor & Francis, 2006. 912 p.

BJÖRNSTRÖM, J., MARTINELLI, A., MATIC, A., BÖRJESSON, L., PANAS, I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. **Chemical Physics Letters**. v. 392, n.1, p. 242-248, 2004.

BONNEAU, O., LACHEMI, M., DALLAIRE, E., DUGAT, J., AITCIN, P. C. Mechanical properties and durability of two industrial reactive powder concrete. **ACI Materials Journal**. v. 94, n. 4, p. 286-290, Jul/1997.

BONNEAU, O., VERNET, C, MORANVILLE, M., AITCIN, P. C. Characterization of the granular packing and percolation threshold of reactive powder concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 30, n.12, p. 1861-1867, 2000.

BOUNY, V. B. Texture and moisture properties of ordinary and high-performance cementitious materials. **International RILEM conference on Concrete: from Material to Structure**. p. 144-165, 1996.

BULLARD, J. W., JENNINGS, H. M., LIVINGSTON, R. A., NONAT, A., SCHERER G. W., SCHWEITZER J. S., SCRIVENER, K. L., THOMAS, J. J. Mechanisms of Cement Hydration. **Cement and Concrete Research**. v. 41, n.12, p. 1208-1223, 2011.

BRAGA, A. N. S., DUARTE-NETO, J. F., MENEZES, R. R., LIRA, H. L., NEVES, G. A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 9, n. 2, p. 60-73, 2014.

BRINKER, C. J., SCHERER, G. W., **Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.

BRUNAUER, S., DEMING, L. S, DEMING, E. W., TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**. v. 62, n. 7, p. 1723-1732, Jul/1940.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 620 p.

CAO, G., WANG, Y. **Nanostructures & Nanomaterials - Synthesis, Properties & Applications**. 2. ed. USA: World Scientific, 2011. 581 p.

CARVALHO, A. G., **Energia de ativação dos concretos: Experimentação e moldagem**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: 2002. 134 p.

CASCUDO, O., CARASEK, H., HASPARYK, N. P. Microestrutura dos materiais cerâmicos. In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2010. 1 v. cap. 11. 862 p.

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. p. 389-416.

CHAVES, M. R. M. C. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos.** Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: 2008. 118 p.

CHEN, J., KOU, S., POON, C. Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites. **Cement and Concrete Composites.** v. 34, p. 642-649, 2012.

CHEYREZY, M., MARET, V., FROUIN, L. Microstructural analysis of RCP (Reactive Powder Concrete). **Cement and Concrete Research.** v. 25, n. 7, p. 1491-1500, 1995.

CHOO LAEI, M., RASHIDI, A. M., ARDJMAND, M., YADEGARI, A., SOLTANIAN, H. The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement. **Materials Science and Engineering.** v. 538, p. 288-294, 2012.

CONSTRUTORA PREMOLD LTDA. **Desenvolvimento de estrutura com grande durabilidade a base de concreto de pós reativos (CPR).** In: Prêmio CBIC de inovação e sustentabilidade - 20ª Edição. Performance Instituto Tecnológico em Desempenho e Construção Civil (ITT) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2015.

COPPOLA, L., TROLI, R., BORSOI, A., ZAFFARONI, P., COLLEPARDI, M. Influence of superplasticizer type on the compressive strength of reactive powder mortars. In: **Chemical Admixtures.** Rome - Italy: Fifth CANMETIACI SP-173-27, 1997. p. 537-557.

COUTINHO, A. S. **Fabrico e Propriedades do Betão.** Laboratório Nacional de Engenharia Civil, v. 1, Lisboa, 1997.

CRANDALL, R. S., FAUGHNAN, B. W. Dynamics of collaboration of amorphous electrochromic films of WO₃ at low voltages. **Applied Physics Letters.** v. 28, n. 2, p. 95-97, 1976.

DAL MOLIN, D. C. C. **Contribuição ao estudo do módulo de deformação de concretos de alta resistência com e sem adições de microssílica.** Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo: 1995.

DAL MOLIN, D. C. C. Técnicas experimentais para estudo da microestrutura. In: ISAIA, Geraldo C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2010. 1 v. cap. 14. 862 p.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ensino, pesquisa e realizações**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. 1 v. cap. 12.

DE LARRARD, F. Concrete mixture proportioning: A scientific approach. **Modern Concrete Technology Series**. London, v. 9, 1999.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. **Minerais Constituintes das Rochas: Uma Introdução**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1992. 558 p.

DIAMOND, S., SAHU, S., THAULOW, N. Reaction products of densified silica fume agglomerates in concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 34, p. 1625-1632, 2004.

DINTEN, C. A. M. **Contribuição da adição de sílicas nas propriedades do concreto**. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas: 2000. 133 p.

DISLICH, H. New routes to multicomponent oxide glasses. **Angewandte Chemie International Edition English**. v. 10, n. 6, p. 363, 1971.

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. ch. 13. 518 p.

DUGAT, J., ROUX, N., BERNIER, G. Étude expérimentale de la déformation sous contrainte et du comportement à la rupture du béton de poudres réactives. In: **Annales de L'institut Technique du Batiment et des Travaux Publics - ITBTP**. Paris, n. 532, p. 112-121, 1995.

DUGAT, J., ROUX, N., BERNIER, G. Mechanical properties of reactive powder concretes. In: **Materials and Structures**. v. 29, n. 4, p. 233-240, May/1996.

DUNSTER, A. Silica fume in concrete. **Building Research Establishment**. Information paper IP 5/9. p. 12, Aug/2009.

EBELMEN, J. J. Préparation artificielle de silice diaphane. **Journal de Pharmacie**. VIII, Paris, p. 468-469, 1845.

FARIAS, R. F. Síntese e reatividade de sílica lamelar. **Química Nova**. v. 23, n. 1, p. 88-93, Fev/2000.

FEYLESSOUFI, A., CRESPIAN, M., DION, P., BERGAYA, F., VAN DAMME, H., RICHARD, P. Controlled rate thermal treatment of reactive powder concretes. **Advanced Cement Based Materials**. v. 6, p. 21-27, Jun/1997.

FLÖRKE, O. W., KÖHLER-HERBERTZ, B., LANGER, K., TÖNGES, I. Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: Agates. **Contributions to Mineralogy and Petrology**. v. 80, n. 4, p. 324-333, 1982.

FLÖRKE, O. W., MARTIN, B. Silica modifications and products. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993. v. A23, p. 584-598.

FOLGUERAS, M. V. **Materiais Particulados - Conceitos Gerais**. UDESC: Universidade do Estado de Santa Catarina, Santa Catarina, 2016. 43 p. Curso apostilado.

FORMAGINI, S. **Dosagem científica e caracterização mecânica de concretos de altíssimo desempenho**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: 2005. 259 p.

FORMAGINI, S., TOLEDO-FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R. Mix design and mechanical characterization of an ultra high performance fiber reinforced cement composites (UHPRCC). In **International Workshop on High Performance Fiber Reinforced Cementitious Composites in Structural Applications**. Honolulu, USA, 2005.

GARCIA, D. C. S. **Análise da microestrutura de pasta de cimento Portland com tratamento Térmico por Meio de Segmentação de Imagem e Ensaio de Ultra-Microdureza**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte: 2015. 99 p.

GEFFCKEN, W., BERGER, E. **Anti-reflective coating**. German Patent 736411 - Jenaer Glasswerk Schott. v. 736, p. 411, 1939.

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**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2010. 2 v. cap. 53. 850 p.

GONZALEZ, M., SAFIUDDIN, M., CAO, J., TIGHE, S. Sound absorption and friction responses of nano-concrete for rigid pavements. In: **Proceedings of TRB 2013 Annual Meeting**. Washington, DC: Transportation Research Board, 2013.

HE, X., SHI, X. Chloride permeability and microstructure of Portland cement mortars incorporating nanomaterials. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**. n. 2070, p. 13-21, 2008.

HELENE, P., TUTIKIAN, B. F. Dosagem dos concretos de cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. 1 v. cap. 12. 1968 p.

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.

HO, S. T., HUTMACHER, D. W. A comparison of micro CT with other techniques used in the characterization of scaffolds. **Biomaterials**. v. 27, p. 1362-1376, 2006.

HOFFMANN, F., CORNELIUS, M., MORELL, J., FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 45, p. 3216-3251, 2006.

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

HUANG, W. L., CUI, S. H., LIANG, K. M., GU, S. R., YUAN, Z. F. Influence of drying procedure on the mesoporosity and surface fractal dimensions of silica xerogels prepared with different agitation methods. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 246, n.1, p. 129-134, Fev/2002.

ILER, R. K. **The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry**. New York: John Wiley and Sons, Jun/1979. p. 896.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: Um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura.** Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo: 1995. 280 p.

KAHN, H. **Difração de raios X.** São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2000. 17 p. Curso apostilado.

KAKIHANA, M. Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology.** v. 6, p. 7-55, 1996.

KENDALL, K. **Molecular adhesion and its applications: The sticky universe.** New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001. 429 p.

KHANZADI, M., TADAYON, M., SEPEHRI, H., SEPEHRI, M. Influence of nano-silica particles on mechanical properties and permeability of concrete. In: **International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies.** Ancona, Itália. Anais... Coventry, UK: Coventry University, 2010.

KHAYAT, K. H., AICTIN, P. C. Silica fume in concrete - An overview. In: **International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozolans in Concrete, 4.** Istanbul, Turkey: American Concrete Institute, 1993. v. 2, p. 835-872 (ACI Special Publication, 132).

KLEIN, L. C. **Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes.** Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1988.

KLEMM, W. A. Cementitious materials: Historical notes. In: SKALNY, J., MINDESS, S. **Materials Science of Concrete I.** Westerville: The American Ceramic Society, 1989. p. 1-26.

LAND, G., STEPHAN, D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. **Journal of Materials Science.** v. 47, n. 2, p. 1011-1017, 2012.

LIMA, R. M. F., LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Revista Escola de Minas.** Ouro Preto, v. 54, n. 2, Jun/2001.

MACKENZIE, J. D., ULRICH, D. R. Sol-gel optics, present status and future trends. **Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering**. v. 1328, p. 2-13, 1990.

MALE, P. Properties of microsilica concrete. **Concrete**. London, v. 23, n. 8, p. 31-34, Set/1989.

MALHOTRA, V. M., CARETTE, G. G. Silica fume concrete - Properties, applications and limitations. **Concrete International**. v. 5, p. 40-46, 1983.

MALHOTRA, V. M., CARETTE, G. G., SIVASUNDARAM, V. Role of silica fume in concrete: A review. **Advances in Concrete Technology**. 2. ed. Canada, Ottawa: CANMET, 1994. p. 915-990.

MALHOTRA, V. M., MEHTA, P. K. Pozzolanic and cementitious materials. **Advanced Concrete Technology Program**. Canada, Ottawa: CANMET, 1996. 191 p.

MASSAZZA, F., COSTA, U. Aspects of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cements. **Il Cemento**. n. 76, p. 3-18, 1979.

MEHTA, P. K. Condensed silica fume. In: **Cement Replacement Materials**. Concrete Technology and Design, v. 3. London: Surrey University Press, 1986. ch. 5, p. 135-170.

MEHTA, P. K. Pozzolanic and cementitious by products in concrete. Another Look. In: **International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozolans in Concrete, 3**. Trondheim, Norway: American Concrete Institute, 1989. v. 1, p. 1-44 (ACI Special Publication, 114).

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

NEVILLE, A. M. **Properties of Concrete**. 4. ed. London: Longman, 1995. 844 p.

OZYLDIRIM, C., ZEGETOSKY, C. **Laboratory Investigation of Nanomaterials to Improve the Permeability and Strength of Concrete**. Virginia, EUA: Virginia Transportation Research Council, 2010. 21 p.

PISTILLI, M. F., WINTERSTEEN, R., CECHNER, R. The Uniformity and Influence of Silica Fume Source on the Properties of Portland Cement Concrete. **Cement, Concrete and Agregates**. Philadelphia, n. 2, v. 6, p. 120-124, Jan/1984.

POTAPOV, V., TUMANOV, A., ZAKURAZHNOV, M., CERDAN, A., KASHUTIN, A., SHALAEV, K. Enhancement of concrete durability by introducing SiO² nanoparticles. **Glass Physics and Chemistry**. v. 39, n. 4, p. 425-430.

POWERS, T. C., BROWNYARD, T. L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. **Journal Proceedings**. n. 43, p. 101, 249, 469, 549, 669, 845, 993, 1947.

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

QUERCIA, G., SPIESZ, P., HÜSKEN, G., BROUWERS, H. J. H. SCC Modification by use of amorphous nano-silica. **Cement and Concrete Composites**. v. 45, p. 69-81, Jan/2014.

RAMAN, K., ANDERSON, M. T., BRINKER, C. J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. **Chemistry of Materials**. v. 8, p. 1682-1701, 1996.

REUTER, H. Sol-gel processing. **Angewandte Chemie International Edition**. v.28, n. 10, p. 1437-1438, 1989.

RIBEIRO, C. C., PINTO, J. D. S., STARLING, T. **Materiais de Construção Civil**. 3. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2011. 112 p.

RICHARD, P. Reactive powder concrete: A new ultra-high-strength cementitious material. In: **International Symposium of High Strength/High Performance Concrete**. France, Paris: 1996. n. 4, p.1343-1349.

RICHARD, P., CHEYREZY, M. Reactive powder concrete with high ductility and 200-800MPa compressive strength. Concrete technology past, present, and future. In: **V. Mohan Malhotra Symposium, ACI Spring Convention**. SP 144-24, 1994. p. 507-508.

RICHARD, P., CHEYREZY, M. Composition of reactive powder concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 25, n. 7, p. 1501-1511, 1995a.

RICHARD, P., CHEYREZY, M. Les bétons de poudres réactives. In: **Annales de L'Institut Technique du Batiment et des Travaux Publics - ITBTP**. Paris: 1995b. n. 532, p. 85-102.

ROCHA, M. A. **Síntese e propriedades de nanomateriais baseados em hidróxido de níquel obtidos pelo método sol-gel**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo: 2009.

RODRIGUEZ, J. A., García, M. F. Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials. John Wiley and Sons, 2007. Book review: **Advanced Materials**. v. 20, n. 1, p. 208, 2008.

ROSSETTO, H. L. **Contribuição para a ciência e engenharia dos materiais cimentícios: processamento, durabilidade e resistência mecânica**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos: 2007.

SAKKA, S. Sol-gel technology as reflected in journal of sol-gel science and technology. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 26, p. 29-33, 2003.

SAKKA, S. **Handbook of sol-gel science and technology: Processing, characterization and applications**. Hirakata, Osaka, Japan: Kluwer Academic Publishers, 2004. 1 v. 666 p.

SALES, F. A. **Estudo da atividade pozolânica de micropartículas de vidro soda-cal, incolor e âmbar, e sua influência no desempenho de composto de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte: 2014.

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

SANTOS, S. **Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: 2006. 267 p.

SCANDIUZZI, L., ANDRIOLLO, F. R. **Concreto e seus materiais: Propriedades e ensaios**. São Paulo: PINI, 1986. 553 p.

SEARS, F. W., ZEMANSKY, M. W. **Física: Mecânica-Hidrodinâmica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978. v. 2.

SILVA, M. G. Cimento Portland com adições minerais. In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2010. 1 v. cap. 25. 862 p.

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

SOARES, M. M. N. S. **Determinação da atividade pozolânica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar comparada a sílica amorfa e cristalina**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte: 2015. 98 p.

SOBOLEV, K., GUTIÉRREZ, M. F. How nanotechnology can change the concrete world: Part 2. **American Ceramic Society Bulletin**. v. 84, n. 11, p. 16-19, 2005.

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

TOUTANJI, H., DELATTE, N., AGGOUN, S., DUVAL, R., DANSON, A. Effect of supplementary cementitious materials on the compressive strength and durability of short-term cured concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 34, n. 2, p. 311-319, 2004.

ULAGAPPAN, N., NEERAJ, BATTARAM V. N., RAJU, C. N. R., RAO, C. N. R. Preparation of lamellar and hexagonal forms of mesoporous silica and zirconia by the neutral amine route: lamellar-hexagonal transformation in the solid state. **Chemical Communications**. n.19, p. 2243 -2244, 1996.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. 4. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1984. 567 p.

VANDERLEI, R. D., GIONGO, J. S. **Análise experimental do concreto de pós reativos: dosagem e propriedades mecânicas**. Tese (Doutorado) –

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Cadernos de Engenharia de Estruturas, São Carlos: 2006. v. 8, n. 33, p. 115-148.

VASCONCELOS, W. L., HENCH, L. L. Mechanical properties evolution during sintering of optical sol-gel silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 121, n. 1, p. 132-135, 1990.

VERNET, C. P. Ultra durable concretes: Structure at the micro and nanoscale. **Material Research Society Bulletin**. p. 324-327, Mai/2004.

VIJAYARETHINAM, N. Silica fume applications. **World Cement**. v. 40, p. 97-100, Jan/2009.

WILD, S., SABIR, B. B., KHATIB, J. M. Factors influencing strength development of concrete containing silica fume. **Cement and Concrete Research**. v. 25, n. 7, p. 1567-1580, 1995.

YANG, B., EDLER, K., GUO, C., LIU, H. Assembly of nonionic–anionic co-surfactants to template mesoporous silica vesicles with hierarchical structures. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 131, n. 1-3, p. 21-27, Jun/2010.

YING, J. Y. Preface to the special issue: Sol–gel derived materials. **Chemistry of Materials**. v. 9, n. 11, p. 2247-2248, Nov/1997.

YOLDAS, B. E. Effect of variations in polymerized oxides on sintering and crystalline transformations. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 65, p. 387-393, 1982.

ZANNI, H., CHEYREZY, M., MARET, V., PHILIPPOT, S., NIETO, P. Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RPC) using ^{29}Si NMR. **Cement and Concrete Research**. v. 26, n. 1, p. 93-100, 1996.