

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

**"ESTUDO DA REOLOGIA E DA MICROESTRUTURA
DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND
COM ADIÇÃO DE NANOSÍLICA ESTABILIZADA"**

Autora: Suéllen Mota Marques Costa
Orientadora: Profa. Dra. Adriana Guerra Gumieri

Belo Horizonte
Junho / 2017

Suellen Mota Marques Costa

**"ESTUDO DA REOLOGIA E DA MICROESTRUTURA
DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND
COM ADIÇÃO DE NANOSÍLICA ESTABILIZADA"**

Dissertação apresentada à 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.

Orientadora: Profa.Dra.Adriana Guerra Gumieri

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2017

C837e

Costa, Suéllen Mota Marques.

Estudo da reologia e da microestrutura de pastas de cimento Portland com adição de nanosílica estabilizada [manuscrito] / Suéllen Mota Marques Costa. – 2017.

xxi, 177 f., enc.: il.

Orientador: Adriana Guerra Gumieri.

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

Anexos: f.167-177.

Inclui bibliografia.

1. Construção civil - Teses. 2. Cimento Portland - Teses.
3. Microestrutura - Teses. 4. Reologia - Teses. I. Gumieri, Adriana Guerra.
II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
III. Título.

CDU: 691(043)

SUÉLLEN MOTA MARQUES COSTA

"ESTUDO DA REOLOGIA E DA MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE NANOSÍLICA ESTABILIZADA"

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, 27 de junho de 2017

BANCA EXAMINADORA



Profa. Adriana Guerra Gumieri

Orientadora - UFMG



Profa. Andréia Bicalho Henriques

UFMG



Profa. Elionai Cassiana de Lima Gomes

UFMG



Prof. José Marcio Fonseca Calixto

UFMG

“Serras que se vão saindo, para destapar outras serras.
Tem de todas as coisas. Vivendo, se aprende;
mas o que se aprende, mais, é só a fazer
outras maiores perguntas.”

João Guimarães Rosa

AGRADECIMENTOS

Um dos principais legados pessoais desta experiência foi a consolidação do conceito de que a pesquisa científica é uma construção coletiva. Mais do que agradecer pela ajuda de algumas pessoas, dedico esta parte da dissertação a declarar minha gratidão aos assim chamados coautores, que com atitudes, muitas vezes simples, laboraram comigo para a produção desta pesquisa.

Em primeiro lugar, sou grata a minha orientadora, Profa. Adriana Guerra Gumieri, pela confiança, suporte e paciência. Agradeço também à Profa. Maria Teresa Paulino Aguilár, pelo estímulo ao pensamento inovador. Reconheço as variadas contribuições de toda equipe do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção sejam estas de cunho teórico, prático ou administrativo.

Alegro-me pela parceria com os Profs. Andréia Bicalho Henriques, José Márcio Fonseca Calixto, Manuel Houmard, Roberto Braga Figueiredo, Vicente Tadeu Lopes Bueno, José Dias de Souza Filho, Maria Helena Araujo, Jarbas Magalhães Resende que cooperaram para a realização dos ensaios desta pesquisa.

Agradeço em especial à Profa. Heloíse de Oliveira Pastore, do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UNICAMP, que gentilmente colaborou com o ensaio de Ressonância Magnética Nuclear, sem sequer conhecer-me pessoalmente. Gratidão também ao Prof. Cláudio Francisco Tormena, que facilitou o contato com esta generosa professora.

Comemoro também as contribuições de todos os colegas do mestrado e dos bolsistas do Laboratório de Metais e do Laboratório de Síntese de Materiais e Ensaios Químicos (LASMEQ). Gratidão também aos técnicos Samuel Barbosa Lima do Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Ilda de Sousa Batistado Departamento de Engenharia de Metalúrgica, Ricardo Antônio Barbosa e Éderson Rafael Correa do Laboratório de Concreto do

Departamento de Engenharia de Materiais e Construção e Dra. Ivana Silva Lula do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFMG. Agradeço também à mestrande Paloma de Assis Soarese aodoutorando Tarcizo da Cruz Costa de Souza pelo apoio nos testes realizados no Centro de Tecnologia em Nanomateriais.

Com suas mentalidades colaborativas, essas pessoas contribuíram para que os resultados dessa dissertação transcendessem minhas habilidades pessoais. Portanto, este trabalho incorpora os conhecimentos e habilidades deles, transmitidos generosamente para mim.

Alegro-me igualmente pela colaboração da equipe do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais por prover equipamentos e suporte técnico para os experimentos envolvendo microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço também às empresas Tecnosil/Silicon pelo fornecimento da sílica ativa e do aditivo com nanosílica estabilizada, e também pelo apoio técnico durante a realização desta pesquisa. Comemoro igualmente a parceria com a Companhia Nacional de Cimento pelo fornecimento do cimento Portland.

Teço também agradecimentos à FAPEMIG, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de mestrado.

Felicitto-me pelos livros e artigos que li e pelo trabalho de seus autores e editores. Por meio deles, pude ver além dos meus precedentes horizontes.

Agradeço, por fim, aos leitores desta dissertação, que com sua paciência e perseverança, contribuirão para que as palavras aqui expostas perdurem e transformem-se.

RESUMO

Esta dissertação dedica-se ao estudo da reologia e da microestrutura de pastas de cimento Portland com adição de nanosílica estabilizada. O objetivo é investigar a influência da adição de nanosílica estabilizada na microestrutura de pastas de cimento Portland no estado endurecido, bem como a interferência dessa pozolana nas propriedades da pasta no estado fresco. Para estudo da reologia, avaliaram-se parâmetros reológicos por meio de reometria. A seu turno, para avaliação da microestrutura das pastas no estado endurecido empregaram-se as técnicas da ressonância magnética nuclear no estado sólido (^{29}Si NMR CP MAS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). O estudo revelou que a adição de nanosílica estabilizada contribui para a redução dos parâmetros reológicos e consequente aumento da fluidez da pasta. No tocante à microestrutura, os efeitos foram mais significativos quando a nanosílica estabilizada foi empregada em conjunto com sílica ativa. Nesse caso, notou-se um efeito sinérgico entre as duas pozolanas, resultando em maior organização da microestrutura, bem como em cadeias mais longas de silicato de cálcio hidratado.

ABSTRACT

This work concerns the study of rheology and microstructure of Portland cement pastes with stabilized nanosilica. The goal was to investigate the influence of stabilized nanosilica on microstructure of hard Portland cement pastes, as well as interferences in fresh cement paste. For the rheology study, rheological parameters were evaluated by rheometry. In turn, the solid state nuclear magnetic resonance (^{29}Si NMR CP MAS), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques were used to evaluate the microstructure of hard paste. The study revealed that the addition of stabilized nanosilica contributes to the reduction of rheological parameters and consequent increase in flowability. Regarding the microstructure, the effects were more significant when stabilized nanosilica was used together with silica fume. In this case, a synergistic effect was observed between the pozzolans, resulting in greater organization of the microstructure, as well as in longer calcium silicate hydrated chains.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curva genérica do consumo de C_3S versus Tempo em horas.....	11
Figura 2 – Modelo estrutural tobermorita com defeitos proposto para o C-S-H....	15
Figura 3 – Imagem MEV de superfície fraturada mostrando C-S-H Tipo I.....	17
Figura 4 – Imagem MEV de superfície fraturada mostrando C-S-H Tipo II.....	17
Figura 5 – Imagem MEV mostrando C-S-H Tipo III (no topo, à direita).....	17
Figura 6 – Imagem MET mostrando C-S-H Tipo IV (no topo à esquerda e abaixo à direita).....	18
Figura 7 – MEV exibindo cristais aciculares de etringita.....	20
Figura 8 – MEV mostrando cristal hexagonal de portlandita.....	21
Figura 9 – Imagem MEV de pasta de cimento Portland com idade de 3 dias.....	22
Figura 10 – Imagem MEV mostrando cristais de monossulfato hidratado e de etringita.....	22
Figura 11 – Imagem MEV da superfície de grãos de cimento após quatro horas de hidratação.....	23
Figura 12 – Representação esquemática da nanoestrutura do C-S-H.....	25
Figura 13 – Imagem MEV de partículas de sílica ativa.....	30
Figura 14 – Modelagem das alterações em cimento Portland hidratado misturado à sílica ativa, supondo a reação completa do cimento Portland.....	31
Figura 15 – Espalhamento em mesa de fluxo para pastas de cimento com nanosílica hidrosol.....	35
Figura 16 – Comparação entre o volume de sedimentação para soluções de cimento sem nanosílica (Blank), com 2% de nanosílica com aglomerações (NS 2%) e com 2% de nanosílica monodispersa (SS 2%).....	36
Figura 17 – Amosta SS 18,75% antes da agitação manual.....	37
Figura 18 – Amosta SS 18,75% após a agitação manual.....	37
Figura 19 – Tensão cisalhante (A) e viscosidade (B) em função da taxa de cisalhamento.....	42
Figura 20 – Ilustração esquemática de três ensaios reológicos.....	43
Figura 21 – Gráficos do ensaio de fluxo em pastas de cimento Portland.....	44

Figura 22 – Curvas de fluxo para pastas de cimento com 0 a 0,5% de aditivo superplastificante.....	46
Figura 23 – Curvas de fluxo para pastas de cimento com 1,0% de nanosílica e 0 a 0,5% de aditivo superplastificante.....	46
Figura 24 – Orientações dos momentos angulares de spin provocadas por campo magnético externo.....	48
Figura 25 – Eixos e momento magnético (μ) de um núcleo de hidrogênio.....	48
Figura 26 – Espectros de ^{29}Si NMR MAS de três séries de amostras selecionadas.....	51
Figura 27 – Espectros de ^{29}Si NMR MAS para três amostras de concreto com sílica ativa.....	52
Figura 28 – Espectros de ^{29}Si NMR MAS para C-S-H gel.....	52
Figura 29 – Processo de junção de cadeias de silicatos.....	54
Figura 30 – Espectros de ^{29}Si NMR MAS para C-S-H gel sem nanosílica (linha tracejada) e com nanosílica (linha contínua).....	54
Figura 31 – Espectros de ^{29}Si NMR MAS para três tipos de C-S-H gel.....	55
Figura 32 – Imagem MEV (elétrons secundários) do grupo C com 28 dias.....	58
Figura 33 – Imagem MEV (elétrons secundários) do grupo CFS com 28 dias.....	59
Figura 34 – Imagem MEV (elétrons secundários) do grupo CFSNS com 28 dias.....	59
Figura 35 – Feixe de raios X incidindo sobre estrutura cristalina qualquer.....	61
Figura 36 – Difratoograma de uma pasta de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ completamente hidratada.....	64
Figura 37 – Difratoogramas para C-S-H produzido em pasta com CaO e sílica ativa.....	66
Figura 38 – Difratoogramas para sedimentos de misturas de cimento e água com ou sem nanosílica.....	67
Figura 39 – Reômetro Rheotest RN 4.1.....	76
Figura 40 – Corpo de prova da amostra Referência (R)	77
Figura 41 – Almofariz empregado para moagem das amostras.....	80
Figura 42 – Filtragem das amostras moídas destinadas ao ensaio de RMN e DRX.....	80

Figura 43 – Curvas de fluxo para a amostra R.....	85
Figura 44 – Curvas de fluxo para a amostra NS.....	87
Figura 45 – Curvas de fluxo para a amostra SA.....	88
Figura 46 – Curvas de fluxo para a amostra NSSA.....	89
Figura 47 – Curvas de fluxo para a amostra SP.....	90
Figura 48 – Viscosidade Aparente <i>versus</i> Taxa de Cisalhamento para amostra R.....	94
Figura 49 – Viscosidade Aparente <i>versus</i> Taxa de Cisalhamento para amostra NS.....	94
Figura 50 – Viscosidade Aparente <i>versus</i> Taxa de Cisalhamento para amostra SA.....	95
Figura 51 – Viscosidade Aparente <i>versus</i> Taxa de Cisalhamento para amostra NSSA.....	96
Figura 52 – Viscosidade Aparente <i>versus</i> Taxa de Cisalhamento para amostra SP.....	96
Figura 53 – Micrografias MEV - Amostras R (a), NS (b), NSSA (c), SA (d) - 28 dias - ampliação 150x.....	99
Figura 54 – Micrografias MEV - Amostras R (a), NS (b), NSSA (c), SA (d) - 3 dias - ampliação 20000x.....	101
Figura 55 – Micrografia MEV – Poro na amostra R - 3 dias - 2000x.....	103
Figura 56 – Micrografia MEV – Poro da amostra R - 3 dias - 8000x.....	103
Figura 57 – Micrografia MEV – Poro da amostra R - 3 dias - 20000x.....	104
Figura 58 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 3 dias - 8000x.....	105
Figura 59 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 3 dias - 20000x.....	105
Figura 60 – Micrografia MEV – Detalhamento da superfície da amostra NS - 3 dias - 50000x.....	106
Figura 61 – Micrografia MEV – Detalhamento da superfície da amostra NS - 3 dias - 80000x.....	106
Figura 62 – Micrografia MEV – Borda do poro da amostra NS - 3 dias - 8000x.....	107

Figura 63 – Micrografia MEV – Borda do poro da amostra NS - 3 dias - 20000x.....	108
Figura 64 – Micrografia MEV – Detalhamento da borda do poro da amostra NS – 3 dias - 80000x.....	108
Figura 65 – Micrografia MEV – Fundo do poro da amostra NS - 3 dias - 20000x.....	109
Figura 66 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NSSA - 3 dias - 8000x.....	110
Figura 67 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NSSA - 3 dias - 20000x.....	110
Figura 68 – Micrografia MEV – Detalhamento da superfície da amostra NSSA - 3 dias - 50000x.....	111
Figura 69 – Micrografia MEV – Detalhamento da superfície da amostra NSSA - 3 dias - 80000x.....	111
Figura 70 – Micrografia MEV – Borda do poro da amostra NSSA - 3 dias - 10000x.....	112
Figura 71 – Micrografia MEV – Superfície próxima à borda do poro da amostra NSSA - 3 dias - 8000x.....	113
Figura 72 – Micrografia MEV – Superfície próxima à borda do poro da amostra NSSA - 3 dias - 20000x.....	113
Figura 73 – Micrografia MEV – Superfície próxima à borda do poro da amostra NSSA - 3 dias - 50000x.....	114
Figura 74 – Micrografia MEV – Superfície próxima à borda do poro da amostra NSSA - 3 dias - 80000x.....	114
Figura 75 – Micrografia MEV – Fundo do poro da amostra NSSA - 3 dias - 8000x.....	115
Figura 76 – Micrografia MEV – Fundo do poro da amostra NSSA - 3 dias - 20000x.....	115
Figura 77 – Micrografia MEV – Superfície da amostra R - 28 dias - 8000x.....	116

Figura 78 – Micrografia MEV – Poro na amostra R - 28 dias - 2000x.....	117
Figura 79 – Micrografia MEV – Cristais na lateral do poro na amostra R - 28 dias - 8000x.....	117
Figura 80 – Micrografia MEV – Cristais no fundo do poro na amostra R - 28 dias - 8000x.....	118
Figura 81– Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 28 dias – área 1- 8000x.....	119
Figura 82 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 28 dias – área 2 - 8000x.....	119
Figura 83 – Micrografia MEV – Ampliação da superfície na amostra NS - 28 dias – área 2 - 35000x.....	120
Figura 84 – Micrografia MEV – Ampliação da superfície na amostra NS - 28 dias – área 2 - 80000x.....	120
Figura 85 – Micrografia MEV – Poro de menor diâmetro - amostra NS - 28 dias – 8000x.....	121
Figura 86 – Micrografia MEV – Ampliação do poro de menor diâmetro - amostra NS - 28 dias – 20000x.....	122
Figura 87 – Micrografia MEV – Poro de maior diâmetro - amostra NS - 28 dias – 2000x.....	123
Figura 88 – Micrografia MEV – Ampliação do fundo poro de maior diâmetro - amostra NS - 28 dias – 8000x.....	123
Figura 89 – Micrografia MEV – Ampliação do fundo do poro de maior diâmetro - amostra NS - 28 dias – 20000x.....	124
Figura 90 – Micrografia MEV – Ampliação do fundo do poro de maior diâmetro - amostra NS - 28 dias – 100000x.....	124
Figura 91 – Micrografia MEV – Ampliação do poro de maior diâmetro - amostra NS - 28 dias – 80000x.....	125
Figura 92 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 7 dias – 20000x.....	126
Figura 93 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 7 dias – 50000x.....	126
Figura 94 – Micrografia MEV – Ampliação da superfície da amostra NS - 7 dias – 80000x.....	127

Figura 95 – Micrografia MEV – Fundo de poro da amostra NS - 7 dias – 20000x.....	127
Figura 96 – Micrografia MEV – Borda de um macroporo da amostra NS - 7 dias – 20000x.....	128
Figura 97 – Micrografia MEV – Borda de um macroporo da amostra NS - 7 dias – 50000x.....	129
Figura 98 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NSSA - 28 dias – 1000x.....	130
Figura 99 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NSSA - 28 dias – 8000x.....	139
Figura 100 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NSSA - 28 dias – 20000x.....	131
Figura 101 – Micrografia MEV – Aglomerados na amostra NSSA - 28 dias – 35000x.....	131
Figura 102 – Micrografia MEV – Aglomerados na forma de dendritas na amostra NSSA - 28 dias – 50000x.....	132
Figura 103– Micrografia MEV – Aglomerados na amostra NSSA - 28 dias – 80000x.....	132
Figura 104 – Micrografia MEV – Ampliação de poro de maior diâmetro - amostra NSSA - 28 dias – 2000x.....	133
Figura 105 – Micrografia MEV – Borda do poro - amostra NSSA - 28 dias – 8000x.....	134
Figura 106 – Micrografia MEV – Detalhe da borda do poro - amostra NSSA - 28 dias – 20000x.....	134
Figura 107 – Micrografia MEV – Detalhe dos aglomerados de nanoestruturas (possivelmente C-S-H) e de estruturas aciculares (possivelmente etringita) na parede interna do poro - amostra NSSA - 28 dias – 20000x.....	135
Figura 108 – Micrografia MEV – Detalhe de aglomerados de nanoestruturas (possivelmente C-S-H) na parede interna do poro - amostra NSSA - 28 dias – 50000x.....	135

Figura 109 – Micrografia MEV – Detalhe de estruturas aciculares (possivelmente etringita) sobre o substrato fibroso (possivelmente C-S-H) na parede interna do poro - amostra NSSA - 28 dias – 50000x.....	136
Figura 110 – Micrografia MEV – Superfície da amostra SA - 3 dias – 8000x.....	137
Figura 111 – Micrografia MEV – Superfície da amostra SA - 3 dias – 20000x....	137
Figura 112 – Micrografia MEV – Lateral de poro da amostra SA - 3 dias – 35000x.....	138
Figura 113 – Micrografia MEV – Fundo de poro da amostra SA - 3 dias – 8000x.....	138
Figura 114 – Micrografia MEV – Lateral de poro da amostra SA - 28 dias – 8000x.....	139
Figura 115 – Micrografia MEV – Ampliação de estruturas na lateral de poro da amostra SA – 28 dias – 35000x.....	139
Figura 116 – Identificação de fases do cimento anidro tipo CPV ARI.....	142
Figura 117 – Identificação de fases da amostra R com idade de 28 dias.....	143
Figura 118 – Identificação de fases da amostra NS com idade de 28 dias.....	145
Figura 119 – Identificação de fases da amostra NSSA com idade de 28 dias....	146
Figura 120 – Identificação de fases da amostra SA com idade de 28 dias.....	146
Figura 121 – Comparação entre as fases de interesse das amostras.....	147
Figura 122 – Espectro ^{29}Si NMR CP MAS para amostra R.....	149
Figura 123 – Espectro ^{29}Si NMR CP MAS para amostra NS.....	149
Figura 124 – Espectro ^{29}Si NMR CP MAS para amostra NSSA.....	150
Figura 125 – Espectro ^{29}Si NMR CP MAS para amostra SA.....	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fases principais do clínquer de cimento Portland.....	07
Tabela 2 – Abreviações dos óxidos e compostos do clínquer.....	09
Tabela 3 – Classificação do cimento Portland no Brasil.....	10
Tabela 4 – Comparação entre 1,4nm tobermorita, jenita, C-S-H (I) e C-S-H(II)....	19
Tabela 5 – Tensões de escoamento para pastas de cimento determinadas por diferentes técnicas de ensaio.....	45
Tabela 6 – Teores de algumas amostras empregadas no ensaio RMN.....	50
Tabela 7 – Fases do cimento anidro analisadas pelo método Rietvelt.....	65
Tabela 8 – Características químicas do cimento.....	70
Tabela 9 – Características físicas do cimento.....	71
Tabela 10 – Características mecânicas do cimento.....	72
Tabela 11 –Proporção dos materiais das pastas.....	75
Tabela 12 – Comparativo das tensões de escoamento estimadas.....	92
Tabela 13 – Comparação entre o C-S-H monoclinico encontrado na amostra R e o padrão C-S-H (II) citado por Taylor (1997).....	144
Tabela 14 – Posição dos sítios no espectro da ²⁹ Si RMN CP MAS conforme literatura específica.....	151
Tabela 15 – Estimativa do número de átomos de silício das cadeias de C-S-H..	154

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Hidratação da alita do cimento Portland.....	27
Equação 2 – Reação pozolânica no cimento Portland.....	27
Equação 3 – Formação de grupos negativamente carregados na superfície das partículas de nanosílica.....	34
Equação 4 – Desestabilização de partículas de nanosílica em virtude da presença de íons de cálcio.....	34
Equação 5 – Viscosidade aparente para fluidos não-newtonianos.....	41
Equação 6 – Comprimento da cadeia de silicato pela técnica da RMN.....	53
Equação 7 – Número de átomos de silício existente em uma cadeia de silicatos tetraédricos.....	53
Equação 8 – Lei de Bragg.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland
ARI – Alta Resistência Inicial
ASTM – *American Society for Testing and Materials*
CAD – Concreto de Alto Desempenho
CP – *Cross Polarization* ou Cimento Portland (conforme contexto)
CTNANO – Centro de Tecnologia em Nanomateriais
CMA – campo magnético aplicado à amostra
DEC – *Decoupling* ou Desacoplamento
DRX – Difração de Raios X
EDS – Detector de Raios X por Dispersão de Energia
FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*
IQ – Instituto de Química
JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Data*
LASMEQ – Laboratório de Síntese de Materiais e Ensaio Químicos
MAS – *Magic Angle Spinning* ou rotação das amostras em torno do ângulo mágico
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
NS – Pasta com Nanosílica Estabilizada
NSSA – Pasta com Nanosílica Estabilizada e Sílica Ativa
R – Pasta de Referência
RF – Faixa de Radiofrequência
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
RS – Resistente a sulfatos
SA – Pasta com Sílica Ativa
SP – Pasta com Sílica Ativa e Aditivo Superplastificante equivalente ao existente na nanosílica estabilizada
SWL – *short-wavelength limit* ou limite de comprimento de onda curta
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

WDS – Detector de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda

ZTI – zona de transição de interface agregado-pasta de cimento

LISTA DE SÍMBOLOS

γ – taxa de cisalhamento

λ – comprimento de onda

$\vec{\mu}$ –momento magnético

μ –momento magnético ou comprimento de cadeia de silicato (conforme contexto)

μ_a – viscosidade aparente

μm – micrômetro (10^{-6}m)

τ – tensão cisalhante

τ_0 – tensão de escoamento

τ_L – limite de escoamento

Å – angstrom (10^{-10}m)

$\beta\text{-C}_2\text{S}$ – silicato dicálcio (belita)tipo beta

$\gamma\text{-C}_2\text{S}$ – silicato dicálcio (belita)tipo gama

a/c – relação água-cimento

a/agl – relação água-aglomerantes

^1H – isótopo 1 do hidrogênio

^{13}C – isótopo 13 do carbono

^{27}Al – isótopo 27 do alumínio

^{29}Si – isótopo 29 do silício

Al^{+3} – íon de alumínio com três cargas positivas

Al_2O_3 – alumina ou óxido de alumínio

Al/Fe – relação alumínio-ferro

\vec{B}_0 – campo magnético aplicado

\vec{B}_{dip} – campo magnético dipolar local produzido pelos núcleos abundantes sobre os núcleos raros

B_0 – campo magnético aplicado

B_1 – campo magnético de curta duração

C/S –relação cálcio-sílica

C-S-H –silicato de cálcio hidratado

C_2S – silicato dicálcio - belita
 C_3A – aluminato tricálcio
 C_3S – silicato tricálcio - alita
 C_4AF – ferro aluminato tetracálcio
 Ca^{+} – íon de cálcio com uma carga positiva
 $Ca_2Fe_{1.28}Al_{0.72}O_5$ – ferrita
 CaO – cal virgem ou óxido de cálcio
 $Ca(SO_4)(H_2O)_2$ – gipsita
 $CaCO_3$ – calcita ou carbonato de cálcio
 $Ca(SO_4)(H_2O)_2$ – gipsita
 CH – hidróxido de cálcio ou portlandita
 Cu – cobre
 d_{hkl} – distância interplanar
 eV – elétron-Volts
 Fe^{+3} – íon de ferro com três cargas positivas
 Fe_2O_3 – óxido de ferro (III) ou óxido férrico
 g/cm^3 – gramas por centímetro cúbico
 H – água
 $K\alpha$ – intensa componente característica da radiação α
 K_2O – óxido de potássio
 Kg/m^3 – quilogramas por metro cúbico
 m^2/g – metros quadrados por grama
 m^2/Kg – metros quadrados por quilograma
 M_0 – vetor de magnetização resultante
 MgO – periclásio ou óxido de magnésio
 MPa – Mega Pascal
 Na_2O – óxido de sódio
 nm – nanômetros ($10^{-9}m$)
 OH^- – grupo hidroxila

Q^{2p} ou Q_{2p} – sítio do tetraedro de ligação da cadeia de C-S-H

Q^n ou Q_n – sítio n

SiO_2 – sílica ou óxido de silício

T – Tesla

T_1 – processo de relaxação spin-rede

T_2 – processo de relaxação spin-spin

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	6
3 REVISÃO DE LITERATURA	7
3.1 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS	7
3.1.1 Composição do cimento Portland.....	7
3.1.2 Hidratação da pasta de cimento	10
3.1.3 Sólidos na pasta de cimento.....	14
3.1.4 Reação pozolânica.....	26
3.1.5 Sílica ativa.....	29
3.1.6 Nanosílica	31
3.2 TÉCNICAS DE ENSAIO E SUAS APLICAÇÕES.....	39
3.2.1 Reometria.....	39
3.2.2 ²⁹ Si RMN MAS estado sólido.....	47
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	56
3.2.4 Difração de Raios X	60
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
4.1. Materiais empregados	69
4.1.1. Cimento.....	69
4.1.2. Água.....	72
4.1.3. Nanosílica Estabilizada	72
4.1.4. Sílica Ativa	73

4.1.5. Aditivo superplastificante.....	73
4.2. Metodologia dos ensaios	73
4.2.1. Preparo das pastas	74
4.2.2. Ensaio de Reometria.....	75
4.2.3. Preparo das pastas para os ensaios de microestrutura	76
4.2.4. Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
4.2.5. Ensaio de Difração de Raio X (DRX).....	81
4.2.6. Ensaio de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido	83
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
5.1 Reometria.....	84
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	97
5.3 Difração de raios X (DRX).....	140
5.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	148
6. CONCLUSÃO.....	156
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	157
REFERÊNCIAS.....	158
ANEXO A – Padrões utilizados na análise qualitativa porDRX.....	167

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo ressalta a importância dos materiais cimentícios para a humanidade, por meio de um breve histórico de suas aplicações em diversas épocas. Dessa forma, será possível situar esta pesquisa na linha de evolução tecnológica desses materiais, bem como justificar sua relevância para a sociedade contemporânea.

Os materiais cimentícios podem ser considerados como os mais importantes para a civilização humana, pois possibilitaram a construção de habitações e de equipamentos de infraestrutura. Eles permitiram o atendimento de necessidades de higiene (obras sanitárias, aquedutos, barragens), de transporte (estradas, pontes), de ensino (escolas), de saúde (hospitais), de lazer (teatros) e de religião (templos). A explicação para essa ampla aplicação dos materiais cimentícios reside na abundância de matérias-primas e na capacidade humana de manipulá-las (ISAIA, 2005).

Há indícios de que os materiais cimentícios são utilizados desde a Antiguidade Clássica. Os romanos foram os descobridores das potencialidades do concreto não armado e com esse material, eles construíram grandes obras, as quais perduraram durante milênios (ISAIA, 2005).

"Recente tradução realizada diretamente do latim da obra de Vitruvius (*De Architectura* - 1º século a.C) explica o modo de produção do concreto romano. A excelente qualidade desse material resultou do uso extensivo de argamassas e concretos realizados com pozolanas artificiais, tais como argilas caulínica calcinada (*testa*) ou pedras vulcânicas calcinadas (*carbunculus*) e uma areia vulcânica reativa, de origem natural, denominada *harena fossicia*. (ISAIA, 2005, p. 4)"

Com a queda do Império Romano em 7 d.C, o concreto foi ignorado até o descobrimento do cimento Portland por John Aspdin, em 1824. Trinta anos depois, Lambot e Monier criaram o concreto armado (GOMEZ, 1973, *apud* ISAIA,

2005). A descoberta do cimento Portland e a invenção do concreto armado revolucionaram a técnica construtiva da época moderna, pois geraram peças capazes de resistir satisfatoriamente tanto à tração quanto à compressão (ISAIA, 2005).

Em meados de 1960, nos Estados Unidos, um pequeno grupo de profissionais incorporou novo material no mercado da construção civil local: o concreto de alta resistência. Em um intervalo de aproximadamente dez anos a resistência à compressão utilizada saltou de 15 a 20MPa para a faixa 45 a 60MPa. Naquela época, os cimentos eram mais grossos do que os da atualidade e os aditivos redutores de água eram, em sua maioria, baseados em ligossulfonatos. Esse tipo de redutor, se utilizado em elevada dosagem, tem forte tendência a incorporar ar e retardar a pega do cimento. (AITCIN, 2000).

Na década de 1980, os aditivos químicos superplastificantes foram reconhecidos como redutores de água de grande eficiência. Eles poderiam ser utilizados em dosagens mais elevadas do que os ligossulfonatos dos anos sessenta, sem, contudo, alterar consideravelmente o tempo de pega e a quantidade de ar incorporado (Ronneberg e Sandvik, 1990 *apud* AITCIN, 2000). Um marco importante foi o trabalho de Bache (1981), o qual relata a obtenção, em laboratório, de um microconcreto com relação água-aglomerantes de 0,16 e resistência à compressão de 280 MPa. Tal resultado foi alcançado com uma dosagem elevada de superplastificante e a incorporação de sílica ativa. As descobertas de Bache, bem como de outros pesquisadores, culminaram na aceitação da sílica ativa como material cimentício suplementar para o concreto (AITCIN, 2000).

O uso de adições minerais (como a sílica ativa) em substituição parcial do cimento reduziu o efeito prejudicial da retração e da fissuração no concreto. Por sua vez, o uso de superplastificantes possibilitou a redução da relação água-materiais cimentícios conjugada à elevada trabalhabilidade (ISAIA, 2005).

Em seguida surgiu a denominação concreto de alto desempenho (CAD), utilizada para referir-se aos concretos dosados para alcançar elevada resistência (65 a 120MPa), elevada trabalhabilidade (abatimento superior a 200mm), para misturas com elevada estabilidade dimensional e baixa permeabilidade. O CAD tornou-se sinônimo de durabilidade, pois possuía microestrutura mais compacta, refinamento do tamanho dos poros e, conseqüentemente, menor conectividade entre eles. Pela menor interligação dos poros a percolação de fluidos foi reduzida, o que dificultou a entrada de agentes agressivos nas peças de concreto (ISAIA, 2005).

Outro avanço importante nos estudos sobre o concreto ocorreu no âmbito da Ciência e Engenharia dos Materiais. Callister e Rethwisch (2014) afirmam que, foi em uma época relativamente recente que os cientistas perceberam as relações entre os elementos estruturais dos materiais e as propriedades destes. Esse conhecimento possibilitou a moldagem de materiais com características relativamente específicas, de modo a atender as necessidades sociais. Ademais, conforme Isaia (2005), o uso de equipamentos e técnicas de caracterização microestrutural como a difração de raios X, a porosimetria de mercúrio e a microscopia eletrônica de varredura permitiram a análise do concreto em escala micrométrica (10^{-6} m). Por sua vez, a ampliação do entendimento sobre o material resultou na produção de concretos mais resistentes tanto a esforços mecânicos, quanto a ambientes de elevada agressividade (ISAIA, 2005).

Conforme Gleize (2007), em 1959, no Encontro Anual da Sociedade Americana de Física surgiram as nanotecnologias, isto é, a engenharia dos materiais e estruturas com dimensões da ordem de 10^{-7} a 10^{-9} m. A incorporação de nano objetos incrementariam as superfícies de contato e a reatividade dos materiais, viabilizando a obtenção de produtos com elevada durabilidade, resistência, dureza e ductilidade. Gleize (2007) também menciona a interface da nanotecnologia com os materiais cimentícios. O autor cita pesquisas do início dos

anos 2000 nas quais a incorporação de nanosílica melhorou as propriedades de compostos cimentícios.

De acordo com ISAIA (2005), os avanços rumo à melhor compreensão da estrutura interna da pasta cimentícia, requerem muitos esforços em pesquisas. O próximo estágio no desenvolvimento científico e tecnológico do concreto depende dos estudos de sua nanoestrutura (10^{-9}m).

O estudo da História revela, portanto, que os materiais cimentícios são de extrema importância para o desenvolvimento da civilização. Desde épocas remotas, eles foram modificados no intuito de atender as necessidades sociais, desde a construção de aquedutos até a produção de edifícios altos para cidades densamente habitadas. Neste âmbito, convém notar o papel das adições pozolânicas, as quais contribuem desde a Antiguidade para a otimização das propriedades dos materiais cimentícios. Obviamente, tais adições também evoluíram com o tempo, de modo a subsidiar a produção de materiais mais avançados.

Atualmente, há registros de pesquisas a respeito de pastas, argamassas ou concretos contendo nanosílica. No entanto, tais estudos abordam o uso da nanosílica na forma de pó ou em solução. Existe uma carência na literatura de estudos que avaliem as propriedades da nanosílica estabilizada, ou seja, aquela que se encontra inserida em aditivo superplastificante.

Recentemente, Nolli Filho (2015) verificou acréscimo de resistência mecânica e de módulo de elasticidade em concretos de alto desempenho (CAD) produzidos com nanosílica estabilizada e sílica ativa. Nesse estudo, a nanosílica estabilizada consistiu em sílica de dimensões nanométricas estabilizada em aditivo superplastificante. Conforme mostrou Nolli Filho (2015), a nanosílica estabilizada é uma das pozolanas atuais capazes de otimizar as propriedades do CAD. A nanosílica estabilizada, por encontrar-se inserida no aditivo superplastificante,

apresenta facilidade de homogeneização na matriz cimentícia, uma vez que essa propriedade é fundamental para os nanomateriais. No entanto, a influência desse nanomaterial sobre a microestrutura dos materiais cimentícios ainda é pouco conhecida, o que dificulta o controle das propriedades macroscópicas do produto final.

Portanto, esta dissertação dedica-se ao estudo da ação da nanosílica estabilizada sobre a microestrutura de materiais cimentícios, com vistas ao domínio das propriedades macroscópicas. Dada a variedade e complexidade das fases existentes do concreto, optou-se pelo estudo da influência do nanomaterial na matriz cimentícia.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa é investigar a influência da adição de nanosílica estabilizada na microestrutura de pastas de cimento Portland no estado endurecido, bem como a interferência dessa pozolana nas propriedades da pasta no estado fresco. No tocante à microestrutura, almeja-se analisar os produtos hidratados, em especial o silicato de cálcio hidratado. Também foram avaliadas pastas de cimento com a mistura de nanosílica estabilizada e sílica ativa.

No intuito de obter parâmetros de comparação, também foram avaliadas pastas contendo somente cimento e pastas contendo cimento, sílica ativa e/ou aditivo superplastificante, isto é, sem a presença da nanosílica estabilizada.

A microestrutura das pastas foi avaliada por meio da morfologia em escala microscópica, da identificação de elementos cristalinos e do tamanho e da forma das cadeias de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H).

Por sua vez, para avaliação das propriedades do estado fresco estudaram-se as tensões de escoamento e as viscosidades aparentes das pastas.

Os objetivos específicos para o estudo da influência da nanosílica estabilizada nas características e propriedades das pastas de cimento foram:

- tensões de escoamento e viscosidades aparentes em pastas no estado fresco por reometria;
- morfologia dos produtos hidratados em pastas no estado endurecido por microscopia eletrônica de varredura;
- compostos cristalinos e semi-cristalinos existentes em pastas no estado endurecido por difração de raios X;

- estudo da forma e do tamanho das cadeias de silicatos de cálcio hidratados por ressonância magnética nuclear no estado sólido.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS

3.1.1 Composição do cimento Portland

Taylor (1997) afirma que o cimento Portland é produzido pelo aquecimento de calcário e argila (ou materiais similares) a uma temperatura de 1450°C. Consequentemente, ocorre uma fusão parcial e nódulos de clínquer são produzidos. O clínquer apresenta quatro fases principais: alita, belita, aluminato e ferrita (Tabela 1). Em seguida, a esses nódulos são misturados a uma pequena porcentagem de sulfato de cálcio, sendo o conjunto finamente moído, resultando no cimento. O sulfato de cálcio controla a pega do cimento, bem como o desenvolvimento da resistência.

Tabela 1 – Fases principais do clínquer de cimento Portland

Fases	Teor no clínquer (%)
Alita	50-70
Belita	15-30
Aluminato	5-10
Ferrita	5-15

Fonte: TAYLOR, 1997

A alita consiste em um silicato tricálcio (Ca_3SiO_5), cuja composição e estrutura cristalina foram modificadas por substituição iônica. Essa fase reage rapidamente com a água, sendo a fase responsável pelo desenvolvimento da resistência, em especial para idades de hidratação inferiores a 28 dias. A alita apresenta

polimorfismo¹, embora seja difícil identificar os diferentes tipos pela técnica da difração de raios X (TAYLOR, 1997).

A belita é um silicato dicálcio (Ca_2SiO_4) modificado por uma substituição iônica. Contudo reage lentamente com a água e contribui pouco para a resistência do cimento nos primeiros 28 dias. Porém, essa fase apresenta especial importância no acréscimo de resistência em idades mais elevadas. A belita também apresenta polimorfismo, como por exemplo, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ e $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. No entanto, o $\beta\text{-C}_2\text{S}$ apresenta-se em maior teor dentre os demais tipos de belita. Por sua vez, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ é menos denso do que o do tipo β e raramente reage com a água em temperatura ambiente (TAYLOR, 1997).

Analogamente, a fase aluminato corresponde a aluminato tricálcio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) substancialmente alterado em sua composição e, eventualmente em sua estrutura, por substituição iônica. A fase reage rapidamente com a água, sendo desejável adicionar um agente controlador de pega, o qual normalmente é o sulfato de cálcio (TAYLOR, 1997).

Por fim, a ferrita equivale a um ferro aluminato tetracálcio expressivamente transformada em sua composição pela proporção Al/Fe em uma substituição iônica. A taxa de reação com a água é variável, contudo em geral é elevada nas primeiras idades e reduzida em idades avançadas (TAYLOR, 1997).

A composição do clínquer também pode ser apresentada por meio de óxidos dos elementos presentes, conforme mostra a Tabela 2 (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

¹ Segundo Callister e Rethwisch (2014), o polimorfismo é a habilidade de um material sólido de existir em mais de uma forma ou estrutura cristalina.

Tabela 2 – Abreviações dos óxidos e compostos do clínquer

Óxido	Abreviação	Compostos	Abreviação
CaO	C	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
SiO_2	S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
MgO	M	$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$
SO_3	$\bar{\text{S}}$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$
H_2O	H	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$

Fonte: MEHTA e MONTEIRO, 2006

No Brasil, há uma classificação do cimento Portland a critério da composição do produto (Tabela 3). O primeiro tipo lançado no país foi o chamado CP I ou cimento Portland comum. Depois surgiram os cimentos Portland pozolânicos e os de alto forno. No início da década de noventa, foram criados os cimentos Portland compostos (ABCP, 2002).

O cimento Portland comum é constituído majoritariamente por clínquer e gesso e foi normalizado pela norma ABNT NBR 5732, a qual classifica o produto em dois grupos. Diversamente do CP I, os cimentos Portland pozolânicos e de alto-forno possuem outras adições em teores significativos. Por sua vez, os cimentos Portland compostos são produtos intermediários entre o CP I e os cimentos com elevado teor de adições. O cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI), embora possua norma própria (ABNT NBR 5733), é considerado um tipo especial de cimento Portland comum por apresentar moagem mais fina (ABCP, 2002).

Tabela 3 – Classificação do cimento Portland no Brasil

Tipo de cimento	Sigla	Composição (% em massa)				NBR
		Clínquer e gesso	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático	
Portland Comum	CP I	100		-		5732
	CPI-S	99-95		1-5		5732
Portland Composto	CP II-E	94-56	6-34	-	0-10	11578
	CPII-Z	94-76	-	6-14	0-10	11578
	CPII-F	94-90	-	-	6-10	11578
Portland Alto-Forno	CP III	65-25	35-70	-	0-5	5735
Portland Pozolânico	CP IV	85-45	-	15-50	0-5	5736
Portland Alta Resistência Inicial	CP V-ARI	100-95	-	-	0-5	5733

Fonte: ABCP, 2002.

3.1.2 Hidratação da pasta de cimento

Taylor (1997) define hidratação como o conjunto de alterações que ocorrem quando um cimento anidro ou uma de suas fases constituintes entram em contato com a água. Uma mistura de cimento e água recebe o nome “pasta” se as proporções dos elementos resultam em enrijecimento e endurecimento do conjunto.

Taylor *et al.* (1984) *apud* Taylor (1997) demonstram na Figura 1 quatro etapas de hidratação do C_3S , a saber: reação inicial (trecho AB), período de indução (trecho BC), período de aceleração (trecho CD) e período de desaceleração e

continuação lenta da reação (trecho DE). A taxa de consumo de C_3S passa por um valor máximo inicial, decresce no chamado período de indução, alcança um segundo valor máximo e sofre redução novamente.

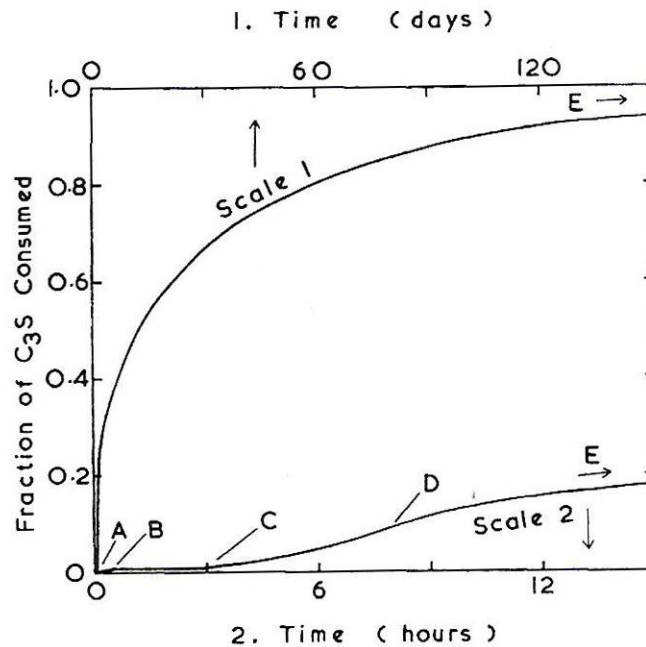


Figura 1 - Curva genérica do consumo de C_3S versus tempo em horas
 Fonte: TAYLOR *et al.*, 1984 *apud* TAYLOR, 1997

As causas do período de indução têm motivado debates. Em trabalho colaborativo,

Taylor *et al.* (1984) *apud* Taylor (1997) elaboraram uma revisão de literatura, no sentido de estabelecer quatro hipóteses principais para explicar o fenômeno.

A primeira conjectura justifica o período de indução pela formação de uma camada protetora sobre as partículas de C_3S . Nesse caso, a etapa de desaceleração da reação teria fim quando tal camada fosse destruída ou se tornasse mais permeável. A seu turno, a segunda suposição indica a formação inicial de uma membrana semi-permeável a qual envolve a solução interna e é destruída por uma explosão osmótica (TAYLOR *et al.*, 1984 *apud* TAYLOR, 1997).

No que lhe concerne, a terceira hipótese propõe que a taxa da reação durante o período de indução é controlada pela nucleação e crescimento do C-S-H formado na reação principal, ou seja, o período de indução termina quando inicia o crescimento do silicato de cálcio hidratado. Por fim, o último pressuposto sugere que o período de indução ocorre porque a nucleação do CH é dificultada pelo SiO₂, intrincando o crescimento desse cristal. Portanto, o término da etapa ocorre quando o nível de supersaturação é suficientemente elevado para suplantar tal efeito (TAYLOR *et al.*, 1984 *apud* TAYLOR, 1997).

Com base em estudos de diversos autores, Taylor (1997) afirma que a cinética e os mecanismos de hidratação do β -C₂S são similares aos do C₃S, embora esse tipo de belita apresente taxa de reação mais lenta, assim como resulte em menores quantidades de hidróxido de cálcio.

De acordo com Paulon (2005) o primeiro estudioso a propor um mecanismo para a hidratação do cimento foi Le Chatelier em 1904. Segundo este, ocorre inicialmente um fenômeno químico de hidratação dos compostos. Em seguida, acontece o fenômeno físico de cristalização dos mesmos, seguido do entrelaçamento de fibras cristalinas.

No que se refere à hidratação do cimento Portland, Mehta e Monteiro (2006) propõem dois mecanismos. O primeiro, denominado dissolução-precipitação, considera a dissolução dos compostos anidros do cimento em seus constituintes iônicos e conseqüente formação de hidratos na solução. Por sua baixa solubilidade, tais hidratos precipitam-se. Conseqüentemente, o mecanismo de dissolução-precipitação reorganiza completamente os constituintes dos componentes originais. Por sua vez, o segundo mecanismo, chamado topoquímico ou hidratação no estado sólido, abrange as reações que ocorrem na superfície dos componentes do cimento anidro sem dissolução. Há indícios que a dissolução-precipitação é o mecanismo dominante nos estágios iniciais da hidratação do cimento. Contudo, em etapas posteriores prevalece o mecanismo

topoquímico, pois nessas fases a mobilidade iônica na solução é limitada (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Mehta e Monteiro (2006) ressaltam que os compostos do cimento anidro não hidratam na mesma velocidade. As reações envolvendo aluminatos são mais rápidas e correspondem aos processos de enrijecimento e de pega. Entretanto, a hidratação dos silicatos é mais lenta, sendo que a mesma resulta no endurecimento da pasta. Por enrijecimento entende-se a perda de consistência da pasta plástica de cimento, fenômeno que está associado à perda de abatimento no concreto. A seu turno, a pega consiste na solidificação da pasta. O termo início de pega marca o ponto no tempo no qual a pasta torna-se não trabalhável, enquanto o fim de pega relaciona-se ao momento no qual a pasta solidifica-se completamente. Outrossim, o endurecimento corresponde ao ganho de resistência com o tempo.

De acordo com Silva (2007), os aglomerantes hidráulicos caracterizam-se pela ausência de água quimicamente combinada, uma vez que resultam de processamentos térmicos a altas temperaturas. O processo de hidratação desses compostos inicia-se com a dissolução do grão em água com conseqüente formação de diversas espécies químicas. No momento no qual a dissolução atinge o nível de saturação, a água combina-se com as espécies químicas, ocasionando a precipitação de compostos hidratados sólidos. Evidentemente, os produtos hidratados possuem composições químicas diferentes das existentes nos grãos anidros do aglomerante. O mecanismo de dissolução-precipitação continuará enquanto houver água disponível. Com o avanço do processo, os pequenos núcleos de sólidos hidratados crescem e unem-se a outros. Contudo, quando um grão anidro estiver envolvido por produtos hidratados, a reação de hidratação do mesmo será cada vez mais lenta, uma vez que a água terá dificuldade de penetrar a densa camada que circunda o grão. Portanto, uma das características dos aglomerantes hidráulicos é a solubilidade em meio aquoso. Tal

solubilidade depende da composição química, microestrutura e superfície específica do aglomerante.

No que diz respeito à composição química e à microestrutura, fases vítreas são sempre mais solúveis em água, pois, do ponto de vista termodinâmico, elas ainda retêm energia de cristalização. Por exemplo, na forma cristalina natural, o quartzo possui solubilidade praticamente desprezível e nenhuma propriedade aglomerante em temperatura ambiente. No entanto, quando em estado amorfo, apresenta solubilidade dez vezes maior. Além disso, se houver aumento do pH em meio aquoso a solubilidade pode ser ampliada, o que favorece a precipitação dos silicatos. Todavia, existem alguns compostos cristalinos solúveis, como é o caso do C_3S e do C_2S existentes no cimento Portland (SILVA, 2007).

Por sua vez, a superfície específica ou finura do cimento afeta a solubilidade, pois a área de contato do grão com a água é fundamental na cinética da reação de hidratação e na precipitação dos compostos. Consequentemente, até certos limites, o aumento da área específica aumenta a velocidade de evolução da resistência mecânica e assegura características do estado fresco, tais como trabalhabilidade, coesão e redução da exsudação. No entanto, a finura do aglomerante deve ser controlada, de modo a não requerer grande quantidade de água para a mistura (SILVA, 2007).

3.1.3 Sólidos na pasta de cimento

Conforme Mehta e Monteiro (2006), os sólidos existentes na pasta de cimento hidratado são de quatro tipos, a saber: sulfoaluminatos de cálcio hidratados, hidróxido de cálcio (CH), silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e grãos de clínquer não hidratados.

Os sulfoaluminatos de cálcio hidratados preenchem 15 a 20% do volume de sólidos na pasta endurecida. O trissulfoaluminato hidratado, também conhecido

como etringita, apresenta-se na forma de cristais prismáticos em formatos similares a agulhas. Em pastas de cimento Portland comum, a etringita transforma-se eventualmente em monossulfato hidratado, o qual possui o aspecto de placas hexagonais(MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Por sua vez, o hidróxido de cálcio (também chamado portlandita) ocupa 20 a 25% do volume de sólidos da pasta hidratada. O composto possui estequiometria definida e tende a formar cristais grandes com morfologia hexagonal prismática(MEHTA e MONTEIRO, 2006).

A fase silicato de cálcio hidratado constitui 50 a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland. Apesar de não ser um composto bem definido, o C-S-H é a fase mais importante na determinação das propriedades da pasta. Em trabalhos anteriores também aparece com a denominação C-S-H gel (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Cong e Kirkpatrick (1996) propuseram um modelo para um dos tipos de silicato de cálcio hidratado presente em pastas de cimento, isto é, para o C-S-H semelhante à 1,4nm tobermorita (Figura 3).

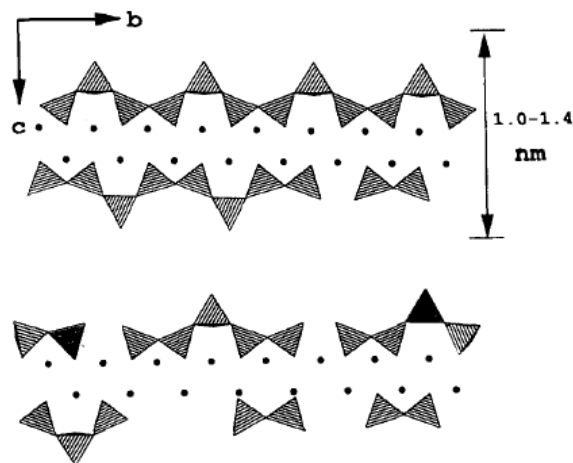


Figura 2 -Modelo estrutural tobermorita com defeitos proposto para o C-S-H

Fonte: CONG e KIRKPATRICK, 1996.

Na Figura 3, a faixa superior representa uma camada 1,4nm tobermorita quase perfeita, na qual apenas uma pequena proporção de tetraedros de ligação está ausente. Todavia, a faixa inferior representa uma camada desorganizada, uma vez que faltam muitos tetraedros de ligação, conseqüentemente, existe grande quantidade de dímeros. Por sua vez, os círculos simbolizam a camada de óxido de cálcio (CaO) central. Os íons Ca^+ , OH^- , bem como as moléculas de água não foram representados (CONG e KIRKPATRICK, 1996).

O C-S-H assemelha-se à estrutura 1,4nm tobermorita, não obstante possui grau de polimerização menor, o que implica em uma estrutura com defeitos. Quando a relação cálcio-sílica (C/S) está compreendida entre 0,9 e 0,2 as cadeias de silicatos são relativamente longas se comparadas ao modelo 1,4nm tobermorita desordenado. À medida que a relação C/S aumenta, a polimerização do C-S-H sofre redução. (CONG e KIRKPATRICK, 1996).

Segundo Taylor (1997), há indícios de que o C-S-H proveniente de silicato de cálcio ou de pastas de cimento possui uma estrutura em camadas a qual, juntamente com poros em solução, forma um gel rígido.

Diamond (1976) *apud* Taylor (1997) observou a existência de quatro tipos de C-S-H em superfícies fraturadas de pastas de cimento. No entanto, Taylor (1997) menciona a existência de formas similares em pastas de silicato de cálcio. Os Tipos I e II (Figuras 3 e 4) foram observados nas primeiras idades, enquanto os Tipos III e IV (Figuras 5 e 6) correspondiam a idades avançadas. O Tipo I era um material fibroso, sendo que as fibras possuíam cerca de $2\mu\text{m}$ de comprimento. Por sua vez, o Tipo II possuía uma estrutura reticulada semelhante a um favo de mel. Por sua vez, o Tipo III e o Tipo IV possuíam morfologia compacta. A Figura 3 é proveniente de uma amostra de pasta de cimento Portland comum, com relação a/c de 0,5 e idade de dez horas. Já a Figura 4 é oriunda de uma pasta de cimento de poço de petróleo, sendo a idade de 1 dia, relação a/c de 0,44. Nessa amostra

também existia 2,4% de CaCl_2 . Por sua vez, as Figuras 5 e 6 remetem a pasta de C_3S com 330 dias e relação a/c de 0,47.



Figura 3 – Imagem MEV de superfície fraturada mostrando C-S-H Tipo I
Fonte: TAYLOR, 1997 (cortesia de K.L. Scrivener).

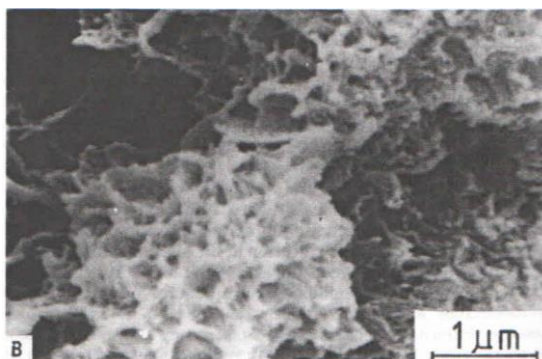


Figura 4 – Imagem MEV de superfície fraturada mostrando C-S-H Tipo II
Fonte: TAYLOR, 1997 (cortesia de K.L. Scrivener).



Figura 5 – Imagem MEV mostrando C-S-H Tipo III (no topo, à direita).
Fonte: TAYLOR (1997).



Figura 6 –Imagem METmostrando C-S-H Tipo IV
(no topo à esquerda e abaixo à direita)

Fonte: JENNINGS *et al.* (1981) *apud* TAYLOR (1997).

Taylor (1997) afirma que, em temperatura ambiente, reações de íons de cálcio e de silicato em meio aquoso geram produtos que possuem cristalinidade intermediária entre o C-S-H gel e fases cristalinas de silicato de cálcio hidratado. Dentre as fases semi-cristalinas mais facilmente reconhecíveis estão a C-S-H(I) e a C-S-H(II). Estas diferem em muitos aspectos do C-S-H gel formado em pastas de cimento ou em pastas de silicato de cálcio. Todavia, pode-se dizer que o C-S-H(I) assemelha-se à estrutura 1,4nm tobermorita e o C-S-H(II) é similar à jenita. Segundo o autor, jenita e C-S-H (II) são estruturas mais próximas do C-S-H gel do que o C-S-H(I) e a 1,4nm tobermorita. A classificação de Taylor (1997) em C-S-H(I) e C-S-H(II) é citada nos trabalhos de Nonat (2004) e Lothenbach *et al.* (2011).

O nome 1,4nm tobermorita refere-se a uma estrutura em camadas com espessura de 1,4nm. Cada camada possui uma parte central de CaO_2 (fórmula empírica) de modo que todos os átomos de oxigênio são compartilhados com a cadeia de silício e oxigênio (Si-O). Na parte central, também existem moléculas de água ligadas aos átomos de cálcio. Contudo, nas cadeias, alguns tetraedros de silicato podem estar ausentes. Os parâmetros de rede para a estrutura 1,4nm tobermorita são mostrados na Tabela 4. A cadeia de silício e oxigênio é chamada *dreirketten*,

ou seja, ela está rotacionada de modo que ocorre repetição da posição a cada três tetraedros (TAYLOR, 1997).

Tabela 4 – Comparação entre 1,4nm tobermorita, jenita, C-S-H (I) e C-S-H(II)

	1,4nm tobermorita	C-S-H (I)	Jenita	C-S-H (II)
Proporção Molar				
CaO	5	5	9	9
SiO ₂	5,5	5	6	5
H ₂ O	9	6	11	11
Parâmetros da pseudo-célula²				
a (nm)	0,5624	0,560	0,996	0,993
b (nm)	0,3670	0,364	0,364	0,364
c (nm)	2,797	2,5	2,136	2,036
α	90,0°	90,0°	91,8°	90,0°
β	90,0°	90,0°	101,8°	106,1°
γ	90,0°	90,0°	89,6°	90,0°
Referências	A,B	B,C	D,B	E,B

Fonte: A, B, C, D, E *apud* TAYLOR, 1997. A (FARMER, V.C., JEEVARATNAM, J. SPEAKMAN, K., TAYLOR, H.F.M., 1966); B (TAYLOR, H.F.M., 1989); C (TAYLOR, H.F.M., 1950); D (GARD, J.A., TAYLOR, H.F.M., CLIFF, G., LORIMER, G.W., 1977); E (GARD, J.A., TAYLOR, H.F.M., 1976).

Com relação à estrutura jenita, Taylor (1997) afirma que esta é semelhante à tobermorita, embora possua algumas distinções. Em primeiro lugar, a espessura das camadas é diferente. Enquanto a estrutura 1,4nm tobermorita, possui espessura conforme o prefixo, para a jenita o valor é de 1,05nm. Outra diferença reside na parte central da cadeia. Para um certo número de átomos de cálcio centrais, na jenita ao menos a metade deles não estão ligados à cadeia de silicatos, mas a hidroxilas. A terceira distinção reside no fato de que, na parte

² Para a célula verdadeira, o valor de b é duas vezes maior e a mesma pode possuir diferentes graus de desorganização. Além disso, o valor de a e b pode ser diferente do apresentado para a pseudo-célula

central da jenita, a estrutura formada por cálcio e oxigênio é distorcida de modo diverso do que ocorre na estrutura 1,4nm tobermorita. Além disso, ocorrem outras diferenças no que tange a microestrutura da jenita e da tobermorita, conforme mostrou a Tabela 4.

Com relação ao C-S-H (I), Taylor (1997) afirma que tal composto pode ser considerado mais ordenado do que o C-S-H gel presente em pastas de cimento Portland em temperatura ambiente. A respeito do C-S-H(II), o autor afirma que o mesmo aparenta ser uma forma imperfeita da estrutura jenita, conforme mostra a Tabela 4. Além disso, a relação C/S do C-S-H (II) é próxima de 2,0, sendo, portanto, maior do que a da jenita.

Com relação ao C-S-H, Nonat (2004) afirma que, embora este seja considerado como um gel, o composto não é necessariamente amorfo. Segundo esse autor, o C-S-H em pastas de cimento hidratado pode ser considerado como uma rede de nanopartículas.

Analogamente ao apresentado por Taylor (1997), Paulon (2005) exhibe algumas imagens obtidas por microscopia eletrônica, as quais mostram a morfologia de cristais de etringita e de portlandita (Figuras 7 e 8).

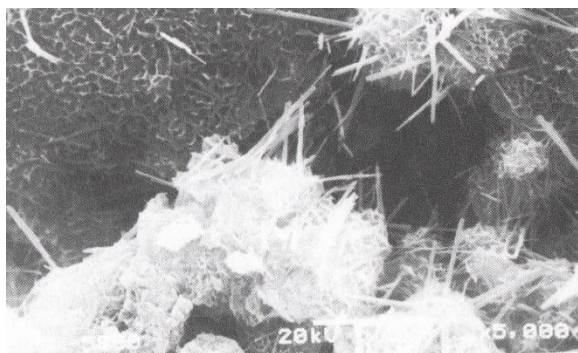


Figura 7– MEV exibindo cristais aciculares de etringita

Fonte: PAULON, 2005

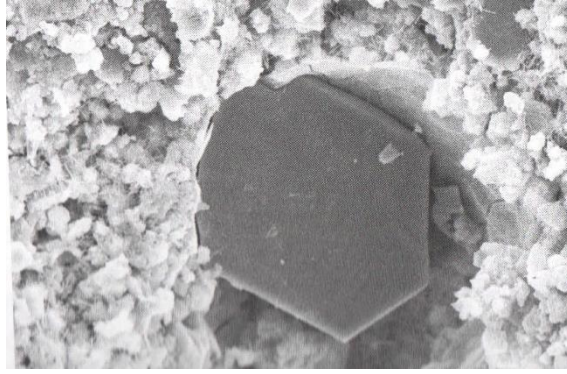


Figura 8 –MEV mostrando cristal hexagonal de portlandita

Fonte: PAULON, 2005

Por sua vez, Mehta e Monteiro (2006) avaliaram espécimes fraturadas de pastas de cimento Portland com idade de três dias. Por meio da microscopia eletrônica de varredura, os autores concluíram que os cristais de hidróxido de cálcio eram maciços, enquanto o C-S-H era fibroso e pouco cristalino (Figura 9). A referida técnica também permitiu a observação da morfologia típica de fases preparadas pela mistura de solução de aluminato de cálcio com solução de sulfato de cálcio (Figura 10).

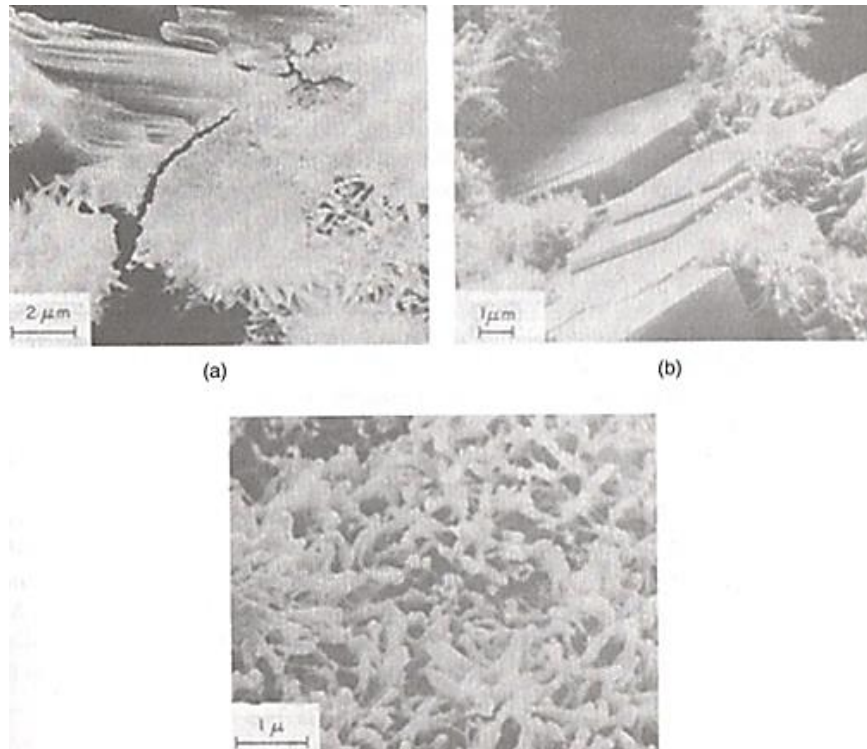


Figura 9 –Imagens MEV de pasta de cimento Portland com idade de 3 dias
 Fonte: MEHTA e MONTEIRO, 2006

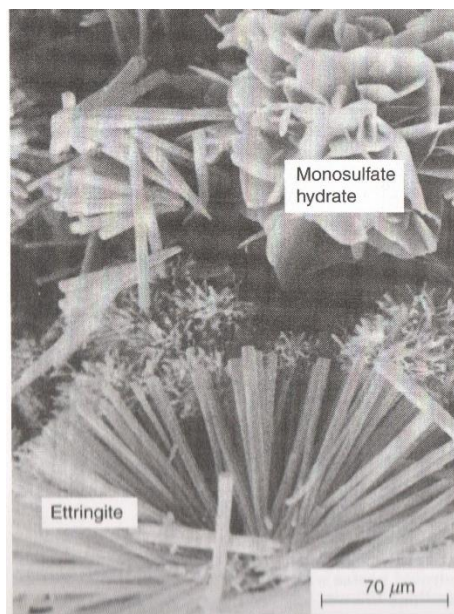


Figura 10 – Imagem MEV mostrando cristais de monosulfato hidratado e de etringita
 Fonte: MEHTA e MONTEIRO, 2006

Mehta e Monteiro (2006) afirmam que o C-S-H possui relação cálcio-silica (C/S) entre 1,5 e 2,0. A morfologia do composto varia de fibras pouco cristalinas a uma rede reticulada. Analogamente, Scrivener *et al.* (2016) estudaram a formação de C-S-H na superfície de grãos de cimento após quatro horas de hidratação (Figura 11).

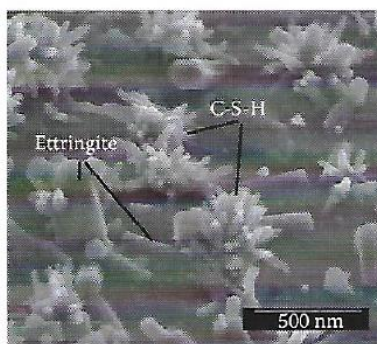


Figura 11 – Imagem MEV da superfície de grãos de cimento após quatro horas de hidratação.

Fonte: SCRIVENER *et al.*, 2016.

Taylor (1997), define o C-S-H oriundo de pastas de cimento como um gel rígido. Rangel (2006) apresenta uma definição para gel a qual está relacionada ao conceito de colóide.

Dentre as características que diferenciam um sistema coloidal de uma solução verdadeira estão a capacidade dos sistemas coloidais de difundir a luz, bem como sua tendência à aglomeração do disperso. Além disso, em um sistema coloidal o disperso ou “soluto” deve possuir ao menos uma de suas dimensões no intervalo de 1 a 100nm (RANGEL, 2006).

“Quando se formam precipitados volumosos de hidróxidos floclados, longas moléculas filamentosas, cadeias poliméricas ou lamelas, podem interligar-se por processos físicos ou químicos, dando origem a estruturas reticulares tridimensionais contínuas. Se todo o solvente onde foi produzida essa estrutura for

retido mecanicamente e imobilizado dentro da mesma, o corpo adquire um aspecto 'sólido' e é definido como gel (RANGEL, 2006, p.16).”

Muitos materiais solúveis podem precipitar-se na forma de gel, contudo muitos géis podem rapidamente retornar à condição de cristais de dimensão coloidal, dispersos no líquido. Por outro lado, a desidratação de um gel é capaz de produzir um corpo sólido e poroso. A sílica gel, empregada como adsorvente, é obtida dessa maneira (RANGEL, 2006).

“Pode-se entender o gel como um corpo tridimensional resultante da interligação de pequenos cristais, que se formam em um sistema com alto grau de supersaturação. O corpo gélico tem estrutura na forma de castelo de cartas que retém uma grande parte do líquido presente no sistema(...) (RANGEL, 2006, p.156)”

No que diz respeito à água existente na pasta de cimento, Mehta e Monteiro (2006) também apresentam uma classificação. A água capilar é aquela que ocupa os vazios maiores que 50\AA , a qual pode ser subdividida em dois grupos: água livre e água retida por tensão capilar. Esta ocupa capilares pequenos, isto é, com dimensões de 5 a 50nm e cuja remoção pode provocar retração do sistema. Por sua vez, a água livre ocupa vazios maiores do que 50nm e sua remoção não causa variação de volume.

Além da água capilar, existe a água adsorvida, isto é, aquela que está fisicamente adsorvida na superfície dos sólidos da pasta. A perda da água adsorvida é a principal responsável pela retração da pasta na secagem. Todavia, sua remoção ocorre por secagem da pasta a 30% de umidade relativa. Por sua vez, o quarto tipo é a água associada à estrutura do C-S-H, denominada água interlamelar, a qual é perdida mediante secagem a 11% de umidade relativa. A estrutura do C-S-H retrai consideravelmente quando a água interlamelar é perdida. Por fim, existe ainda a água quimicamente combinada, a qual é parte integrante da microestrutura de vários produtos hidratados. Conseqüentemente,

essa água não é perdida por secagem, embora possa ser removida por decomposição mediante aquecimento (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Em consonância com os estudos de Taylor (1997) e Nonat (2004), Ayuela *et al.* (2007) afirmam que o C-S-H é um composto pouco cristalino, embora exista alguma organização em escala nanométrica. A estrutura essencial do silicato de cálcio hidratado consiste em pequenas cadeias de silicato unidas por camadas de óxido de cálcio (CaO), conforme mostra a Figura 12. Essas cadeias geralmente são curtas, isto é, o número de átomos de silício é normalmente inferior a 10.

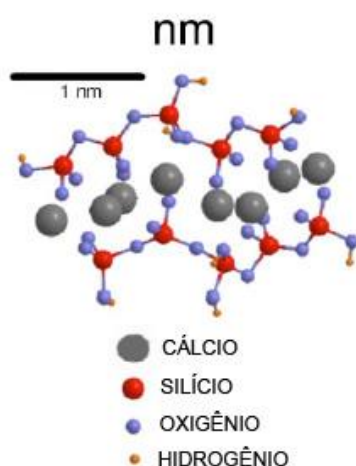


Figura 12 - Representação esquemática da nanoestrutura do C-S-H

Fonte: Adaptado de AYUELA *et al.*, 2007.

Kim *et al.* (2013) produziram C-S-H mediante mistura de CaO (oriundo de CaCO_3) com sílica ativa (SiO_2) e água. As relações C/S empregadas foram 0,9, 1,2 e 1,5. Como resultado, os autores obtiveram fórmulas estequiométricas para os silicatos de cálcio obtidos. Para a relação C/S de 0,9, a fórmula aproximada para o C-S-H foi $\text{C}_{0,7}\text{SH}_{0,6}$, enquanto para C/S 1,2 corresponde a fórmula $\text{C}_{1,0}\text{SH}_{0,8}$, sendo que para a relação mais alta a fórmula foi aproximadamente igual a $\text{C}_{1,2}\text{SH}_{2,4}$. Após a realização de ensaios por meio de diversas técnicas, os autores concluíram que a

polimerização dos silicatos aumenta com o decréscimo da relação C/S. Portanto, tais resultados corroboram com os obtidos por Cong e Kirkpatrick (1996).

Segundo Lothenbach *et al.* (2011), o C-S-H presente no cimento Portland tem uma composição de aproximadamente $1,5-1,9\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. O número n de moléculas de água depende da umidade relativa e da temperatura. Conforme esses autores, a adição de materiais cimentícios suplementares ricos em sílica resulta na formação de um C-S-H com baixo C/S. Este silicato de cálcio hidratado apresenta estrutura semelhante à tobermorita, porém com muitos defeitos, os quais ocorrem principalmente nos tetraedros de ligação da cadeia. A fração de tais defeitos determina o comprimento das cadeias, dimensão essa que pode ser medida por $^{29}\text{SiRMN}$ (ressonância magnética nuclear do isótopo 29 do silício). O comprimento médio das cadeias aumenta com a redução da relação C/S.

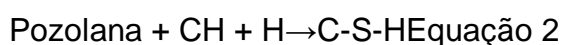
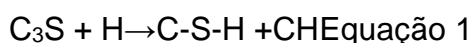
3.1.4 Reação pozolânica

Segundo Dal Molin (2005), as adições minerais podem provocar efeitos químicos e físicos na microestrutura do concreto. O efeito químico diz respeito à capacidade da adição reagir com a portlandita formada pela hidratação do cimento Portland. O resultado seria a formação de C-S-H adicional. Nesse sentido, a superfície específica e a composição química das adições interferem na velocidade da reação pozolânica.

No entanto, as adições podem gerar também efeitos físicos no concreto. Dentre eles está o efeito microfíler, que consiste no aumento da densidade da mistura, em função do preenchimento dos vazios pelas partículas da adição. Para que esse efeito seja significativo, o diâmetro médio das partículas deve ser igual ou menor do que o tamanho das partículas de cimento. Além disso, as adições também podem provocar o refinamento do tamanho dos poros e dos produtos de hidratação do cimento. Naquele caso, as partículas incorporadas atuam como pontos de nucleação para os produtos da hidratação. Em outras palavras, o

crescimento dos cristais ocorrerá nos poros preenchidos pela adição e pela água e não apenas a partir da superfície dos grãos de cimento. Como consequência, a reação de hidratação do cimento tornar-se-á mais rápida. Por outro lado, a adição restringe o espaço para o crescimento dos cristais, conseqüentemente, forma-se grande quantidade de cristais pequenos (DAL MOLIN, 2005).

Com relação à reação principal de formação do C-S-H, convém estabelecer uma comparação entre cimento Portland (Equação 1) e cimento Portland Pozolânico (Equação 2) (MEHTA e MONTEIRO, 2006).



A reação entre uma pozolana e o hidróxido de cálcio é denominada reação pozolânica. Ao observar a Equação 2, nota-se que a mesma consome hidróxido de cálcio ao invés de produzi-lo. Tal fato contribui para o aumento da durabilidade das pastas de cimento frente a meios ácidos. Além disso, os produtos da hidratação preenchem quantidade considerável de espaços capilares, o que melhora a resistência e a impermeabilidade do sistema (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Segundo Mehta e Monteiro (2006) existem dois efeitos físicos da reação das partículas da pozolana com a portlandita: o refinamento do tamanho de poro e o refinamento do tamanho de grão. A formação de produtos de hidratação secundários (em especial C-S-H adicional) ao redor das partículas da pozolana contribui para o preenchimento dos vazios capilares grandes com um material microporoso e de baixa densidade. A esse processo de substituição de vazios grandes por um produto microporoso com muitos vazios pequenos dá-se o nome de refinamento de tamanho de poro. Por sua vez, o refinamento de tamanho de grão diz respeito ao processo de conversão de cristais grandes e orientados de hidróxido de cálcio em grande quantidade de cristais menores e menos

orientados, bem como em produtos pouco cristalinos. Tal efeito é produzido pela nucleação de portlandita ao redor de partículas finas e bem distribuídas da pozolana. Tanto o refinamento do tamanho de poro, quanto o de grão podem incrementar a resistência da pasta de cimento.

Malhotra e Mehta (1996) afirmam que em concretos, adições minerais podem proporcionar alta resistência na zona de interface pasta-agregado. Nessa região a reação pozolânica é favorecida pela presença de partículas finas da adição mineral, do cimento e da elevada relação água-cimento. Sabe-se também que produzir zonas de transição mais fortes é essencial para gerar concretos de alto desempenho.

A respeito da reação pozolânica, Silva (2007) afirma que a sílica amorfa (principal constituinte das pozolanas) reage principalmente com o hidróxido de cálcio formado na hidratação dos silicatos de cálcio do clínquer ou do cimento Portland. As pozolanas isoladas não possuem capacidade aglomerante, isto é, elas necessitam de uma fonte de cálcio para que a reação ocorra. Não obstante, há pozolanas com mais de 25% de cálcio em sua composição química.

Para avaliação da atividade pozolânica, alguns métodos podem ser usados, como a determinação da resistência mecânica, a difração de raios X, a determinação do consumo de hidróxido de cálcio pela termogravimetria, dentre outras. O incremento da resistência mecânica é um indício da reação pozolânica, uma vez que a mesma produz C-S-H adicional. (SILVA, 2007).

Silva (2007) afirma que, para os aglomerantes hidráulicos, possuem atividade as adições que contenham predominância de silício, cálcio e alumínio. Além disso, é necessário que tais elementos estejam ao menos em estado parcialmente vítreo e apresentem área específica superior a $300\text{m}^2/\text{kg}$. Também é preciso considerar a alcalinidade em meio aquoso, a qual afeta a solubilidade dessas adições. Outro ponto importante é a presença de cal suficiente de modo a completar eventuais

deficiências de composição química das adições ou para participar como reagente ou ativador.

No Brasil, os materiais pozolânicos são regulamentados pela ABNT NBR 12653:2014 (Versão corrigida em 2015) e NBR 5752:2014, dentre outras. Esta aborda o índice de desempenho dos materiais pozolânicos em conjunto com o cimento Portland aos 28 dias, enquanto aquela determina os requisitos, isto é, os condicionantes para a classificação de um material como pozolana.

3.1.5 Sílica ativa

Aitcin (2000) define a sílica ativa como “um subproduto da fabricação do silício metálico, das ligas de ferro-silício e de outras ligas de silício”. A sílica ativa é composta principalmente de sílica (SiO_2), contudo pode conter também outros óxidos como Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O e K_2O .

A sílica ativa possui partículas praticamente esféricas, massa específica de aproximadamente $2,2\text{g/cm}^3$ e diâmetro de partículas de $0,1\mu\text{m}$ a $2\mu\text{m}$. Em outras palavras, suas partículas são em média 100 vezes menores do que a média das partículas de cimento. Ademais, a área específica da sílica ativa é de aproximadamente $15000\text{m}^2/\text{Kg}$ a $25000\text{m}^2/\text{Kg}$, sendo que para o cimento Portland comum esse valor é de cerca de $1500\text{m}^2/\text{kg}$. Outrossim, a sílica presente na sílica ativa encontra-se, em sua maior parte, na forma vítrea. (AITCIN, 2000).

Dal Molin (2005) menciona que as partículas de sílica ativa provenientes da produção de ferro silício possuem, em geral, dimensões maiores do que as oriundas da produção de silício metálico. A Figura 13 foi obtida pela técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com emprego de elétrons secundários e exibe a morfologia de partículas de sílica ativa com ampliação de 80000 vezes.

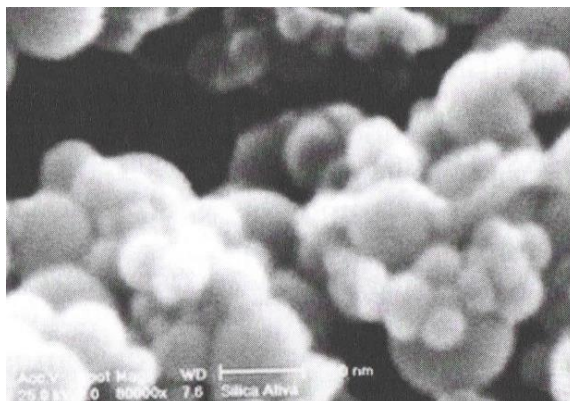


Figura 13 -Imagem MEV de partículas de sílica ativa

Fonte: DAL MOLIN, 2005 (Cortesia de Aguida Gomes de Abreu)

“A sílica ativa produz efeitos químicos e físicos na microestrutura do concreto. Ao contrário das pozolanas naturais, escórias e cinzas volantes, a reação $\text{Ca(OH)}_2 - \text{SiO}_2$ envolvendo a sílica ativa é rápida (e pouco variável), não sendo necessários longos períodos de cura para atingir as resistências ou baixas permeabilidades desejadas (DAL MOLIN, 2005, p. 359).”

De acordo com Lothenbach *et al.* (2011), a sílica ativa possui elevada atividade pozolânica. Por meio de cálculos termodinâmicos, notou-se que adições moderadas de SiO_2 provocam o consumo de portlandita (Figura 14). Se uma quantidade maior de sílica ativa é adicionada, a sílica reage com o C-S-H de alto teor de cálcio (similar à jenita), o que gera um aumento progressivo no C-S-H de baixo teor de cálcio (semelhante à tobermorita).

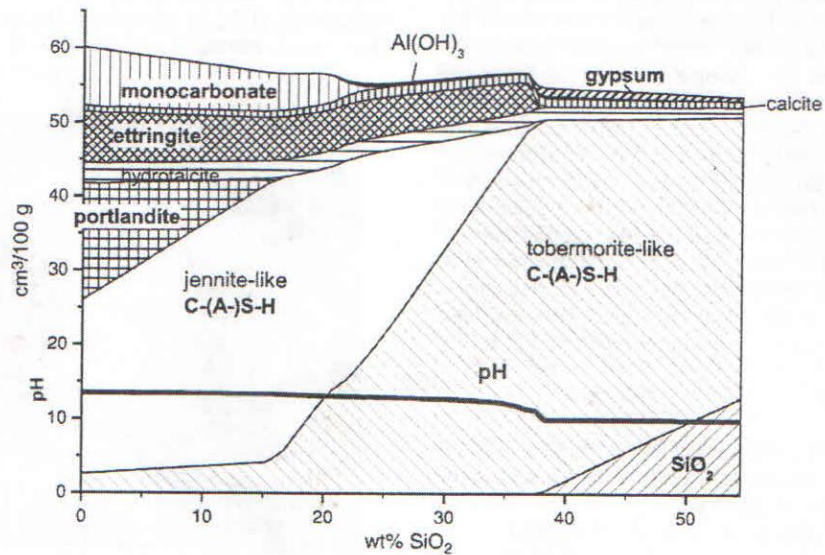


Figura 14 – Modelagem das alterações em cimento Portland hidratado misturado à sílica ativa, supondo a reação completa do cimento Portland.

Fonte: LOTHENBACH *et al.*, 2011.

Devido à forma esférica e às pequenas dimensões de suas partículas, a sílica ativa é eficiente no preenchimento dos espaços entre os grãos grandes de cimento, o que implica um decréscimo na demanda de água. Por outro lado, a elevada área específica tende a aumentar o consumo de água. Adições minerais muito finas, como a sílica ativa, produzem efeitos negativos, devidos ao intenso empacotamento das partículas. Quando empregada em teores acima de 3 e 4% da massa do cimento, a sílica ativa confere viscosidade ao concreto fresco (MALHORTA e MEHTA, 1996).

3.1.6 Nanosílica

Gleize (2007) alerta para a necessidade de reduzir a emissão de gás carbônico na atmosfera do planeta, bem como o consumo de materiais fósseis e de energia. De modo a alcançar tais objetivos, é conveniente reduzir a quantidade de clínquer empregado em materiais cimentícios. Por conseguinte, o cimento pode ser

substituído, preferencialmente em altos teores, por subprodutos industriais, como a sílica ativa, por exemplo. Todavia, convém encontrar maneiras de acelerar o desenvolvimento das propriedades mecânicas de pastas de cimento, concretos e argamassas, sem prejuízo da durabilidade. Em vista disso, o domínio dos nanoprocessos em termos da reatividade de superfície e de nanoestrutura dos hidratos pode contribuir para a produção dos materiais cimentícios almejados.

Devido aos avanços no campo da nanotecnologia, vários tipos de sílica amorfa de dimensões nanométricas estão em estudo. Considerando que estes materiais possuem área superficial maior do que a da sílica ativa, muitos pesquisadores esforçam-se em investigar os efeitos da nanosílica nas propriedades dos materiais cimentícios (MADANI *et al.*, 2012).

A despeito da quantidade de artigos publicados, a influência da nanosílica nas propriedades dos materiais cimentícios ainda não foi plenamente definida. Existem diferentes tipos de nanosílica, dentre as quais podem-se citar as nanosílicas pirogênicas (*fumed nanosilicas*), nanosílicas precipitadas, nanosílica gel e nanosílica hidrosol. Evidentemente, cada tipo possui propriedades peculiares. Por exemplo, as nanosílicas das classes pirogênica, precipitada e gel normalmente apresentam-se na forma de aglomerações relativamente grandes de partículas esféricas. Por sua vez, as partículas de nanosílica hidrosol estão monodispersas em água (MADANI *et al.*, 2012).

Em suas pesquisas sobre a microestrutura do C-S-H, Ayuela *et al.* (2007) optaram pela nanosílica coloidal em solução aquosa com concentração de 45% em massa. A solução foi estabilizada com Na₂O a 0,15% de concentração. Isto posto, os autores concluíram que a adição dessa nanosílica interfere nas cadeias de C-S-H. Segundo os autores, a nanosílica libera monômeros de silicato extras e promove a fusão com dímeros. Conseqüentemente, ocorre o aumento da proporção de pentâmeros, isto é, cadeias de C-S-H com cinco tetraedros de silicato. Tal modificação influenciou as propriedades macroscópicas das pastas de cimento

estudadas. Por exemplo, a resistência à compressão foi de 53 para 72MPa nas amostras, o que resulta em um aumento de 36%. Foram produzidas pastas de cimento com relação a/c de 0,4, sendo que a água presente na nanosílica foi considerada, de modo a manter a relação a/c estipulada.

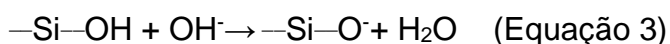
Senff *et al.* (2009) estudaram os impactos de nanosílica amorfa nas propriedades reológicas de argamassas de cimento. A nanosílica empregada continha 30% de sólidos em massa, área específica de 300m²/g e tamanho médio de partículas de 9nm. As argamassas possuíam relação água-aglomerante (a/agl) de 0,35, bem como diferentes teores de nanosílica, a saber: 0%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% em massa. A nanosílica foi utilizada em substituição ao cimento e foi empregado aditivo superplastificante a base de policarboxilato em 2% em massa de material aglomerante. Para as argamassas, a relação cimento/agregado foi de 1:2 em massa.

De acordo com Senff *et al.* (2009), o uso de nanosílica nas misturas reduziu o espalhamento na mesa de fluxo devido ao aumento da coesão na argamassa. Argamassas com 2,5% de nanosílica apresentaram redução de 32,8% no espalhamento em comparação com aquelas sem nanosílica. Em suma, a nanosílica reduziu a quantidade de água disponível para a lubrificação das misturas, embora as argamassas possuíssem 2% de aditivo superplastificante em massa.

Madani *et al.* (2012) utilizaram nanosílica hidrosol de diferentes tamanhos para produzir pastas de cimento. As nanosílicas possuíam áreas específicas de 100, 200 e 300 m²/g. A parcela de água existente nas nanosílicas foi considerada como parte da água da mistura. Os autores também empregaram diferentes porcentagens de substituição da nanosílica pelo cimento. A relação a/agl foi de 0,27, contudo, nenhum agente dispersante foi utilizado.

Conforme os autores, embora a nanosílica possa estar inicialmente monodispersa em água, tal situação pode alterar-se quando a mesma entra em contato com a pasta de cimento. A suspensão coloidal será estável se as forças de repulsão predominarem. No entanto, se as forças de atração prevalecerem, as partículas aglomerar-se-ão. Portanto, a estabilidade inicial da nanosílica hidrosol deve-se a intensas forças eletrostáticas de repulsão (MADANI *et al.*, 2012).

Conforme Roberts (2006) *apud* Madani *et al.* (2013), uma das maneiras de garantir a predominância das forças de repulsão é ajustar o pH da solução. As categorias de nanosílica empregada por Madani *et al.* (2013) possuíam pH de 9 ou 10, conforme o tipo. Em pH alto, o íon hidroxila (OH⁻) pode reagir com o grupo silanol de modo a formar grupos negativamente carregados na superfície das partículas de nanosílica (Equação 3) (ROBERTS, 2006 e CHEN *et al.*, 2007 *apud* Madani *et al.*, 2013).



Contudo, nos primeiros minutos da hidratação, o pH do fluido existente nos poros atinge valores acima de 12. A alta concentração de íons de cálcio (Ca⁺²) desestabiliza as partículas de nanosílica (Equação 4) (MADANI *et al.*, 2012).



A adsorção de íons Ca⁺² na superfície das partículas de sílica reduz a carga negativa da superfície, diminui a força eletrostática de repulsão e, conseqüentemente, contribui para a aglomeração da nanosílica, a qual estava inicialmente monodispersa (MADANI *et al.*, 2012).

Com relação ao espalhamento das pastas de cimento em mesa de fluxo, Madani *et al.* (2012) verificaram que acréscimos na dosagem de nanosílica reduziram a fluidez das misturas (Figura 15). Ademais, para um dado teor de substituição, a

fluidez das pastas diminuiu com o acréscimo da área específica da nanosílica. A quantidade de água retida por esta pozolana em virtude de sua aglomeração parece contribuir para o decréscimo da trabalhabilidade das misturas. Tais resultados são coerentes com os expostos por Senff *et al.* (2009).

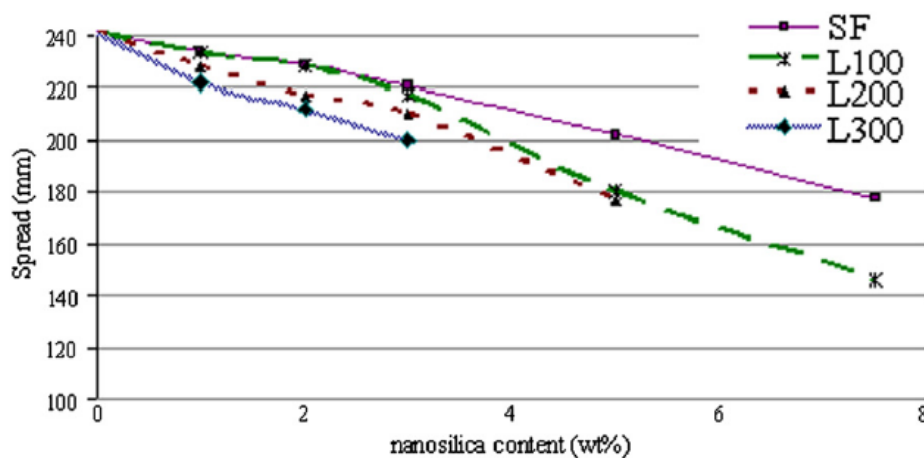


Figura 15 – Espalhamento em mesa de fluxo para pastas de cimento com nanosílica hidrosol

Fonte: MADANI *et al.*, 2012.

Segundo Delgado (2013), o gel C-S-H originado da nanosílica estabilizada apresenta menor relação C/S e possui menos defeitos cristalinos do que o C-S-H proveniente da hidratação do cimento Portland.

Por sua vez, Kong *et al.* (2015) utilizaram um teste de sedimentação para observar a dispersão e sedimentação das partículas do cimento em meio aquoso com nanosílica. Empregaram-se nanosílica com aglomerações na microescala (NS) e sílica sol coloidal com nanopartículas monodispersas (SS). Cada tipo de nanosílica foi dispersa em 25mL de água em tubos diferentes, os quais foram agitados durante um minuto. Em seguida, adicionou-se 5g de cimento a cada tubo, os quais foram agitados por um minuto e permaneceram em repouso por quinze minutos. Convém notar que o ensaio foi monitorado por uma câmera de

vídeo e o teor de nanosílica foi de 2% (por massa de cimento) tanto na amostra SS quanto na NS.

Por meio do teste de sedimentação, Kong *et al.* (2015) perceberam que, tanto na amostra controle quanto na amostra NS as partículas do cimento dispersaram-se e sedimentaram-se imediatamente após a adição das mesmas nos tubos. Contudo, na amostra SS, as partículas do cimento aglomeraram, permaneceram em suspensão e em seguida sedimentaram-se lentamente. Após o período de repouso, para a amostra SS, o volume de sedimentação foi claramente maior do que para a amostra controle e para a amostra com nanosílica com aglomerações na microscala (Figura 16).



Figura 16 - Comparação entre o volume de sedimentação para soluções de cimento sem nanosílica (Blank), com 2% de nanosílica com aglomerações (NS 2%) e com 2% de nanosílica monodispersa (SS 2%).

Fonte: KONG *et al.*, 2015

Para o mesmo ensaio, produziu-se também uma amostra com 18,75% de nanosílica sol coloidal com partículas monodispersas (SS 18,75%). Para esse exemplar, notou-se que todas as partículas do cimento coagularam na forma de

grumos (Figura 17). Notou-se que após agitação manual, a solução não foi capaz de fluir pelo tubo (Figura 18) (KONG *et al.*, 2015).



Figura 17 – Amosta SS 18,75% antes da agitação manual.

Fonte: KONG *et al.*, 2015



Figura 18 – Amosta SS 18,75% após a agitação manual.

Fonte: KONG *et al.*, 2015

Kong *et al.*(2015) concluíram que ao entrar em contato com a água, as partículas do cimento liberaram íons Ca^{+2} e OH^- . Consequentemente, elevou-se o pH da solução. Portanto, a sílica sol no entorno das partículas do cimento evoluiu para uma estrutura gel. A transformação da sílica coloidal para sílica em estado gel evitou a coagulação da nanosílica, contudo, aglomerou as partículas do cimento. Logo, deduz-se que é o comportamento final das aglomerações e agregações que controla os efeitos de preenchimento e de ação pozolânica, a despeito das nanopartículas individuais. Tais resultados corroboram os estudos de Madani *et al.* (2013) sobre o comportamento das partículas de nanosílica quando em contato com o cimento em meio aquoso.

De modo similar ao que ocorre com outros géis, a sílica gel tem sido amplamente usada como meio de difusão para o crescimento de cristais. O efeito mais significativo do gel é a redução da velocidade de difusão dos reagentes químicos, resultando no decréscimo das taxas das reações. Consequentemente, formam-se cristais maiores em comparação aos criados por reações rápidas em meio aquoso (KONG *et al.*, 2015).

NolliFilho (2015) estudou os efeitos da nanosílica estabilizada em concretos de alto desempenho, no que tange as propriedades mecânicas destes. Foram produzidas amostras com nanosílica estabilizada em aditivo superplastificante a base de policarboxilato. Ademais, produziram-se misturas com essa nanosílica e sílica ativa, de modo a avaliar o efeito combinado das duas pozolanas. A sílica ativa empregada possuía área superficial de $20000 \text{ m}^2/\text{g}$ e encontrava-se na forma de suspensão em água na proporção 50:50, sendo a água de suspensão descontada da água do traço. O concreto com adição de nanosílica estabilizada apresentou abatimento de tronco de cone de Abrams maior do que o de referência, porém menor que o do concreto com a mistura das duas pozolanas.

Segundo Nolli Filho (2015), a nanosílica estabilizada melhorou as propriedades mecânicas (resistência à compressão, resistência à tração diametral e módulo de

elasticidade) do concreto. Os melhores resultados foram obtidos para o concreto contendo a mistura da nanosílica estabilizada e a sílica ativa, demonstrando um efeito sinérgico das duas pozolanas.

3.2 TÉCNICAS DE ENSAIO E SUAS APLICAÇÕES

3.2.1 Reometria

Segundo Neville (2002), embora o estado fresco do concreto seja de interesse transitório, deve-se notar que a resistência do material é seriamente afetada pelo grau de compactação. Portanto, é fundamental que a consistência da mistura permita que o concreto seja transportado, lançado, adensado e finalizado de maneira fácil e sem segregação. Em vista disso, as propriedades do estado fresco devem ser estudadas.

Uma das propriedades do concreto fresco é sua trabalhabilidade. Há diversas definições para esse termo, no entanto estas são quase sempre qualitativas e refletem um ponto de vista específico. Um concreto que pode ser facilmente compactado é dito trabalhável, embora o conceito de trabalhabilidade como facilidade de lançamento e resistência à segregação seja reducionista. Ademais, dosar uma mistura de concreto trabalhável pode variar conforme situações distintas. Por exemplo, uma trabalhabilidade aceitável para um concreto massa pode não ser adequada à produção de um concreto magro ou de uma peça densamente armada. Infelizmente, não há testes capazes de medir diretamente a trabalhabilidade. Todavia, muitos esforços são feitos no sentido de correlacionar a trabalhabilidade com alguma propriedade física facilmente mensurável. Conquanto nenhum desses procedimentos seja plenamente satisfatório, eles podem prover informações úteis para algumas situações singulares (NEVILLE, 2002). À vista disso, pode-se concluir que o método de medição deve ser escolhido conforme a situação peculiar para o qual o concreto foi dosado.

Neville (2002) afirma que o ensaio de abatimento de tronco de cone (*slump test*) é largamente empregado nos canteiros de obra de diversos países. Entretanto, segundo Hoppe Filho *et al.* (2007), tal ensaio é deficiente quanto à caracterização reológica do concreto, uma vez que não fornece informações sobre o fluxo do material, como por exemplo, a capacidade do mesmo de ser bombeado. Logo, deve-se proceder à caracterização reométrica prévia do concreto de modo a conhecer o comportamento do material durante o período de manuseio.

Assy (2004) afirma que as pastas de cimento podem ser classificadas como fluidos. De acordo com Foxet *al.* (2010), “fluido é uma substância que se deforma continuamente sob a aplicação de uma tensão de cisalhamento (tangencial), não importando quão pequeno seja o seu valor”. Por sua vez, Hope Filho *et al.* (2007) afirma que a ciência que estuda o comportamento dos fluidos é a reologia, sendo que ela pode ser empregada na avaliação do comportamento do concreto no estado fresco.

Segundo Machado (2002), há fluidos que se deformam contínua e irreversivelmente sob a ação de um sistema de forças, sendo tal deformação denominada de escoamento. Nesse caso, a taxa de deformação é expressa em função da tensão. Por sua vez, a resistência de um fluido a qualquer mudança de posição corresponde à grandeza física denominada viscosidade ou coeficiente de viscosidade. O autor define também o termo *curvas de fluxo*, isto é, gráficos que indicam como a tensão de cisalhamento varia em relação à taxa de cisalhamento para um dado fluido.

Assy (2004) afirma que as pastas de cimento podem ser classificadas como fluidos não-newtonianos.

“Todo fluido, cuja relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento não é constante, é denominado de não-newtoniano, considerando ainda a temperatura e a pressão constantes e o escoamento laminar³ (MACHADO, 2002, p. 24)

Conforme Machado (2002), para um fluido não-newtoniano, a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento, de modo que fluidos dessa categoria podem ser definidos pela Equação 5:

$$\mu_a = \frac{\tau}{\gamma} \quad \text{Equação 5}$$

Na Equação 5, μ_a é a viscosidade aparente, τ é a tensão cisalhante e γ é a taxa de cisalhamento. Conseqüentemente, sempre que for citada, a viscosidade aparente deve ser acompanhada da taxa de cisalhamento correspondente (MACHADO, 2002).

Ademais, existem fluidos para os quais há uma dependência entre a tensão cisalhante e o tempo em vista de uma taxa de cisalhamento constante. Tais fluidos são classificados em reopéxicos e tixotrópicos. Mantida a taxa de deformação, os fluidos reopéxicos aumentam a viscosidade ou a tensão cisalhante com o passar do tempo. Todavia, para uma certa taxa de cisalhamento, os fluidos tixotrópicos reduzem a viscosidade ou a tensão de cisalhamento (MACHADO, 2002).

Para um melhor entendimento da tixotropia, convém observar a Figura 19, a qual representa um experimento no qual a taxa de cisalhamento aumenta continuamente, sendo posteriormente reduzida de maneira uniforme (MACHADO, 2002).

³ Segundo Machado (2002), o escoamento laminar caracteriza-se pelo deslocamento de camadas de fluido por meio de linhas de corrente, retas ou curvas, paralelas à direção do escoamento, sem que ocorra mistura macroscópica. O escoamento laminar também é chamado de escoamento viscoso.

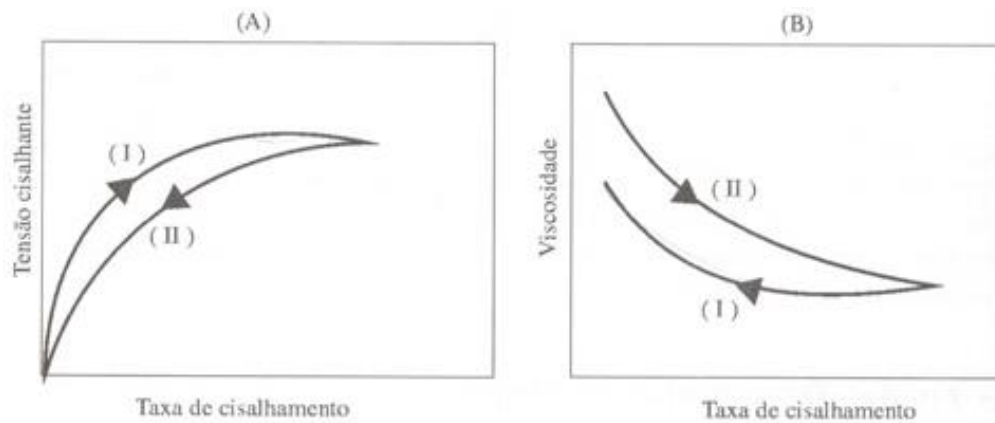


Figura 19– Tensão cisalhante (A) e viscosidade (B) em função da taxa de cisalhamento

Fonte: MACHADO, 2002. Extraída de Schramm, A Practical Approach to Rheology and Rheometry, 1994. Reproduzida com permissão de Thermo Haake GmbH.

Ao observar a Figura 19 (A), percebe-se que as curvas não são coincidentes, isto é, constituem um fenômeno denominado histerese. A área entre as duas curvas constitui a magnitude da tixotropia do fluido. Por outro lado, a análise da Figura 19 (B) permite perceber que quando a taxa de cisalhamento cresce (curva II) a viscosidade diminui. Entretanto, à medida que a taxa de cisalhamento reduz a viscosidade aumenta (curva I). Contudo, o aumento da viscosidade em I não alcança os valores típicos da curva II, isto é, para um mesmo valor da taxa de cisalhamento existem dois valores de viscosidade. A diferença entre esses valores é influenciada pelo grau de tixotropia do fluxo. Uma das explicações possíveis para o aumento da viscosidade do fluxo em repouso ou a baixas taxas de cisalhamento é a formação de uma estrutura gel. Por outro lado, uma vez que essa estrutura é mantida por ligações fracas, a mesma pode ser rompida com facilidade (MACHADO, 2002).

Conforme Machado (2002), a viscosimetria dedica-se à caracterização de um fluido viscoso por meio de instrumentos de medida, procedimentos e métodos.

Trata-se da medição de grandezas físicas que possam ser transformadas em unidades de tensão e taxa de cisalhamento e, conseqüentemente, de viscosidade. Os equipamentos dedicados a essas medições são chamados de viscosímetros ou reômetros. Aqueles são instrumentos de aplicação mais limitada, enquanto estes são de uso mais abrangente.

Os viscosímetros mais comuns baseiam-se em maneiras de escoamento amplamente conhecidas pela mecânica dos fluidos e os reômetros seguem os mesmos princípios dos viscosímetros rotativos. No entanto, os reômetros possuem algumas diferenças mecânicas de modo a permitir o controle da tensão ou da taxa de cisalhamento (MACHADO, 2002).

Conforme Hoppe Filho *et al.* (2007) a “reometria é a tendência atual para avaliação do comportamento no estado fresco do concreto”.

Betioli *et al.* (2009) empregaram três técnicas para avaliar o comportamento reológico de pastas de cimento: reometria de fluxo, reometria rotacional e *squeeze-flow*. Apesar de eventualmente apresentarem a mesma geometria (Figura 20), cada um desses ensaios permite obter informações distintas.

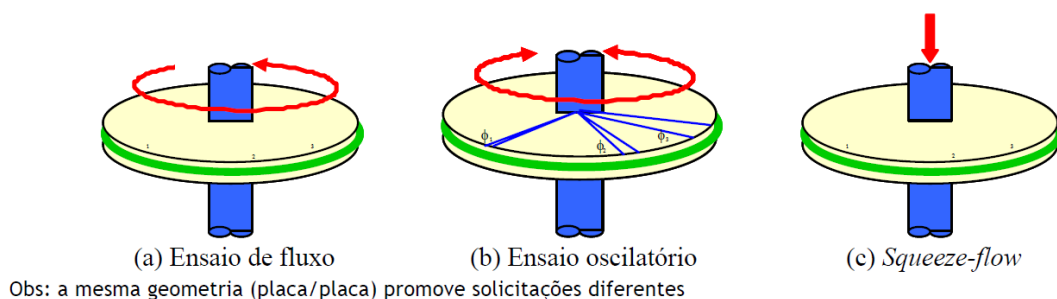


Figura 20 – Ilustração esquemática de três ensaios reológicos

Fonte: BETIOLI *et al.*, 2009.

Os ensaios de fluxo são indicados para avaliar os efeitos de aditivos e adições. Por outro lado, para avaliar a evolução da hidratação do cimento, recomenda-se o ensaio oscilatório. Por fim, o método *squeeze-flow* é útil para simular as condições de fluxo de uma pasta de cimento entre agregados graúdos e miúdos no interior de argamassas e concretos (BETIOLI *et al.*, 2009).

De modo a realizar ensaios de fluxo, Betioli *et al.* (2009) produziram pastas com cimento do tipo CII-F 32, pois essa categoria de material não possui adições ativas, como pozolanas, por exemplo. Foram produzidos dois espécimes: um com 15 minutos de hidratação e outro com 60 minutos, ambos com relação água-cimento de 0,38. O equipamento escolhido para o teste foi um reômetro rotacional com tensão controlada (AR 2000, TA Instruments).

Os resultados obtidos pelos autores constam da Figura 21, na qual os símbolos cheios correspondem ao acréscimo da taxa de cisalhamento e os símbolos vazios, ao decréscimo. A viscosidade aparente mostrada na Figura 21(b) foi determinada pela razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (BETIOLI *et al.*, 2009).

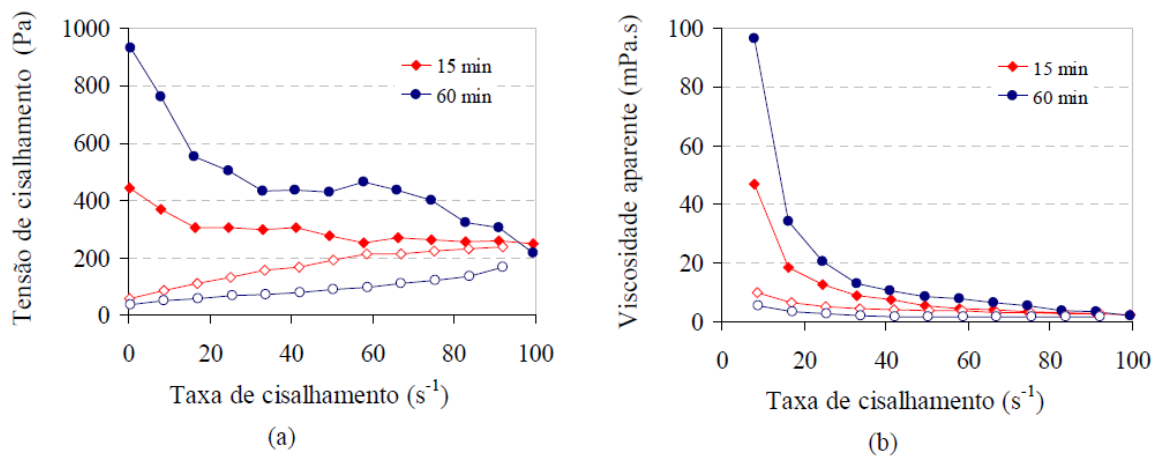


Figura 21 – Gráficos do ensaio de fluxo em pastas de cimento Portland

Fonte: BETIOLI *et al.*, 2009.

Betioli *et al.* (2009) afirmam que a forma da curva da Figura 21(a) é típica dos materiais com estrutura aglomerada, sendo que a elevação da taxa de cisalhamento promove o rompimento da estrutura das partículas. Ao comparar pastas com idades diferentes, Betioli *et al.* (2009) concluíram que o valor elevado da tensão de cisalhamento da pasta com idade de 60 minutos resulta de uma estrutura mais aglomerada estabelecida principalmente por meio de fenômenos físicos. As tensões de escoamento para cada amostra foram obtidas pela extrapolação da tensão de cisalhamento para taxa de cisalhamento igual a zero, conforme exibe a Figura 21(a). Por conseguinte, os valores encontrados constituem a Tabela 5. Nota-se que a tensão de escoamento a 60 minutos é maior do que a correspondente à amostra com idade de 15 minutos. Contudo, ao comparar a tensão de escoamento obtida pelo ensaio de fluxo com os valores encontrados por outros métodos de ensaios, nota-se que os resultados são desiguais (BETIOLI *et al.*, 2009).

Tabela 5 – Tensão de escoamento para pastas de cimento determinados por diferentes técnicas de ensaio

	Ensaio de Fluxo	Ensaio Oscilatório	Squeeze-Flow
Amostras	Tensão de Escoamento (Pa)	Tensão de Escoamento (Pa)	Tensão de Escoamento (Pa)
15 min	450	43	100
60 min	900	100	500

Fonte: BETIOLI *et al.*, 2009.

Por sua vez, Senff *et al.* (2009) utilizaram o viscosímetro Viscomat PC para avaliar o comportamento reológico de argamassas de cimento com nanosílica e com superplastificante a base de ácido carboxílico. Os autores observaram que as misturas com nanosílica apresentaram elevados valores de torque durante todo o ensaio, devido ao acréscimo da viscosidade plástica e da tensão de escoamento.

Senff *et al.*(2010) produziram pastas de cimento com 1,0% de nanosílica em suspensão e com diferentes teores de aditivo superplastificante (à base de ácido policarboxílico). O nanomaterial possuía partículas com dimensões de 3 a 150 nm e área superficial entre 20 e 1000 m²/g. Ademais, a água incorporada a este foi descontada da água do traço. O cimento utilizado foi o CP V ARI RS, a relação a/agl foi de 0,4 e, para o ensaio, empregou-se viscosímetro rotacional. As Figuras 22 e 23 exibem os resultados para a pasta de referência e para a pasta com nanosílica, respectivamente. Nota-se que em ambas as ilustrações, representaram-se tanto o ciclo ascendente (aumento da taxa de cisalhamento), quanto o ciclo descendente (redução da taxa de cisalhamento).

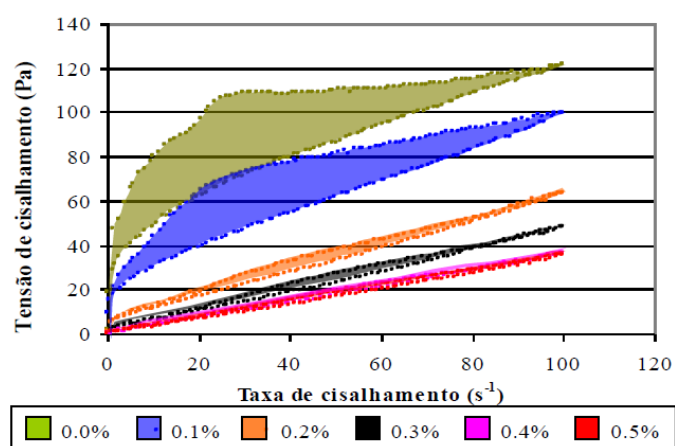


Figura 22 – Curvas de fluxo para pastas de cimento com 0 a 0,5% de aditivo superplastificante

Fonte: SENFF *et al.*, 2010

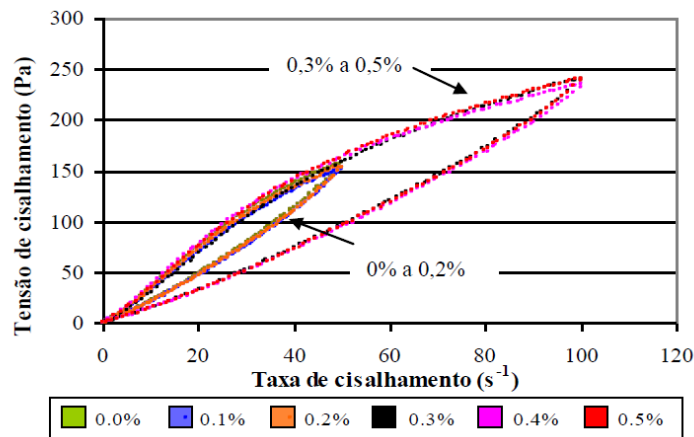


Figura 23 – Curvas de fluxo para pastas de cimento com 1,0% de nanosílica e 0 a 0,5% de aditivo superplastificante

Fonte: SENFF *et al.*, 2010

3.2.2 ²⁹Si RMN MAS estado sólido

Conforme Silva (2005), a ressonância magnética nuclear, como outras formas de espectroscopia, consiste na interação da radiação eletromagnética com a matéria. No entanto, a técnica difere das demais pois a separação entre os níveis de energia é o resultado da interface entre o momento magnético ($\vec{\mu}$) de um núcleo atômico com um campo magnético aplicado (\vec{B}_0). Além disso, a interação ocorre com a componente magnética da radiação, em detrimento da componente elétrica.

“Quase todos os elementos químicos têm ao menos um isótopo com um núcleo atômico que possui momento magnético ($\vec{\mu}$), e quando este é colocado em um campo magnético externo, e a ele for aplicada uma excitação com frequência igual a sua frequência de precessão (ν_0), tal núcleo é retirado de seu estado de equilíbrio. Após a retirada do campo de RF, este núcleo tende a voltar ao seu estado fundamental de equilíbrio através dos processos de relaxação spin-rede (T_1) e relaxação spin-spin (T_2)” (SILVA, 2005, p.8).

Mazzola (2009) afirma que um núcleo de hidrogênio possui um movimento de giro (spin ou momento angular) em torno de seu próprio eixo. Em virtude de possuir carga, a partícula em movimento gera um campo magnético, logo comporta-se como um pequeno dipolo magnético, com um momento magnético (μ) associado.

Quando os momentos magnéticos não possuem uma orientação definida, a magnetização resultante é igual a zero. No entanto, quando é aplicado um campo magnético de, por exemplo, 1,5 T, os núcleos de hidrogênio serão orientados conforme mostra a Figura 24. Nesse caso, o momento angular de spin pode alinhar-se a favor (estado de menor energia) ou contra o campo (estado de maior energia). Em virtude da existência do spin e da tendência de alinhamento com o campo magnético aplicado surge o movimento de precessão (MAZZOLA, 2009).

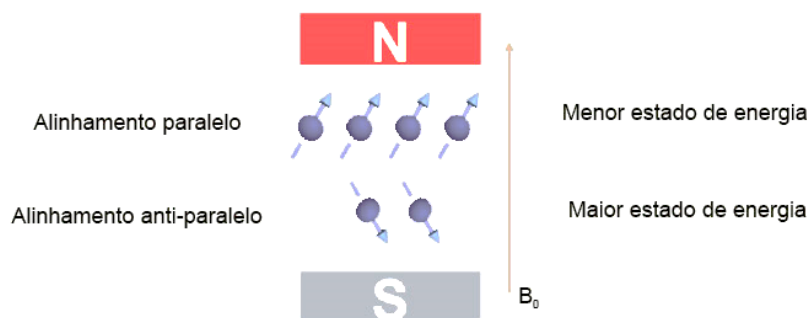


Figura 24 – Orientações dos momentos angulares de spin provocadas por campo magnético externo

Fonte: MAZZOLA, 2009. Editada a cor do fundo pela autora.

Por meio de um sistema de eixos coordenados, pode-se definir o vetor magnetização resultante (M_0). Conforme indica a Figura 25, o eixo z (denominado longitudinal) corresponde à direção de aplicação do campo magnético (B_0). Por sua vez, os eixos x e y constituem o plano transversal (MAZZOLA, 2009).

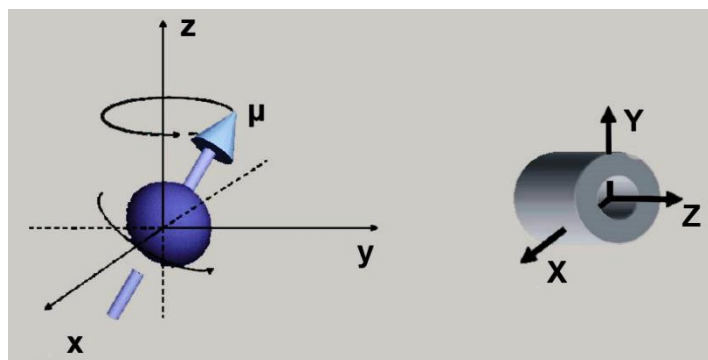


Figura 25– Eixos e momento magnético (μ) de um núcleo de hidrogênio

Fonte: MAZZOLA, 2009. Editada a cor do fundo pela autora.

Os spins com alinhamento paralelo e antiparalelo podem anular-se mutuamente. Consequentemente, haverá um vetor de magnetização resultante (M_0) alinhado com o eixo longitudinal (eixo z) (MAZZOLA, 2009).

Segundo Skibsted (2016) a principal vantagem da ressonância magnética no estado sólido é a seletividade nuclear-spin, isto é, um spin nuclear isótopo da tabela periódica (por exemplo, ^1H , ^{27}Al , ^{29}Si) é detectado por vez. O resultado é um espectro simples, porém informativo, para sistemas complexos de fases múltiplas, como os materiais cimentícios. Além disso, a RMN é mais sensível à estrutura local, logo permite estudar não apenas as fases cristalinas, mas também os componentes amorfos. Portanto, a RMN é adequada à avaliação das diversas fases do C-S-H produzidas por meio da hidratação do cimento Portland.

O procedimento de rotação das amostras em torno do Ângulo Mágico (MAS) promoveu o avanço da tecnologia da ressonância magnética nuclear de estado sólido em alta resolução. Ainda na década de oitenta, tal técnica possibilitou o estudo de núcleos diferentes do ^1H e do ^{13}C , com destaque para o ^{27}Al e ^{29}Si (SKIBSTED, 2016).

Cong e Kirkpatrick (1996) aplicaram a ^{29}Si NMR MAS para estudo do silicato de cálcio hidratado. Os autores preparam três tipos de amostras: SEWCS, SCFUM e CSHFS. Este grupo (CSHFS) foi elaborado mediante reação de sílica ativa com $\beta\text{-C}_2\text{S}$ de elevada reatividade. Por sua vez, o espécime SCFUM foi preparado mediante reação aquosa de sílica ativa com CaO. Por fim, a amostra SEWCS resultou da hidratação progressiva de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ de elevada reatividade. Entretanto, para cada amostra houve variações nos teores dos elementos constituintes, conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Teores de algumas⁴ amostras empregadas no ensaio RMN

AMOSTRA	C/S	SiO ₂	CaO	H ₂ O	C/S
	Inicial	(+1%)	(+2%)	Total	Final
SEWCS2	2,0	16,74	29,59	53,67	1,77
SEWCS3	2,0	18,53	28,93	52,56	1,56
SEWCS5	2,0	20,57	28,62	50,82	1,39
SEWCS7	2,0	25,19	26,77	48,04	1,06
SEWCS8	2,0	26,92	26,23	46,85	0,97
SCFUMa	2,0	18,94	32,22	48,84	1,70
SCFUMb	1,80	20,28	31,18	48,54	1,54
SCFUMc	1,70	21,62	31,24	47,16	1,45
SCFUMf	1,20	21,95	24,82	53,23	1,13
SCFUMg	0,90	28,62	25,09	46,29	0,88
SCFUMi	0,40	41,01	16,72	42,28	0,41

Fonte: CONG e KIRKPATRICK, 1996

Os resultados obtidos pelos autores constam na Figura 26. Nota-se a existência de dois picos maiores (-79,5 e -85,3 ppm), os quais correspondem aos sítios Q¹ e

⁴ Os autores não apresentaram os teores das amostras CSHFS.

Q^2 respectivamente. Os sítios Q^1 caracterizam dímeros ou sítios no final da cadeia de tetraedros de silicatos. Por sua vez, Q^2 corresponde a sítios no meio da cadeia de silicatos. Não há evidências da presença de sítios Q^0 , o qual corresponde a monômeros e cujo pico de ressonância é de cerca de -71ppm. (CONG e KIRKPATRICK, 1996).

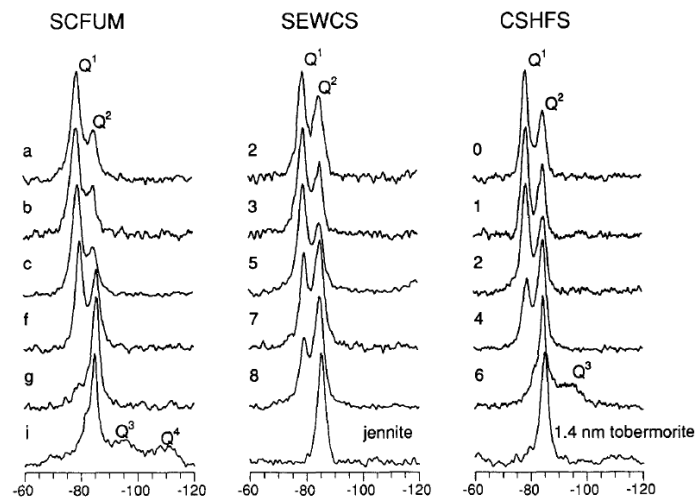


Figura 26 –Espectros de ^{29}Si NMR MAS de três séries de amostras selecionadas
 Fonte: CONG e KIRKPATRICK, 1996

Resultados similares aos de Cong e Kirkparick (1996) foram obtidos por Porteneuve *et al.* (2002). Estes autores produziram amostras de concreto com diferentes tipos de sílica ativa curadas durante um mês e observaram picos relativos aos sítios Q_1 e Q_2 para o C-S-H. Além disso, notou-se a existência de grão de cimento (sítio Q^0) e sílica ativa (sítio Q^4 , pico -110,6ppm) (Figura 27).

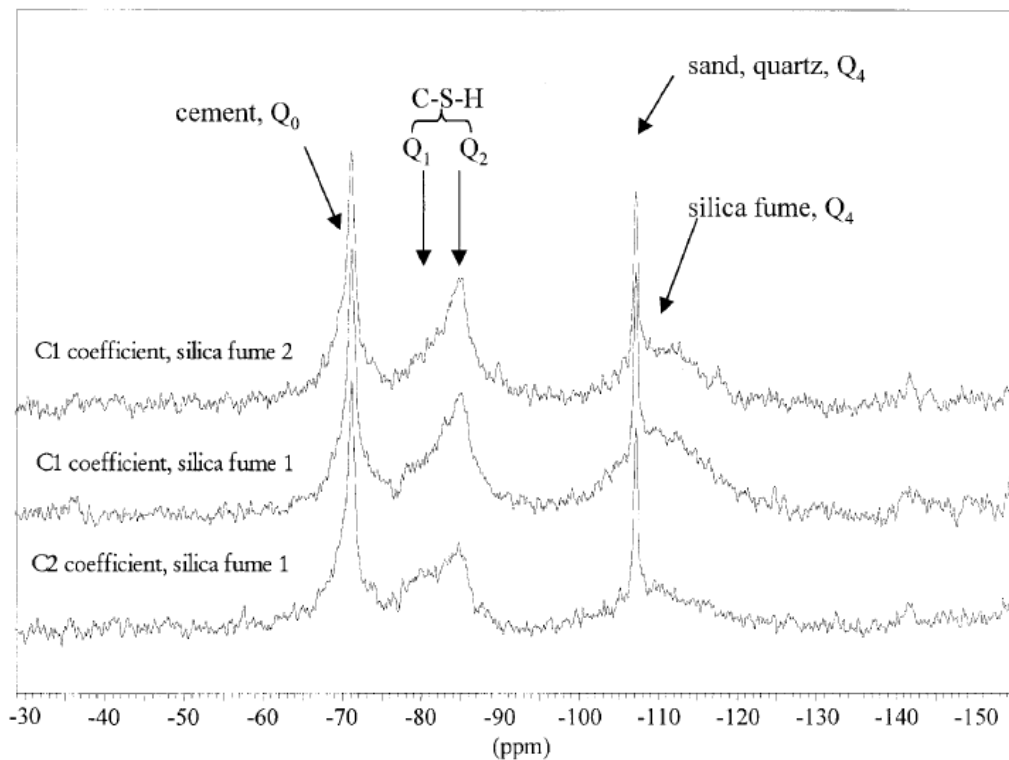


Figura 27 – Espectros de ^{29}Si NMR MAS para três amostras de concreto com sílica ativa

Fonte: PORTENEUVE *et al.*, 2002.

Ayuela *et al.* (2007) apresentam a ilustração da Figura 28, a qual correlaciona os picos da ^{29}Si NMR MAS com os sítios da cadeia de silicatos tetraédricos. O pico Q_{2p} (*peak*) corresponde ao tetraedro de ligação (*bridging tetrahedron*).

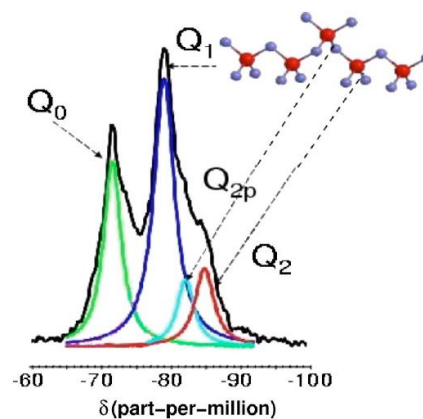


Figura 28 – Espectros de ^{29}Si NMR MAS para C-S-H gel

Fonte: AYUELA *et al.*, 2009.

Ayuela *et al.* (2007) afirmam que por meio da ^{29}Si RNM MAS percebe-se que as cadeias de silicato do C-S-H são lineares, pois não há indícios da existência de sítios Q_3 e Q_4 . Por sua vez, o sítio Q_0 corresponde a grão de clínquer não hidratados e o símbolo Q_n indica a coordenação dos tetraedros de silício com $n=1,2,3$ e 4. Dessa forma, o comprimento da cadeia de silicato (μ) pode ser obtido pela Equação 6, desde que o espectro esteja deconvoluto.

$$\mu = 2(Q_1+Q_2)/Q_1 \text{ Equação 6}$$

Taylor (1997) apresentou a Equação 7, na qual m representa o número de átomos de silício existente em uma cadeia de silicatos tetraédricos.

$$m=3n-1 \text{ com } n=1,2,\dots$$

Equação

7

Na Figura 29 Ayuela *et al.* (2009), ilustram a reação química de junção de dois dímeros ($m=2$) e um monômero para a formação de um pentâmero ($m=5$). O sítio Q_2 é característico dos pentâmeros, em detrimento dos monômeros (sítio Q_0) e dímeros (sítio Q_1). Em outras palavras, a existência de sítio Q_2 é uma evidência de cadeias maiores. A possibilidade de junção de dímeros é beneficiada por um ambiente mais alcalino.

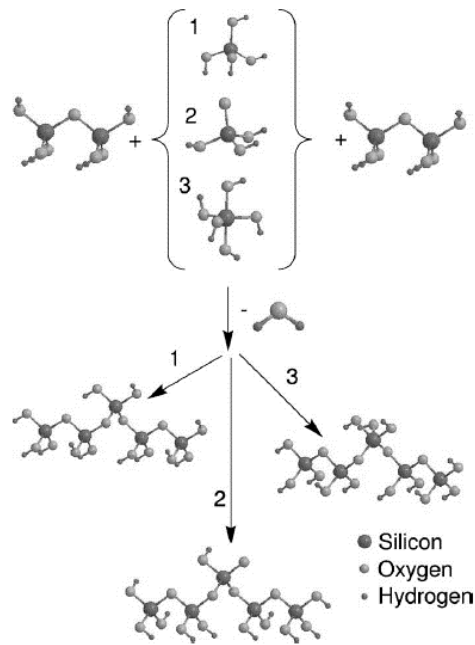


Figura 29 – Processo de junção de cadeias de silicatos
 Fonte: AYUELA *et al.*, 2009.

Para amostra de C-S-H gel com adição de 8% de nanosílica coloidal Ayuela *et al.* (2007) obtiveram o espectro da Figura 30. A linha tracejada corresponde à pasta de cimento de controle, enquanto a linha contínua corresponde ao grupo com nanosílica.

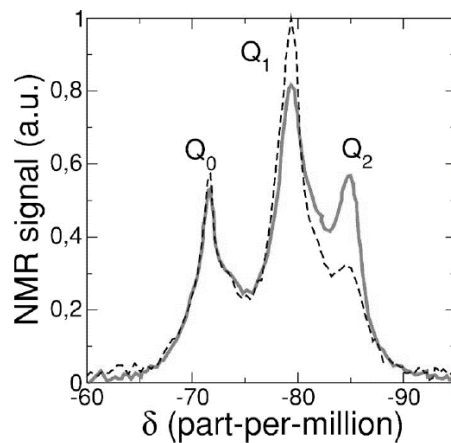


Figura 30 – Espectros de ^{29}Si NMR MAS para C-S-H gel sem nanosílica (linha tracejada) e com nanosílica (linha contínua)
 Fonte: AYUELA *et al.*, 2009.

Por meio do espectro os autores calcularam o tamanho da cadeia (μ) para a amostra de referência o qual foi de 2,83. Já para a amostra com nanosílica, o tamanho da cadeia foi de 3,29, devido ao aumento na altura do pico Q_2 (AYUELA *et al.*, 2009).

A Equação 10 descrita por Ayuela *et al.* (2009) também foi empregada por Kim *et al.* (2013). Estes autores produziram pastas por meio da combinação de CaO, sílica ativa e água. Consequentemente, obtiveram C-S-H com as fórmulas estequiométricas aproximadas: $C_{0,7}SH_{0,6}$, $C_{1,0}SH_{0,8}$ e $C_{1,2}SH_{2,4}$, os quais possuíam as relações C/S de 0,9, 1,2 e 1,5 respectivamente. Para essas amostras, obteve-se o espectro da Figura 31.

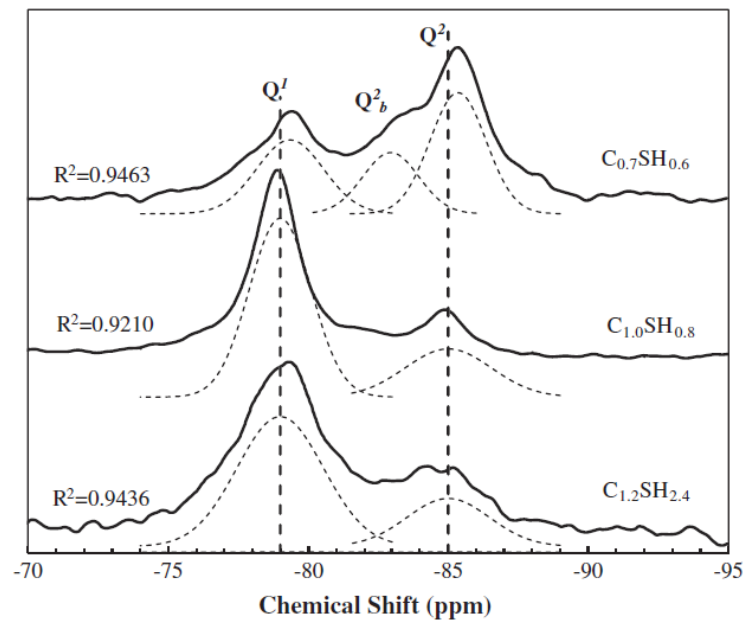


Figura 31 – Espectros de ^{29}Si NMR MAS para três tipos de C-S-H gel

Fonte: KIM *et al.*, 2013.

Para a amostra com menor relação C/S o tamanho da cadeia foi de 6,11. Para o C-S-H com relação C/S de 1,2 o comprimento da cadeia foi de 2,75. Por sua vez, o espécime com maior relação C/S possuía cadeia com comprimento de 2,72. A

análise da Figura 31 indica que o sítio Q^2_b aparece na amostra de menor relação C/S (KIM *et al.*, 2013).

De modo semelhante, Vaitkevicius *et al.* (2014) identificaram no espectro da ^{29}Si NMR MAS os picos Q^1 e Q^2 correspondentes ao C-S-H. Os autores obtiveram comprimentos de cadeias de silicato entre 4,4 e 5,2.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

O exame microscópico é muito útil para a caracterização estrutural dos materiais, uma vez que permite verificar se relações estabelecidas entre as propriedades e a estrutura estão coerentes (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

Paulon (2005) afirma que a MEV possibilita o rastreamento da superfície de uma amostra por meio de um fino feixe de elétrons.

“O princípio da microscopia eletrônica de varredura é fundamentado na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide sobre uma amostra provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons e a amostra (PAULON, 2005, p.602).”

Nesta técnica, qualquer superfície que seja boa condutora e eletricamente estável no vácuo pode ser analisada, considerando a adequada profundidade de foco. Contudo, para amostras isolantes é necessário recobrimento com uma fina camada de material condutor (PAULON, 2005).

Dentre os sinais emitidos, destacam-se os elétrons secundários e os retroespalhados. Aqueles, em geral, possuem pouca energia (menos de 50 eV) e permitem a formação de imagens com ampliações de 10 a 100000 vezes. A seu

turno, os elétrons retroespalhados possuem energia superior a 50 eV e possibilitam ampliações de até 2000 vezes (PAULON, 2005).

Dedavid *et al.* (2007) afirma que o sinal do MEV é o produto da interação do feixe de elétrons incidente com a superfície do espécime, fenômeno este que resulta na formação de uma imagem. Diferentes sinais podem ser gerados, conseqüentemente, as imagens formadas podem ser diversificadas. Dentre os sinais obtidos, os mais utilizados para a produção das imagens são os provenientes dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários produzirão imagens com elevada resolução (3 a 5 nm). Nos microscópios comerciais, apenas os elétrons secundários oriundos da superfície da amostra podem ser detectados. Além disso, o contraste da imagem é produzido, principalmente pelo relevo da amostra (DEDAVID *et al.*, 2007).

Por sua vez, o sinal produzido pelos elétrons retroespalhados resulta de interações com áreas mais internas da amostra. A imagem formada apresenta contraste em função do relevo da amostra, bem como informações sobre a composição química (contraste em função do número atômico dos elementos presentes no material) (DEDAVID *et al.*, 2007).

Após ser atingida pelo feixe de elétrons, a amostra também pode emitir raios X. As análises do comprimento de onda dos raios, bem como de sua energia, permitem identificar o elemento que emitiu a radiação. Dois tipos de detectores de raios X podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS) (DEDAVID *et al.*, 2007).

A MEV possui aplicações no estudo dos materiais cimentícios. Como citado anteriormente nesse capítulo, alguns autores tais como Taylor (1997), Paulon (2005) e Mehta e Monteiro (2006) empregaram a técnica de microscopia em estudos morfológicos dos constituintes de pastas de cimento.

Hemalatha *et al.* (2015) empregaram a MEV para estudo de pastas de cimento com cinza volante, sílica ativa e nanosílica. Os autores obtiveram imagens a partir de elétrons secundários, as quais permitiram avaliação da morfologia superficial das pastas de cimento. Foram produzidas amostras com idade de 28 dias e relação a/agl de 0,4 a saber: espécime controle (C), amostra com cinza volante e sílica ativa (CFS) e grupo com cinza volante, sílica ativa e nanosílica (CFSNS). Na tentativa de evitar a aglomeração, a nanosílica foi submetida a ultrasonificação antes de ser adicionada ao cimento. O nanomaterial empregado era amorfo e possuía dimensões da ordem de 80nm. As imagens oriundas das amostras com 28 dias são apresentadas nas Figuras 32 a 34 (HEMALATHA *et al.*, 2015).

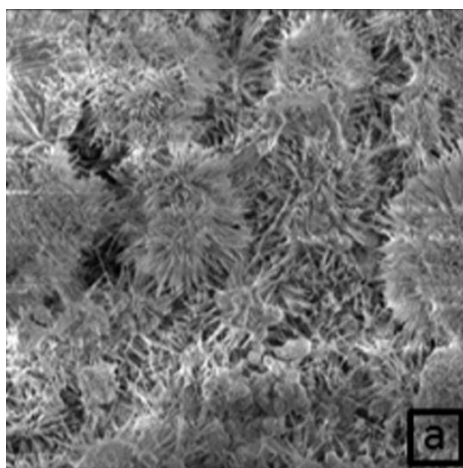


Figura 32 – Imagem MEV (elétrons secundários) do grupo C com 28 dias

Fonte: HEMALATHA *et al.*, 2015.

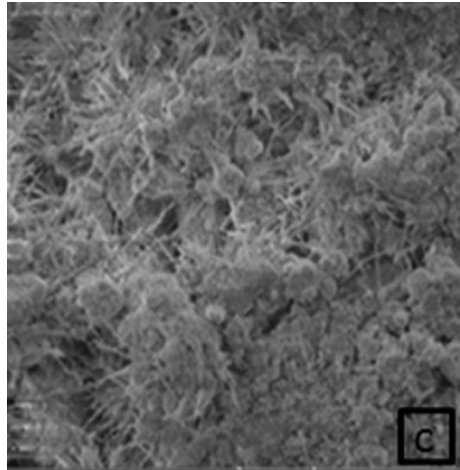


Figura 33 – Imagem MEV (elétrons secundários) do grupo CFS com 28 dias
Fonte: HEMALATHA *et al.*, 2015.

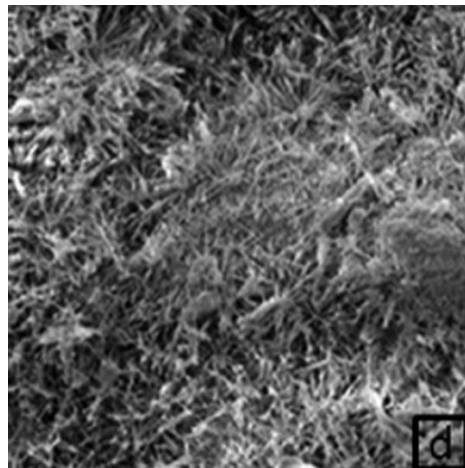


Figura 34 – Imagem MEV (elétrons secundários) do grupo CFSNS com 28 dias
Fonte: HEMALATHA *et al.*, 2015.

Hemalatha *et al.* (2015) afirmaram que a estrutura floral para o C-S-H é mais proeminente na amostra C (Figura 32), a qual não contém adições minerais. Notou-se também que a densidade do silicato de cálcio hidratado do grupo referência é menor do que nos espécimes CFS e CFSNS.

3.2.4 Difração de Raios X

Segundo Cullity e Stock (2001), a difração de raios X é uma técnica empregada na investigação da estrutura interna dos cristais, fornecendo informações acerca da organização espacial destes na ordem de 10^{-7} mm. O procedimento é adequado tanto a monocristais quanto aos materiais policristalinos, os quais podem ser analisados de maneira não-destrutiva e sem preparações complexas.

Quando partículas eletricamente carregadas com energia cinética suficiente são bruscamente desaceleradas, ocorre a emissão de raios X. Usualmente, um tubo destinado a tal radiação contém uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos. Por meio da elevada voltagem entre tais eletrodos (da ordem de dezenas ou milhares de Volts), as partículas são atraídas para o ânodo, resultando em impactos a grandes velocidades. Conseqüentemente, raios X de diferentes comprimentos de onda são emitidos em todas as direções. Quando os raios provenientes do alvo são analisados, nota-se que os mesmos constituem uma mistura de diferentes comprimentos de onda, e que a variação da intensidade com o comprimento da onda muda de acordo com a voltagem do tubo (CULLITY e STOCK, 2001).

Cullity e Stock (2001) afirmam que a difração de raios X (DRX) envolve a difração de raios X monocromáticos de uma amostra em pó. Nesse contexto, o termo "monocromático" significa a intensa componente característica $K\alpha$ da radiação α oriunda de um tubo de raios X o qual opera acima da excitação K potencial dos materiais de destino.

Por sua vez, Callister e Rethwisch (2014), afirmam que a difração ocorre quando uma onda encontra obstáculos regularmente espaçados, de modo que a distância entre eles é comparável em magnitude ao comprimento da onda. Isto posto, a onda sofre dispersão. Dentro os diversos tipos de radiação eletromagnética

conhecidos, os raios X possuem comprimento de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos.

Suponha-se um feixe de raios X incidindo sobre uma estrutura cristalina (Figura 36), sendo A-A' e B-B' dois planos de átomos paralelos. Para que uma interferência construtiva ocorra, isto é, para que a difração se manifeste, a Lei de Bragg (Equação 8) deve ser atendida (CALLISTER e RETHWISCH, 2014).

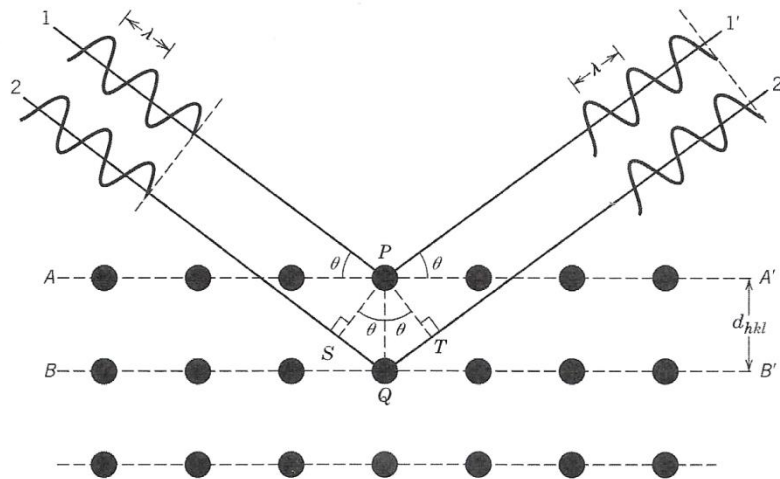


Figura 35 – Feixe de raios X incidindo sobre estrutura cristalina qualquer.

Fonte: CALLISTER e RETHWISCH, 2014

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \text{ Equação 8}$$

Em outras palavras, na Equação 8, o produto da ordem de reflexão (n , que pode ser qualquer número inteiro) pelo comprimento de onda (λ) equivale ao dobro do produto da distância interplanar (d_{hkl}) pelo seno do ângulo teta (θ) indicado na Figura 35. Entretanto, apesar de ser uma condição necessária para o fenômeno da difração, a lei de Bragg não é suficiente para cristais reais. A Equação 8 refere-se aos átomos posicionados nos vértices da célula unitária, contudo, em condições reais, podem existir átomos em outros sítios (como no centro das faces da célula, por exemplo). Elementos em tais posições podem dispersar as ondas,

e, por conseguinte, gerar dispersões fora de fase. Logo, o resultado é a ausência de alguns feixes difratados (CALLISTER e RETHWISCH, 2014). Apesar disso, a técnica da difração de raios X possibilita investigações importantes acerca da microestrutura dos materiais.

Por sua vez, Snellings (2016) afirma que a DRX é uma das técnicas analíticas proeminentes na caracterização de materiais cristalinos e finamente granulados como o cimento. Tal técnica é comumente empregada em avaliações qualitativas desse material, todavia a análise quantitativa também é possível. No que tange ao estudo dos materiais cimentícios, a DRX possibilita a quantificação do grau de hidratação do cimento anidro, bem como fornece informações acerca da formação de fases hidratadas.

A posição dos picos com suas respectivas intensidades relativas permite caracterizar diferentes estruturas cristalinas, bem como identificá-las em uma amostra qualquer. A análise qualitativa por difração de raios X baseia-se na comparação entre os picos de um padrão de DRX obtido com um banco de dados de fases conhecidas. No entanto, o cimento, tanto anidro quanto hidratado, é composto por uma mistura complexa de fases. Para amostras de cimento, muitos picos podem resultar da sobreposição de picos de diversas fases. Logo, identificar a fase dominante, assim como apontar aquelas existentes em menor quantidade, muitas vezes constitui tarefa abstrusa (SNELLINGS, 2016).

No que lhe concerne, a análise quantitativa por DRX baseia-se no fato de que, em uma mistura de fases, a intensidade total dos picos de uma fase relaciona-se diretamente com a fração por peso na mistura. Um sistema bastante usado atualmente para a avaliação quantitativa por DRX é o método de Rietveld (SNELLINGS, 2016).

Consoante com Snellings (2016), a coleta de dados para o cimento Portland é geralmente realizada entre 7 e 70° para a radiação CuK α , pois nesse intervalo é obtêm-se informações relevantes sobre fases anidras e hidratadas.

Com relação ao preparo das amostras, habitualmente emprega-se material em pó, com tamanho de grão inferior a 5 μ m, embora seja viável utilizar espécimes na forma de placas planas. A interrupção da hidratação do cimento não é estritamente necessária, contudo, pode auferir vantagens, como a armazenagem dos exemplares. Porém, deve-se zelar para que o método de interrupção da hidratação preserve, tanto quanto possível, a composição das fases das amostras (SNELLINGS, 2016).

Zhang e Scherer (2011) *apud* Snellings (2016) afirmam que a troca por solvente é uma técnica pouco agressiva para a microestrutura das amostras. Segundo Snellings (2016), o mecanismo consiste na substituição da água por um solvente orgânico (isopropanol, acetona ou outro), o qual evapora algum tempo depois.

Todavia, a aplicação da DRX no estudo de materiais cimentícios não é um procedimento recente. Na Figura 36, Mohan e Taylor (1981) *apud* Taylor (1997) exibem um difratograma de uma pasta de β -C₂S com 23 anos de idade. O resultado para uma pasta de C₃S completamente hidratada seria semelhante, a despeito da maior intensidade dos picos de CH. O único efeito certamente atribuído ao C-S-H consiste no pico difuso a uma distância interplanar de 0,27-0,31nm e outro, um pouco mais agudo, a 0,182nm. Taylor (1997) afirma também que para uma certa distribuição de partículas e uma dada relação água-cimento, a pega e o endurecimento de uma pasta de C₃S ocorre de modo semelhante ao de uma pasta típica de cimento Portland.

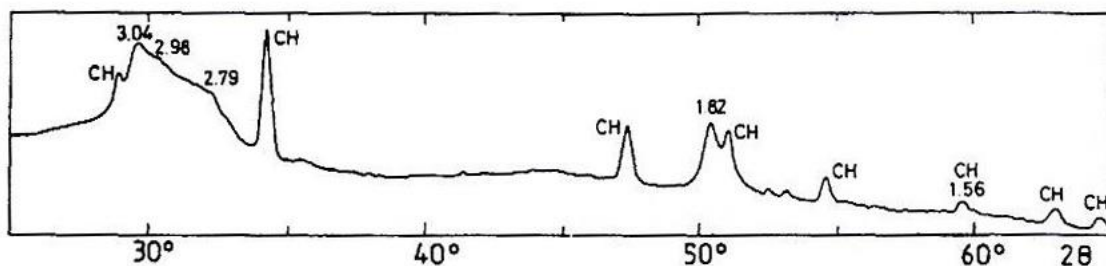


Figura 36 – Difratograma de uma pasta de β -C₂S completamente hidratada.

Fonte: MOHAN e TAYLOR, 1981 *apud* TAYLOR, 1997.

A respeito da DRX, Taylor (1997) afirma que, em pastas de cimento comum, gesso e outras fases de sulfato de cálcio normalmente não são detectadas após 24 horas. Todavia, fases do clínquer são consumidas em diferentes taxas: alitas e aluminatos reagem mais rápido do que belitas e ferritas⁵. Conseqüentemente, a taxa para alitas aumenta de modo que após 90 dias pouca ou nenhuma alita é encontrada.

No entanto, a DRX não se limita à análise qualitativa das amostras. Scrivener *et al.* (2004) aplicaram essa técnica em conjunto com o método Rietvelt para estimar as quantidades de fases hidratadas de um cimento Portland típico. Esse método fornece a soma das fases normalizadas para integrar um total de 100%. Deve-se introduzir todas as fases cristalinas, com suas respectivas estruturas. Contudo, se fases amorfas ou desconhecidas existirem, a quantidade de material cristalino detectado será maior do que o correspondente à realidade. Scrivener *et al.* (2004) analisaram amostras de cimento anidro (tipo I na nomenclatura ASTM) pela técnica de Rietvelt, cujos resultados são apresentados na Tabela 7.

⁵ Ferritas são fases que podem ser preparadas com qualquer composição em solução sólida de Ca₂(Al_xFe_{1-x})₂O₅, onde 0 < x < 0,7. A composição do C₄AF é um caso específico, no qual x=0.5 (TAYLOR, 1997).

Tabela 7 – Fases do cimento anidro analisadas pelo método Rietvelt.

Fases	DRX (Porcentagem em peso)
Alita	69,9
Belita	8,3
Ferrita	6,3
Aluminato	7,5
Cal virgem	0,2
Periclásio	0,4
Gipsita	2,9
Hemidrato (gesso)	1,5
Anidrita	0,3
Calcita	1,1
Portlandita	0,9
Quartzo	0,9

Fonte: SCRIVENER *et al.*, 2004

Kim *et al.* (2013) empregaram a DRX qualitativa para estudo de C-S-H produzido pela mistura de óxido de cálcio, sílica ativa e água deionizada. A DRX revelou a presença de diversas fases de C-S-H, bem como a existência de hidróxido de cálcio. Na Figura 37, os picos agudos a 18 e 34° indicam a presença de CH, enquanto o pico característico do C-S-H ocorre em torno de 29, 32 e 7°. Os autores concluíram que as intensidades dos picos de portlandita não refletem proporcionalmente o volume dessa fase na mistura, pois o CH é muito mais cristalino do que o C-S-H.

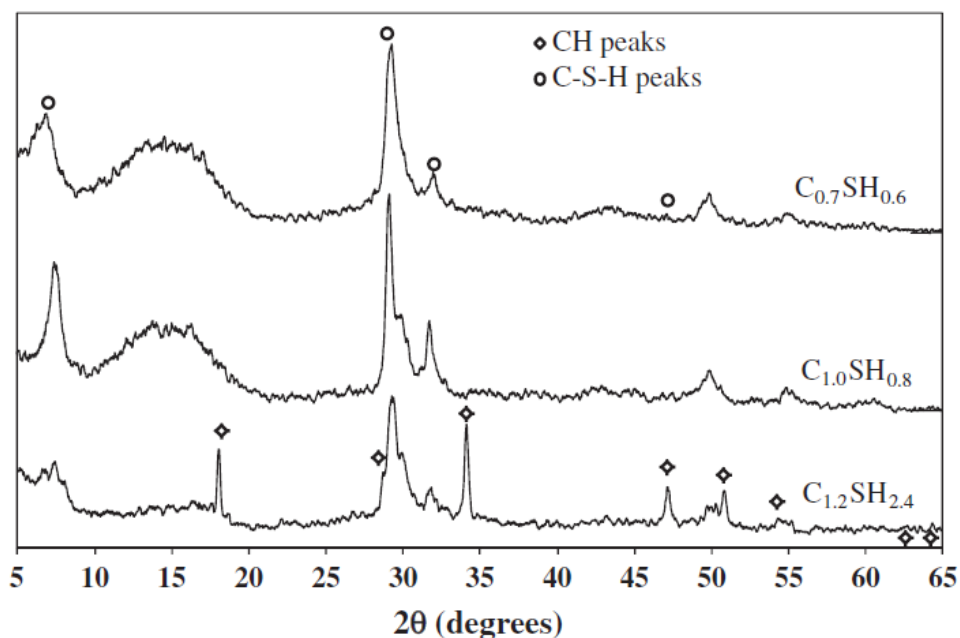


Figura 37 – Difratomogramas para C-S-H produzido em pasta com CaO e sílica ativa
 Fonte: KIMet *et al.*, 2013.

A DRX também foi aplicada ao estudo de materiais cimentícios por Kong *et al.* (2015). Tais autores produziram três misturas (Figura 16), a saber: cimento e água (*blank*), cimento, água e nanosílica sol coloidal (SS) e cimento, água e nanosílica em pó, a qual possuía aglomerações na microescala (NS). O teor de nanosílica empregado foi de 2% para as duas amostras. As misturas permaneceram em repouso por períodos de 1h, 4hs, 12hs, 24hs, 3d, 7d e 28d. Em seguida, os sedimentos foram filtrados, lavados por duas vezes em acetona e secos à vácuo em uma temperatura em torno de 105°C. Posteriormente, as amostras foram submetidas à análise por DRX (Figura 38).

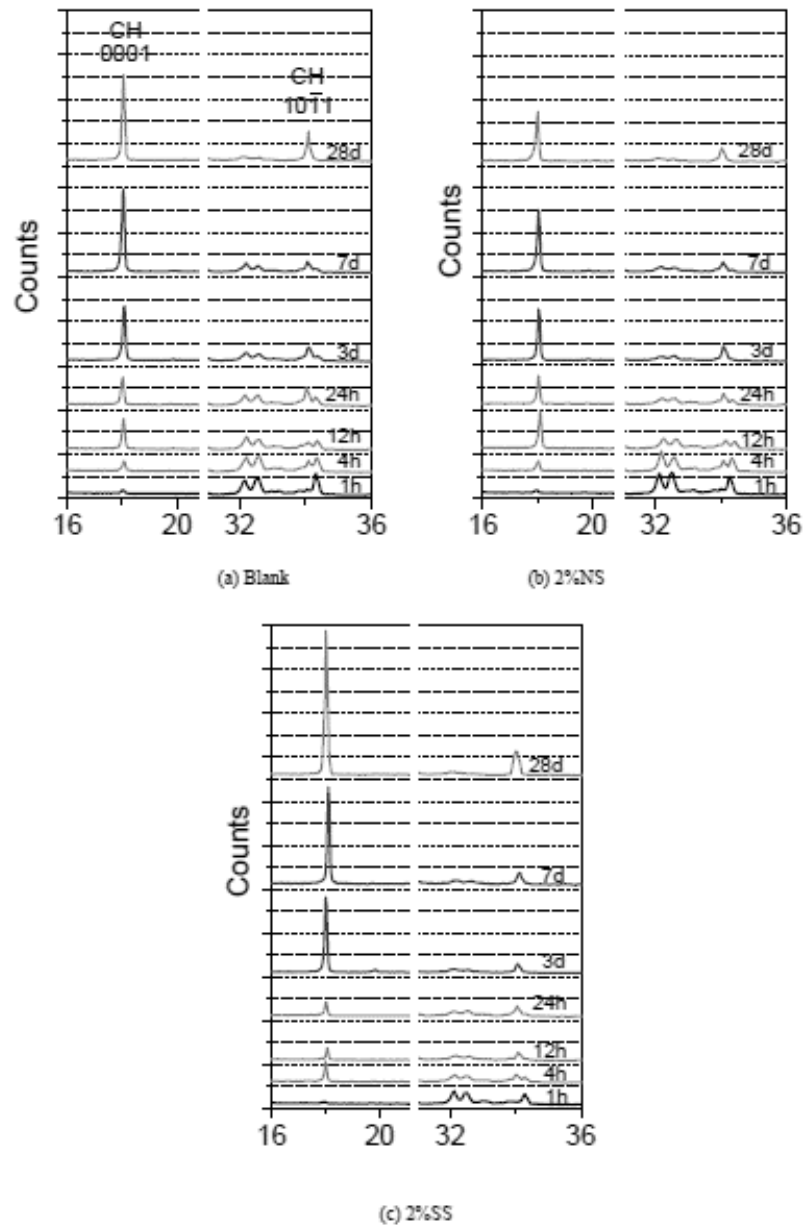


Figura 38 – Difratoformas para sedimentos de misturas de cimento e água com ou sem nanosílica

Fonte: KONG et al., 2015.

Nas idades de 3, 7 e 28 dias, a amostra com nanosílica sol coloidal (2%SS) apresentou as maiores intensidades para pico CH (0001), quando comparada aos outros dois espécimes. Com efeito, a sílica gel, assim como outros géis, têm sido amplamente usada como meio de difusão para crescimento de cristais. O efeito

mais expressivo do gel é reduzir a velocidade de difusão dos reagentes químicos, de modo a diminuir a velocidade da reação. Consequentemente, cristais maiores podem formar-se (KONG *et al.*, 2015). Por conseguinte, pode-se inferir desse estudo que o emprego de nanosílica nem sempre reduz a intensidade do pico de portlandita, podendo, inclusive, aumentá-lo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais empregados

Os materiais empregados nessa pesquisa foram cimento, água, nanosílica estabilizada em aditivo superplastificante, sílica ativa em solução e aditivo superplastificante. Tais materiais serão descritos a seguir.

4.1.1. Cimento

O cimento empregado foi o de nome comercial CPV ARI MAX da marca Nacional, o qual é classificado como cimento de alta resistência inicial segundo a NBR 5733/1991. As características químicas, físicas e mecânicas são apresentadas nas Tabelas 8 a 10, a qual foi fornecida pelo fabricante. Os resultados dos ensaios químicos, físicos e mecânicos estão em conformidade com as normas técnicas brasileiras pertinentes.

Tabela 8 – Características químicas do cimento

Ensaio	Metodologia	Unidade	Resultado	Exigências
Resíduo insolúvel	ABNT NM 15/12	%	0,72	≤1,0
Perda ao fogo	ABNT NM 18/12	%	3,70	≤4,5
Óxido de Magnésio - MgO	ABNT NM 21/12	%	1,33	≤6,5
Trióxido de Enxofre - SO ₃	ABNT NM 16/12	%	2,64	≤4,5
Anidrido Carbônico – CO ₂	ABNT NM 20/12	%	2,50	≤3,0

Fonte: Fornecido pelo fabricante.

Tabela 9 – Características físicas do cimento

Ensaio	Metodologia	Unidade	Resultado	Exigências
Área específica (Blaine)	ABNT NM 76/98	cm ² /g	4623	≥3000
Massa Específica	ABNT NM 23/01	g/cm ³	3,06	não aplicável
Índice de finura - #75µm (n°200)	ABNT NBR 11579/13	%	0,01	≤6,0
Resíduo na peneira #325	ABNT NBR 9202/85	%	0,30	não aplicável
Água de consistência normal	ABNT NM 43/03	%	31,6	não aplicável
Início de pega	ABNT NM 65/03	minutos	127	≥60
Fim de pega	ABNT NM 65/03	minutos	187	≤600
Expansibilidade à quente	ABNT NBR 11582/12	mm	0,00	≤5,0

Fonte: Fornecido pelo fabricante.

Tabela 10 – Características mecânicas do cimento

Ensaio	Unidade	Desvio Pad	Resultado	Exigências
ABNT NBR 7215/96				
Resistência à compressão – 1 dia	MPa	1,39	30,6	≥ 14,0
Resistência à compressão – 3 dias	MPa	1,54	44,4	≥ 24,0
Resistência à compressão – 7 dias	MPa	1,42	50,1	≥ 34,0
Resistência à compressão – 28 dias	MPa	1,83	58,5	não aplicável

Fonte: Fornecido pelo fabricante.

4.1.2. Água

A água utilizada nas pastas de cimento foi fornecida pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA MG).

4.1.3. Nanosílica Estabilizada

A nanosílica empregada nesta pesquisa recebe o nome comercial de SILICON NS AD 200. O produto consiste em um aditivo superplastificante a base de policarboxilatos modificados com nanosílica estabilizada. Segundo o fabricante, trata-se de aditivo com elevado poder dispersante, o qual foi desenvolvido para concretos com quantidades de cimento iguais ou superiores a 350Kg/m³ e resistência mecânica superior a 50MPa. O produto é fornecido no estado líquido, é translúcido e possui coloração mel escuro, apresenta pH igual a 3,0 ± 1,0 e a densidade de 1,06 ± 0,02 g/cm³ (SILICON, 2016).

4.1.4. Sílica Ativa

A sílica ativa utilizada possui nome comercial Tecnosil Sílica Ativa e foi fornecida pelo fabricante na forma em suspensão, de modo que o conjunto encontrava-se no estado líquido. Segundo o fabricante, a suspensão possui relação 50/50, isto é 50% da massa é constituída por sílica ativa e a porcentagem restante refere-se ao líquido. A sílica ativa apresenta teor de SiO₂ superior a 85% massa/massa e massa específica de 2220 kg/m³, a superfície específica da sílica ativa é de 20000 m²/kg eo formato das partículas é esférico (TECNOSIL, 2016).

4.1.5. Aditivo superplastificante

Em uma das amostras de pasta com cimento e sílica ativa foi utilizado um aditivo superplastificante. Tal produto possui nome comercial Aditivo Superplastificante Silicon de Alto Desempenho, sendo este aditivo à base de policarboxilatos, porém sem a presença de nanosílica. Este aditivo foi fornecido pela mesma empresa responsável pela produção da nanosílica estabilizada.

4.2. Metodologia dos ensaios

Para avaliar as propriedades macroscópicas das pastas no estado fresco, elegeu-se a técnica da Reometria. Tal procedimento foi escolhido por fornecer a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, o que permite a obtenção da tensão de escoamento e a viscosidade aparente.

Outrossim, para a avaliação das propriedades microscópicas e composição química no estado endurecido optou-se pelas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido, Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. A DRX dedica-se à avaliação das fases cristalinas, enquanto a RMN no Estado Sólido engloba também as fases amorfas. Por sua vez, a técnica MEV abarca a morfologia superficial em escala micrométrica das pastas de cimento.

Especificamente, a técnica de ressonância empregada foi a ^{29}Si RMN CPMAS no estado sólido, ou seja, ressonância magnética nuclear do isótopo do silício 39 no estado sólido com complementação pelas técnicas de polarização cruzada e rotação no ângulo mágico. A técnica de ressonância magnética nuclear foi escolhida por fornecer informações sobre o tamanho e a forma das cadeias de silício dos silicatos de cálcio hidratados dos espécimes.

4.2.1. Preparo das pastas

Foram feitas pastas de cimento com proporções de materiais conforme indicado na Tabela 11 no intuito de reproduzir as condições para concretos de alto desempenho com relação água/cimento de 0,41. Desta forma, adotou-se para a pasta de referência (somente cimento e água) uma relação água/cimento de 0,32, considerando esse valor como o necessário para a água de consistência normal da pasta, e assim, necessária para a hidratação do cimento, uma vez que na pasta não há presença de agregados como no concreto. Nas pastas contendo as adições pozolânicas foi considerada a relação água/aglomerantes igual a 0,32. Para as pastas contendo sílica ativa em solução, a água da mesma foi descontada da água de mistura, mantendo, assim, essa relação inalterada. Foram adotados os teores de 0,4% de nanosílica estabilizada e 7% de sílica ativa em suspensão considerando a necessidade de elevação desses teores na pasta de cimento em relação aos concretos para melhor avaliação da influência dessas pozolanas na microestrutura das pastas.

Durante o preparo das amostras realizou-se análise visual da consistência das pastas de modo que a amostra do grupo SA foi a que apresentou menor consistência (fluidez), uma vez que a mesma possuía 3,5% de massa de sílica ativa em relação à massa de cimento, porém, com partículas de tamanhos menores, aumentando, assim, a superfície específica da mistura. Cabe ressaltar que essa amostra foi moldada sem o uso de qualquer aditivo superplastificante.

Com o intuito de comparar os efeitos da sílica ativa com a nanosílica estabilizada nos parâmetros reológicos das pastas, acrescentou-se o grupo SP, similar ao SA, porém com adição de 0,4% de superplastificante (sem nanosílica).

Tabela 11 –Proporção dos materiais das pastas

Amostras	Relação a/agl	Nanosílica Estabilizada %	Sílica Ativa Suspensão %	Aditivo Superplastificante %
Referência (R)	0,32	-	-	-
Nanosílica Estabilizada (NS)	0,32	0,4	-	-
Nanosílica Estabilizada e Sílica Ativa (NSSA)	0,32	0,4	7	-
Sílica Ativa (SA)	0,32	-	7	-
Sílica Ativa e Superplastificante (SP)	0,32	-	7	0,4

4.2.2. Ensaio de Reometria

Os ensaios de reometria foram realizados para as amostras da Tabela 11. A mistura e homogeneização das pastas foi realizada em um misturador mecânico produzido no Centro de Tecnologia em Nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNANOUFG), uma vez que a utilização do reômetro *Rheotest RN 4.1 n°14/0364* (Figura 39) requer um volume de cerca de 45cm³ de pasta. Portanto, foi necessário utilizar um misturador específico, de modo a garantir a homogeneidade das amostras, bem como evitar o desperdício de materiais.

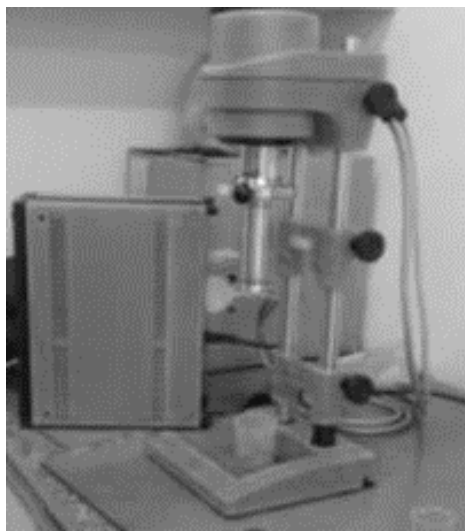


Figura 39 - Reômetro Rheotest RN 4.1

Cada pasta foi homogeneizada durante cinco minutos, sendo em seguida colocada no reômetro. Para cada pasta, o ensaio teve duração de aproximadamente oito minutos. O equipamento foi acoplado a um computador, de modo a gerar os dados referentes à tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento e viscosidade.

Convém notar que, tanto a nanosílica estabilizada quanto a sílica ativa em suspensão sofreram agitação manual antes de serem adicionadas às pastas de cimento. Além disso, tais adições não foram incluídas diretamente, sendo previamente diluídas em pequenas quantidades da água da mistura para melhor homogeneização da pasta e administradas paulatinamente às pastas no misturador mecânico.

4.2.3. Preparo das pastas para os ensaios de microestrutura

Para o preparo das pastas dos ensaios de ressonância magnética nuclear (RMN), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), adotou-se como referência principal o trabalho de Winnefeld *et al.* (2016). A proporção dos

materiais de cada pasta encontra-se na Tabela 11. Para as análises microestruturais foram consideradas as amostras R, NS, NSSA e SA.

Para cada amostra, foi produzida uma pasta com 1000g de cimento, resultando em 12 corpos de prova por amostra, totalizando 48. Cada mistura foi homogeneizada mecanicamente em argamassadeira (nome comercial Pavitest modelo C3010) durante cerca de 5 minutos. Tanto a nanosílica estabilizada quanto a sílica ativa em suspensão sofreram agitação manual antes de serem adicionadas às pastas de cimento para melhor homogeneização destas. Além disso, tais adições não foram incluídas diretamente, sendo previamente diluídas em pequenas quantidades de água da mistura e administradas paulatinamente às pastas na argamassadeira.

Em seguida, foi realizada a moldagem das pastas em potes de resina termoplástica com tampa rosqueável sendo que cada um deles possuía capacidade de 70mL, diâmetro superior de 5,00cm, diâmetro inferior de 4,10cm e altura de 5,25cm. Os recipientes possuem o nome comercial JProlab e foram previamente esterelizados por radiação ionizante. Convém notar que não foi aplicado desmoldante no interior dos potes. Após a moldagem, os potes foram etiquetados e tampados, sendo a tampa vedada com fita adesiva transparente, conforme mostra a Figura 40. Após vedados, os recipientes foram dispostos em uma bandeja e locados em câmara úmida. Segundo Winnefeld *et al.* (2016), o uso de substâncias desmoldantes poderia interferir na análise microestrutural da pasta de cimento. Logo, optou-se por recipiente com a base mais estreita do que o topo, de modo a facilitar a retirada do corpo de prova.



Figura 40 - Corpo de prova da amostra Referência (R).

Após 24 horas efetuou-se a desmoldagem dos corpos de prova, com o intuito de prepará-los para cura úmida. Em cada pote foi adicionada água, sendo o respectivo corpo de prova recolocado no interior do recipiente. Dessa forma, cada corpo de prova ficou envolto por camada de água na parte superior, inferior e nas laterais. Posteriormente, os potes foram fechados, lacrados com fita adesiva e colocados na câmara úmida. Notou-se que, mesmo sem o uso de desmoldante, nenhum corpo de prova foi perdido no processo de retirada do molde. Durante o período de cura, foi feito o controle de secagem da água dos corpos de prova garantindo, dessa forma, a cura.

Aos 3, 7 e 28 dias a partir da data da moldagem, quatro corpos de prova de cada amostra eram retirados da câmara úmida. Os potes foram abertos, retirou-se a água e os corpos de prova, e em seguida, os mesmos foram colocados em uma prensa de modo que o diâmetro estivesse em posição paralela à força aplicada. Cada corpo de prova foi pressionado até a ruptura e esmagamento, e em seguida suas partes foram recolhidas. Desprezou-se o pó sobre a mesa da prensa, e as partes das bordas dos corpos de prova de modo a evitar contaminações. Nesse sentido, antes desse procedimento, a prensa foi devidamente limpa para evitar também contaminações.

Após o rompimento, os fragmentos dos quatro corpos de prova de uma mesma amostra foram reunidos. Em seguida, foram escolhidos fragmentos para realização de ensaios de microscopia eletrônica de varredura. Optou-se por fragmentos pequenos (isto é, com a maior dimensão em torno de um centímetro), oriundos da região interior do corpo de prova e com superfície regular. Os fragmentos foram locados em frascos dos grupos de amostras ao qual pertenciam, sendo em seguida cobertos por álcool isopropílico. Depois, cada pote foi fechado com sua respectiva tampa. O uso do álcool foi necessário para interromper a hidratação do cimento nas idades estudadas. Após período mínimo de imersão de quatro horas, o excesso de álcool foi retirado, sendo os espécimes dispostos em estufa a 40°C durante 5 horas e 40 minutos. Finalizado o processo de secagem, as amostras foram colocadas em sacos plásticos, o excesso de ar foi retirado manualmente, os recipientes foram vedados e dispostos em dessecador para evitar contato com umidade atmosférica, bem como para prevenir a carbonatação.

Para o ensaio de microscopia eletrônica por varredura, as amostras preparadas foram examinadas visualmente e por meio de microscópio ótico, de modo a selecionar os melhores espécimes. Optou-se pelos exemplares mais planos e sem fissuras visíveis. O tamanho das amostras também foi considerado, de modo a viabilizar a fixação nos suportes (*stubs* metálicos). Após a seleção, as peças escolhidas foram fixadas em suportes numerados, metalizadas com filmes de carbono e armazenadas até a data agendada para a análise microscópica.

Contudo, para os ensaios de RMN e DRX, foi necessário moer os fragmentos de corpos de prova. Posteriormente à retirada das amostras para MEV, a quantidade restante de cada espécime foi peneirada em malhas 6,35mm (abertura da malha), 2,36mm e 1,18mm. Após o peneiramento, o material passante foi moído manualmente com auxílio de almofariz de nome comercial Chiarotti Mauá 01-610 (Figura 41). Convém notar que algumas partes maiores foram quebradas com martelo antes de serem peneiradas, de modo a aumentar o volume de material

fino. Durante o processo foram tomadas precauções para evitar contaminação de uma amostra por outra, como por exemplo, a limpeza do almofariz com água e detergente.



Figura 41 - Almofariz empregado para moagem das amostras

Após a moagem, as amostras foram imersas em álcool isopropílico durante 15 minutos para interromper a hidratação do cimento. Em seguida, o material foi filtrado em funis de vidro através de papel filtro de nome comercial Quanty JP40, o qual possui diâmetro da folha igual a 12,5cm e a maioria dos poros situados no intervalo de 25 μ m (Figura 42).

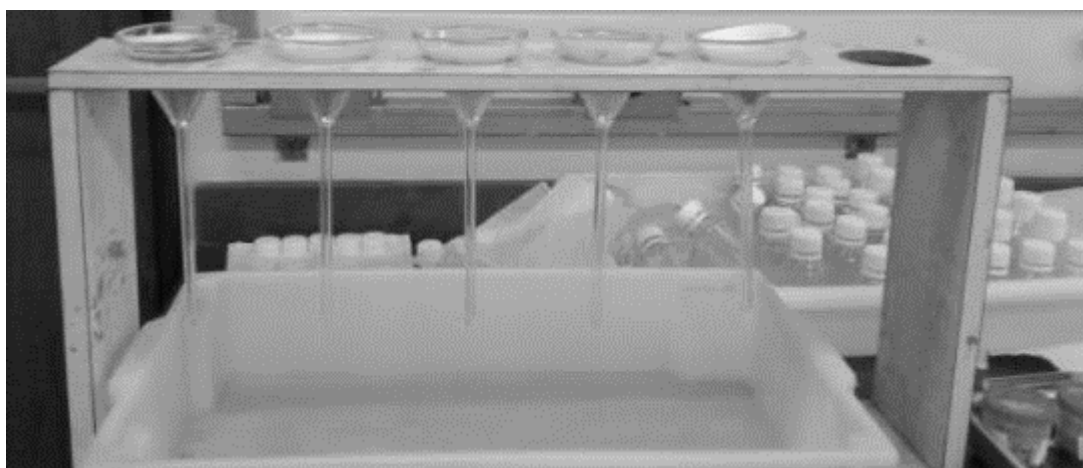


Figura 42 - Filtragem das amostras moídas destinadas ao ensaio de RMN e DRX

Posteriormente, o material retido foi colocado em estufa a 40°C durante um período de 13 horas. Em seguida, o material foi colocado em sacos plásticos, o excesso de ar foi retirado manualmente, vedaram-se os recipientes e os mesmos foram colocados em um dessecador, para evitar o contato com umidade atmosférica e a carbonatação.

4.2.4. Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para estudo da microestrutura das pastas de cimento, empregou-se a técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV) com produção de imagens por elétrons secundários. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura FEG com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI, situado no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais. Segundo CENTRO DE MICROSCOPIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (2016) esse aparelho é constituído por microscópio dual com feixe iônico e eletrônico com canhão de elétrons de emissão por efeito de campo. Para o feixe eletrônico, a resolução é de 0,8nm, enquanto para o feixe iônico o valor é de 10nm. Por sua vez, a distância focal varia de 3 mm a 99 mm. Além disso, o equipamento permite aumento de 24 a 800000 vezes, podendo operar tanto em alto quanto em baixo vácuo. Apresenta também detectores de elétrons secundários, de elétrons retroespalhados, de elétrons transmitidos e de EDS.

Foram analisadas amostras sem polimento e sem embutimento, as quais foram previamente metalizadas com carbono. As amostras foram submetidas a feixes de elétrons em ambiente de alto vácuo, de modo a produzir imagens de elétrons secundários.

4.2.5. Ensaio de Difração de Raio X (DRX)

No que concerne a técnica de difração de raios X, optou-se por análises qualitativa e quantitativa das amostras com idade de 28 dias. A primeira etapa

consistiu na inserção das amostras em difratômetro, com subsequente geração dos difratogramas. Em seguida, realizou-se a identificação de fases, com posterior análise quantitativa por método de Rietvelt.

Inicialmente, abriu-se a embalagem da amostra R, de modo a retirar pequena quantidade de pó, o qual foi depositado em almofariz de ágata, para redução da finura. Em seguida, o material foi depositado no porta- amostras, para posterior inserção no difratômetro.

O equipamento utilizado foi o de nome comercial PANanalytical Empyrean. Realizou-se varredura por área, a 40kV, 40mA, configuração teta-teta (o equipamento gira enquanto a amostra apresenta posição fixa) e o elemento empregado na medição foi o Cobre. A varredura durou cerca de 15 minutos e o passo foi de 0,017°. Como resultado, obteve-se um espectro com a Contagem *versus* Posição ($^{\circ}2\theta\text{CuK}\alpha$), de modo que a variação da posição (eixo das abcissas) foi de 6,0084 a 69,9797°. Em seguida, a mostra R foi retirada do difratômetro e armazenada. Por fim, procede-se à higienização dos instrumentos, de modo a repetir o procedimento para os demais exemplares.

A posteriori, ocorreu a identificação manual de fases nos espectros. Para tal processo, adotou-se a base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Data*). Foram selecionados 33 padrões de fases passíveis de serem encontradas nas amostras. Foram consideradas existentes as fases cujos três picos de maior intensidade constavam no espectro. Para os picos do difratograma que ficassem sem identificação, foi registrada a fase cujo pico possuía maior intensidade.

Finalizada a identificação de fases, procedeu-se à análise quantitativa por método Rietvelt. Para tanto, fez-se uso do software EXPGUI, o qual consiste em uma interface gráfica do pacote GSAS. As entradas de dados principais foram os arquivos das amostras (gerados pelo difratômetro) e os padrões das fases

principais identificadas. Por uma limitação do programa, não foi possível empregar os padrões da base JCPDS. Portanto, foi preciso buscar padrões semelhantes na base ICSD (*Inorganic Cristal Structure Database*). Como resultado, o *software* apresentou proporções relativas em massa expressas em porcentagem.

Como resultados, a análise qualitativa gerou espectros com as fases identificadas, enquanto a avaliação quantitativa forneceu porcentagens relativas em massa das fases cristalinas e semi-cristalinas encontradas em cada amostra.

4.2.6. Ensaio de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido

Procedeu-se à análise das amostras no estado sólido por meio da técnica ^{29}Si NMR CP MAS. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro RMN Bruker Avance II+ 300MHz. As condições de ensaio foram as seguintes:

- rotação do rotor igual a 10kHz;
- o número de *scans* (ns) foi de 21589;
- o número de pontos do espectro (size of fid, TD) foi de 4096;
- a largura da janela espectral (SW) foi de 838,6 ppm;
- tempo de contato (p15) foi de 2ms;
- o intervalo entre os pulsos (d1) foi de 3s;
- tempo de aquisição (AQ) foi de 0,04s;
- *Line broadening* (lb) foi de 150 Hz;
- *Receiver Gain* (RG) de 2050;
- Frequência do ^1H igual a 300 MHz;
- Frequência do ^{29}Si igual a 59.6 MHz;
- Tempo total de análise igual a 18h 17 min para cada amostra.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (IQ UNICAMP).

Avaliaram-se as amostras R, NS, NSSA e SA com idades de 28 dias. Infelizmente, não foi possível realizar a deconvolução dos espectros.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Reometria

O objetivo do ensaio de reometria foi obter as tensões de escoamento e as viscosidades aparentes das pastas, com vistas à comparação das propriedades reológicas. Em um primeiro momento, foram analisadas as curvas de fluxo das pastas considerando os ciclos ascendente e descendente em consonância com o trabalho de *Betioliet al.* (2009). Em seguida, obteve-se a tensão de escoamento para cada pasta a partir das respectivas curvas de fluxo. Por fim, foram gerados os gráficos *Viscosidade Aparente versus Taxa de Cisalhamento*, para comparação da viscosidade das amostras. As Figuras 43 a 47 apresentam as curvas de fluxo obtidas para as diferentes pastas no ensaio de reometria.

No espécime Referência (Figura 43), nota-se dois comportamentos distintos no ciclo ascendente. Em baixas taxas de cisalhamento, isto é, entre 10,2 e 38,3 s⁻¹, a elevação da taxa resulta em decréscimo da tensão de cisalhamento. Todavia, para maiores valores da taxa, a tensão eleva-se. No entanto, para o ciclo descendente, a redução da taxa de cisalhamento implica decréscimo da tensão. Além disso, a relação entre essas duas grandezas aproxima-se de uma proporção linear no ciclo descendente.

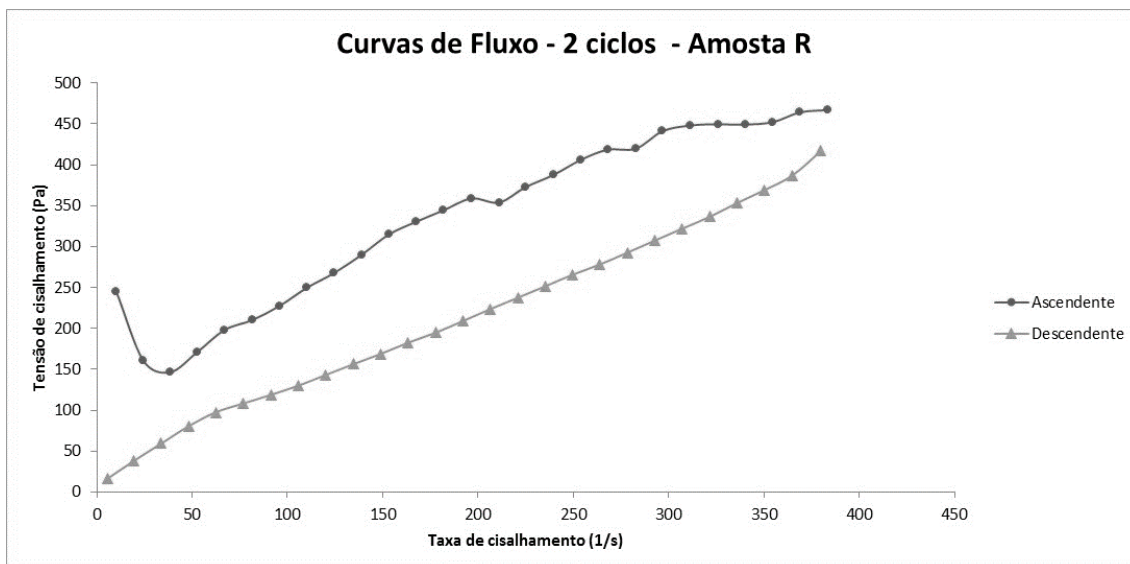


Figura 43: Curvas de fluxo para a amostra R.

Considerando que o ciclo ascendente precede o descendente no tempo, é possível analisar o comportamento do fluido com o passar do tempo, sob taxa de cisalhamento constante. Por exemplo, para a taxa de cisalhamento de aproximadamente $24,4 \text{ s}^{-1}$, a tensão de cisalhamento inicial (ciclo ascendente) foi em torno de 160,7 Pa. Contudo, no ciclo posterior, para a mesma taxa, o valor da tensão aproximou-se de 38,2 Pa. Em outras palavras, para taxa idêntica, houve redução da tensão de cisalhamento com o tempo. A observação das curvas também permite tal constatação, uma vez que a curva descendente se localiza abaixo da curva ascendente.

Ao comparar as curvas de fluxo da amostra Referência (Figura 43) com as produzidas por *Betioli et al.* (2009) (Figura 21), nota-se que as mesmas apresentam semelhanças e diferenças. No ciclo ascendente, tais autores, perceberam redução da tensão de cisalhamento para taxas inferiores a $38,3 \text{ s}^{-1}$, em conformidade com os resultados desta dissertação. Contudo, neste trabalho, a tensão aumentou para taxas superiores, o que não ocorreu no estudo de *Betioli et al.* (2009). Por outro lado, para o ciclo descendente o comportamento das amostras foi similar, ou seja, houve decréscimo da tensão com a redução da taxa.

Além disso, em ambos os estudos, as duas grandezas (tensão e taxa de cisalhamento) relacionam-se em proporção quase linear no ciclo descendente. No entanto, convém notar que as condições dos ensaios de Betioli *et al.* (2009) não são idênticas aos aplicados nesta dissertação.

A diferença de resultados desta dissertação e os estudos de Betioli *et al.* (2009) pode ser em parte explicada pelo tipo de cimento empregado. Tais autores optaram pelo cimento CP II-F, enquanto nesta pesquisa foi escolhido o cimento Portland de Alta Resistência Inicial. Conforme descrito na Tabela 3, as composições dos dois tipos de cimento são diferentes. Além disso, variaram as condições dos ensaios e a relação água-cimento.

Também é possível contrapor a Figura 43 (amostra R) com a Figura 19 A, oriunda do trabalho de Machado (2002). Como na amostra de Referência a tensão de cisalhamento reduziu com o passar do tempo, é possível dizer que tal fluido apresenta comportamento tixotrópico. Logo, em consonância com os estudos de Machado (2002), pode-se dizer que a elevação da taxa de cisalhamento da pasta provocou o rompimento de estruturas, as quais não puderam ser plenamente recuperadas com a redução da taxa no ciclo descendente.

Por outro lado, a amostra NS (Figura 44) apresentou comportamento mais regular no ciclo ascendente, isto é, a tensão sofreu apenas acréscimo com o aumento da taxa de cisalhamento. Todavia, tanto a amostra de referência quanto a NS apresentaram redução da tensão com o decréscimo da taxa de cisalhamento. Além disso, assim como na Figura 43, a curva ascendente localiza-se sobre a descendente na Figura 44.

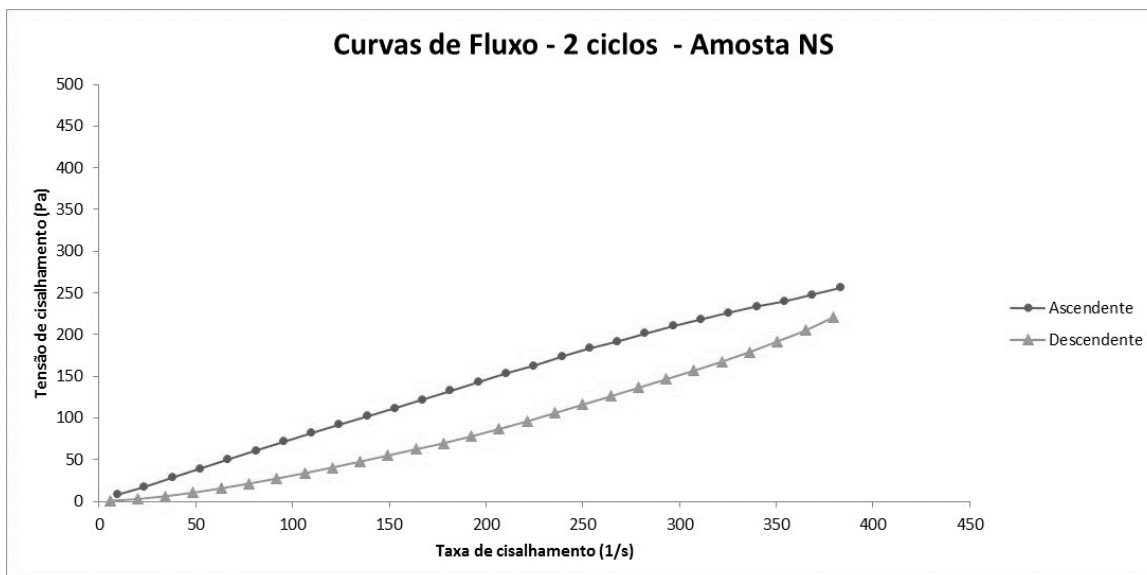


Figura 44 - Curvas de fluxo para a amostra NS.

Porém, na pasta com nanosílica estabilizada a relação entre as duas grandezas (tensão e taxa de cisalhamento) aproximou-se de uma proporção linear, tanto no ciclo ascendente quanto no descendente. Convém notar também que a área entre as duas curvas é menor do que aquela observada na amostra de controle (Figura 43). Em outras palavras, pode-se dizer que houve uma tendência de uniformização do comportamento nos dois ciclos para a amostra NS. Logo, a comparação das Figuras 43 e 44 permite concluir que a adição de nanosílica estabilizada interferiu de modo significativo no formato das curvas de fluxo da pasta de cimento.

Por sua vez, o comportamento da amostra com adição de sílica ativa (Figura 45) aproxima-se do apresentado pelo espécime de referência (Figura 43), em detrimento da idiosincrasia da pasta NS. No exemplar SA, para o ciclo ascendente, ocorreu redução da tensão em baixas taxas de cisalhamento (até $38,6 \text{ s}^{-1}$). No entanto, percebe-se acréscimo da tensão em taxas maiores. Para o ciclo descendente, houve redução da tensão de cisalhamento. Portanto, pode-se dizer que o comportamento da pasta SA é semelhante ao da amostra de controle. Portanto, é possível inferir que a adição de sílica ativa tem pouca interferência

sobre a forma das curvas de fluxo da pasta de cimento, todavia apresenta maiores amplitudes de variação dessas formas. Essas variações estão relacionadas à elevada área específica da sílica ativa existente na pasta SA. É interessante também observar que ambas as amostras não possuem aditivos superplastificantes, o que dificulta, principalmente na amostra SA, a mobilidade das partículas e homogeneização da pasta.

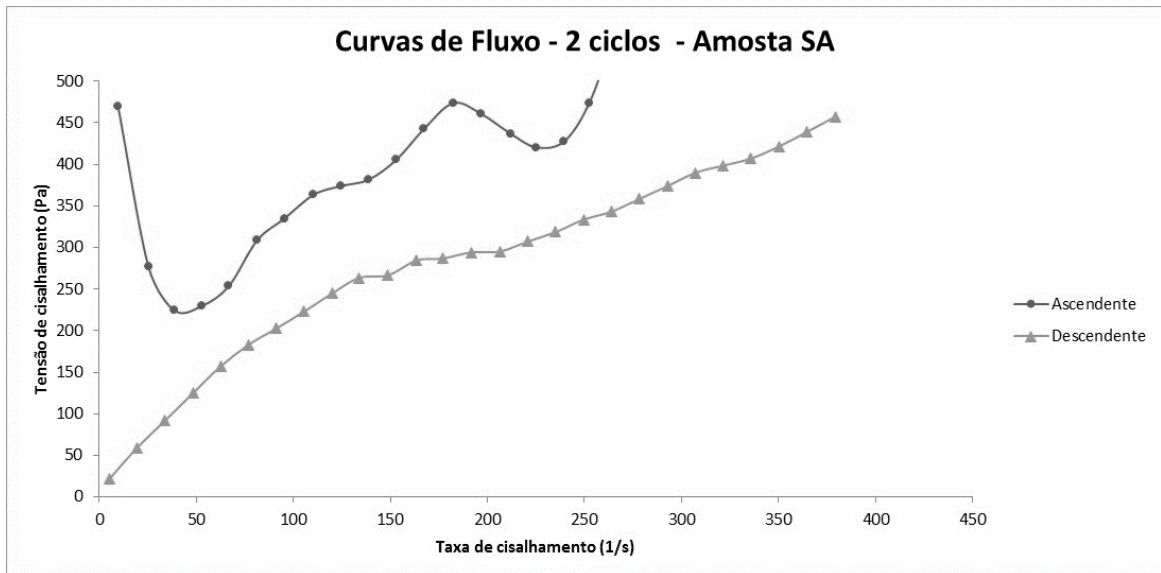


Figura 45 - Curvas de fluxo para a amostra SA.

Ao contrário do que acontece com a pasta SA, as curvas de fluxo do espécime NSSA (Figura 46) são análogas às da amostra NS, em oposição ao exemplar R. Na Figura 46, nota-se que ambas as curvas possuem comportamento aproximadamente linear, com poucos picos dissonantes da tendência. Além disso, a área entre as curvas é menor do que as correspondentes nas amostras R e SA. Destas análises conclui-se que o efeito da nanosílica estabilizada (isto é, alteração do formato das curvas de fluxo) é predominante sobre o efeito da sílica ativa (manutenção da forma das curvas).

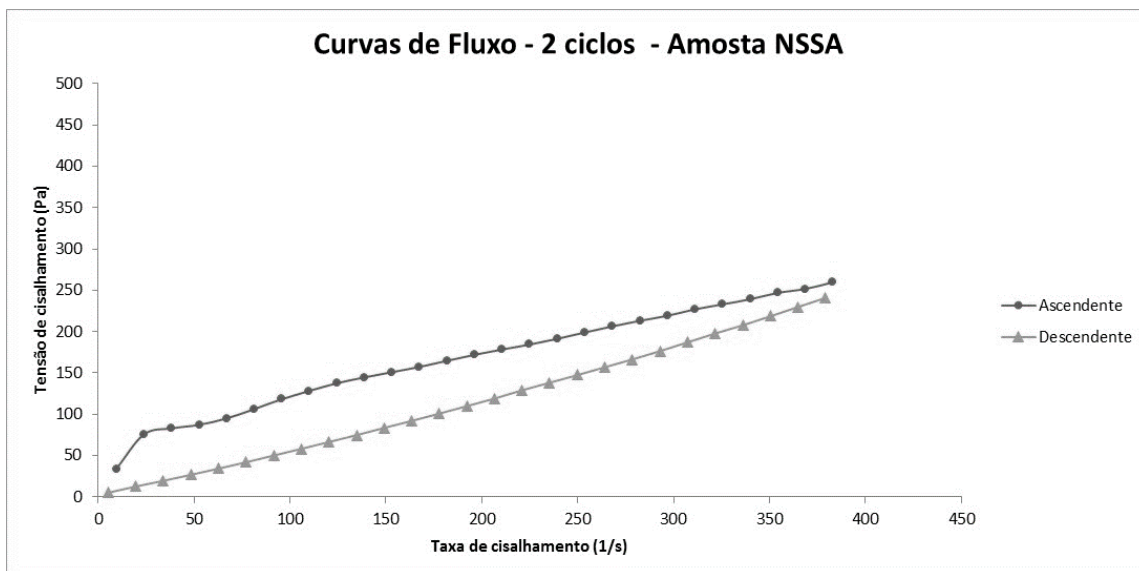


Figura 46 - Curvas de fluxo para a amostra NSSA.

Por outro lado, nota-se na Figura 47 que a pasta SP com sílica ativa e superplastificante (equivalente ao que compõe a nanosílica estabilizada) apresentou comportamento semelhante ao da amostra NS. Assim como a pasta NS, as curvas da amostra SP tendem à forma linear, sendo que o ciclo ascendente apresenta apenas crescimento da tensão de cisalhamento. A notável semelhança entre as Figura 44, 46 e 47 sugere que o aditivo superplastificante existente na nanosílica estabilizada relaciona-se às alterações do formato das curvas em relação à amostra referência. Logo, a influência da sílica ativa na forma das curvas foi menos expressiva quando comparada ao impacto do aditivo superplastificante, conforme revelam a curva de fluxo da amostra NSSA.

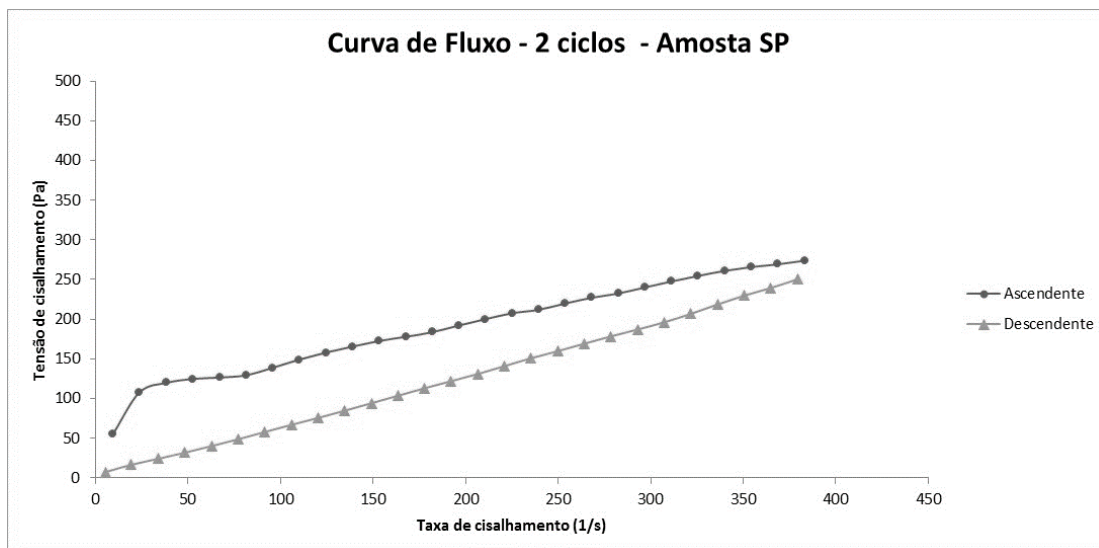


Figura 47 - Curvas de fluxo para a amostra SP.

Pode-se dizer que todas as pastas em estudo nesta dissertação apresentaram comportamento tixotrópico, uma vez que, para certa taxa de cisalhamento, a tensão de cisalhamento do ciclo ascendente é sempre maior do que a do ciclo descendente. Conforme mencionado anteriormente, Machado (2002) estabelece que a área entre as curvas de fluxos (ascendente e descendente) define a magnitude da tixotropia do fluido. Logo, ao comparar visualmente as áreas entre as curvas de fluxo (Figuras 43 a 47), é possível afirmar que a magnitude da tixotropia das amostras R e SA é maior do que a das amostras NS, NSSA e SP. Além disso, a forma dos gráficos também pode ser classificada nesses dois grupos. As curvas R e SA são semelhantes entre si, enquanto os gráficos das pastas NS, NSSA e SP são parecidos. Como a diferença entre esses dois grupos reside na presença ou não de aditivo superplastificante, é provável que tal constituinte seja um dos principais responsáveis pelas alterações descritas. Logo, nas amostras NS, NSSA e SP as alterações na magnitude da tixotropia do fluido, assim como as mudanças no formato das curvas de fluxo, relacionam-se à presença desse aditivo.

Nas pastas referência de Senffet *al.* (2010) (Figuras 22), o superplastificante reduziu a magnitude da tixotropia do fluxo (reduziu a área entre as duas curvas),

principalmente quanto o teor do aditivo ultrapassou 0,1%. Por sua vez, a nanosílica empregada pelos autores afetou significativamente a curva de fluxo (Figura 23), compensando o efeito do aditivo superplastificante, uma vez que o nanomaterial aumentou a área entre as curvas. Para as pastas de referências com 0,3 a 0,5% de superplastificante, a tensão de cisalhamento máxima ficou abaixo de 60Pa. No entanto, quando esses mesmos teores foram incorporados na pasta com 1,0% de nanosílica (Figura 23), a tensão de cisalhamento máxima foi de cerca de 248Pa. Os resultados desta dissertação diferem dos alcançados por Senffet *et al.* (2010). Quando se empregou nanosílica estabilizada em aditivo superplastificante a nanosílica não reduziu o efeito esperado do aditivo. Na pasta R encontrou-se a tensão de cisalhamento máxima entre 450 e 500Pa, enquanto para a pasta NS esse valor foi inferior a 300Pa.

Embora os materiais e as condições de ensaio do Senffet *et al.* (2010) sejam diferentes dos empregados nesta dissertação, é possível concluir que o comportamento reológico de pastas com nanosílica não é uniforme, podendo variar conforme o tipo de nanosílica, o teor empregado, o tipo de superplastificante e de acordo com as interações entre esses dois materiais.

A partir das curvas de fluxo, foi possível estimar a tensão de escoamento, uma vez que esta equivale à tensão de cisalhamento para tensão igual a zero. Para tanto, realizou-se regressão linear das 3 ordenadas cujas abcissas eram as mais próximas de zero. Para a obtenção da tensão de escoamento, considerou-se apenas a curva ascendente, de modo similar ao executado por Betioli *et al.* (2009). As tensões de escoamento assim obtidas constam na Tabela 12.

Tabela 12 – Comparativo das tensões de escoamento estimadas

Amostras	Tensão de escoamento estimada(Pa)
Referência (R)	270,0
Nanosílica (NS)	1,0
Sílica ativa (SA)	534,8
Nanosílica e sílica ativa (NSSA)	23,9
Sílica ativa e Superplastificante (SP)	41,8

A análise da Tabela 12 revela que, a amostra NS apresentou a menor tensão de escoamento (1,0 Pa), sendo que o maior valor foi o do espécime SA (534,8Pa). Além disso nota-se que a adição de nanosílica estabilizada reduziu drasticamente (270 vezes) a tensão de escoamento, uma vez que para a pasta R o valor é de 270,0 Pa contra 1,0 Pa do espécime NS. Por outro lado, a sílica ativa provocou efeito contrário, pois a tensão de escoamento para o exemplar SA foi 2 vezes maior do que a do grupo controle. Contudo, convém notar que a magnitude do efeito da sílica ativa (aumento da tensão de escoamento na pasta SA) foi menor do que o da nanosílica estabilizada (redução da tensão de escoamento na pasta NS), quando ambas são comparadas à pasta de referência.

Conseqüentemente, a tensão de escoamento para a pasta NSSA (23,9 Pa) apresentou valor intermediário entre os dos exemplares NS (1,0 Pa) e SA (534,8 Pa). No entanto, a tensão para a amostra com duas pozolanas é mais próxima do valor obtido para a pasta com nanosílica estabilizada do que o obtido para o espécime detentor apenas de sílica ativa. Por sua vez, para o exemplar SP, a tensão de escoamento foi de 41,8 Pa, isto é, um pouco mais elevado do que a apresentada pela amostra NSSA.

A Tabela 12 revela que o aditivo superplastificante existente na nanosílica estabilizada é de alta eficiência, uma vez que reduziu consideravelmente a tensão de escoamento da pasta NS em comparação com a amostra de referência.

Mesmo quando conjugado à sílica ativa, o efeito fluidificante deste aditivo prevalece.

Notou-se intensa influência do aditivo superplastificante sobre a alteração da tensão de escoamento, uma vez que este foi capaz de reduzir consideravelmente o valor dessa grandeza. Por outro lado, a sílica ativa contribuiu para elevação da tensão de escoamento das pastas, porém em menor grau.

A elevação da tensão de escoamento em virtude da adição de sílica ativa está em consonância com os estudos de Malhorta e Mehta (1996). Tais autores afirmam que a sílica ativa pode provocar intenso empacotamento das partículas. Logo, pode-se concluir que o vigoroso empacotamento das partículas reduziu a fluidez da pasta SA, cuja evidência física foi o aumento da tensão de escoamento.

O ensaio de reometria também possibilitou a obtenção dos gráficos de Viscosidade Aparente *versus* Taxa de Cisalhamento (Figuras 48 a 52), de modo similar ao apresentado por Betioli *et al.* (2009) (Figura 21).

A análise da Figura 48 revela que, no ciclo ascendente, em baixas taxas de cisalhamento (inferiores a 38 s^{-1}), ocorre redução expressiva da viscosidade. Contudo, para taxas maiores, verifica-se redução gradual. Tais resultados são condizentes com os de Betioli *et al.* (2009) (Figura 21). Para o ciclo ascendente, a viscosidade média foi de 2,9 Pa.s, enquanto para o ciclo descendente o valor foi de 1,3 Pa.s.

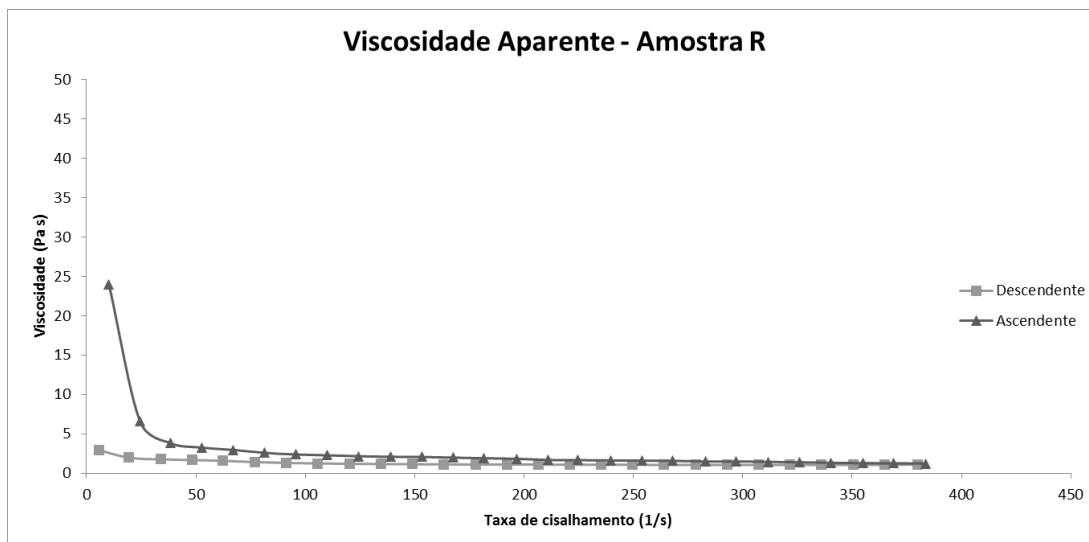


Figura 48 – Viscosidade Aparente *versus* Taxa de Cisalhamento para amostra R.

Ao comparar as Figuras 48 e 49, nota-se que o emprego de nanosílica estabilizada reduziu significativamente a viscosidade aparente, tanto no ciclo ascendente quanto no descendente. Para a pasta NS o valor da viscosidade média no ciclo ascendente foi de 0,7 Pa.s. Por sua vez, o valor médio para o ciclo descendente foi de 0,4 Pa.s.

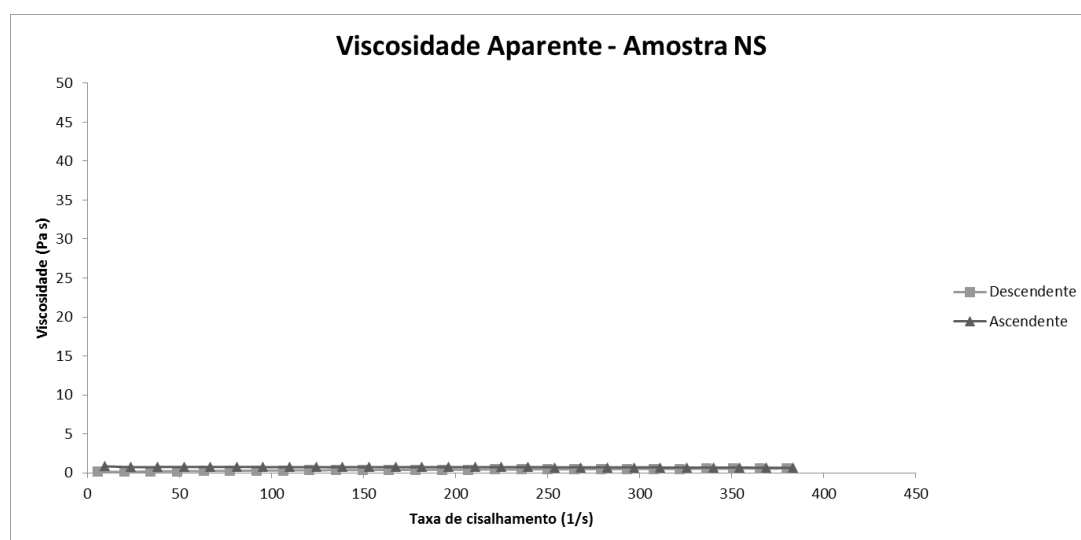


Figura 49 – Viscosidade Aparente *versus* Taxa de Cisalhamento para amostra NS.

De modo semelhante ao verificado para as curvas de fluxo, o gráfico Viscosidade Aparente *versus* Taxa de Cisalhamento da amostra SA (Figura 50) assemelha-se ao da pasta R (Figura 48). Na pasta com sílica ativa verificou-se intensa redução da viscosidade aparente em baixas taxas, todavia as viscosidades médias alcançaram valores mais elevados do que a da pasta controle. No ciclo ascendente, a viscosidade aparente média foi de 4,6 Pa.s e no ciclo descendente o valor foi de 1,8 Pa.s.

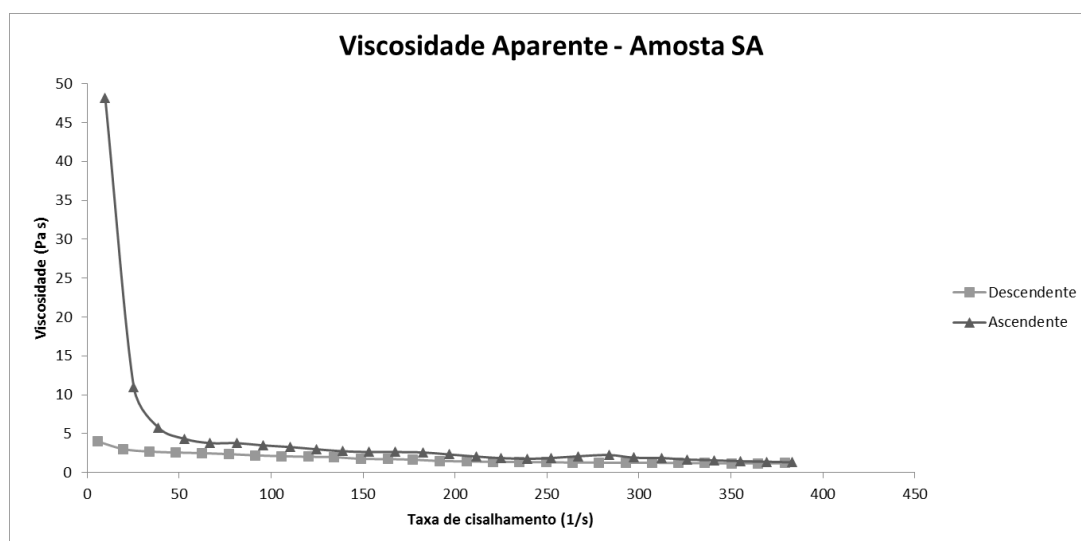


Figura 50 - Viscosidade Aparente *versus* Taxa de Cisalhamento para amostra SA.

A forma do gráfico da pasta NSSA (Figura 51) aproxima-se da verificada no gráfico da amostra NS (Figura 49). As viscosidades médias encontradas foram baixas, em conformidade com a pasta que continha apenas nanosílica estabilizada. Para o espécime NSSA, a viscosidade média do ciclo ascendente foi de 1,2 Pa.s e para o ciclo descendente o valor foi de 0,6 Pa.s. Esses valores são próximos aos encontrados para a pasta NS.

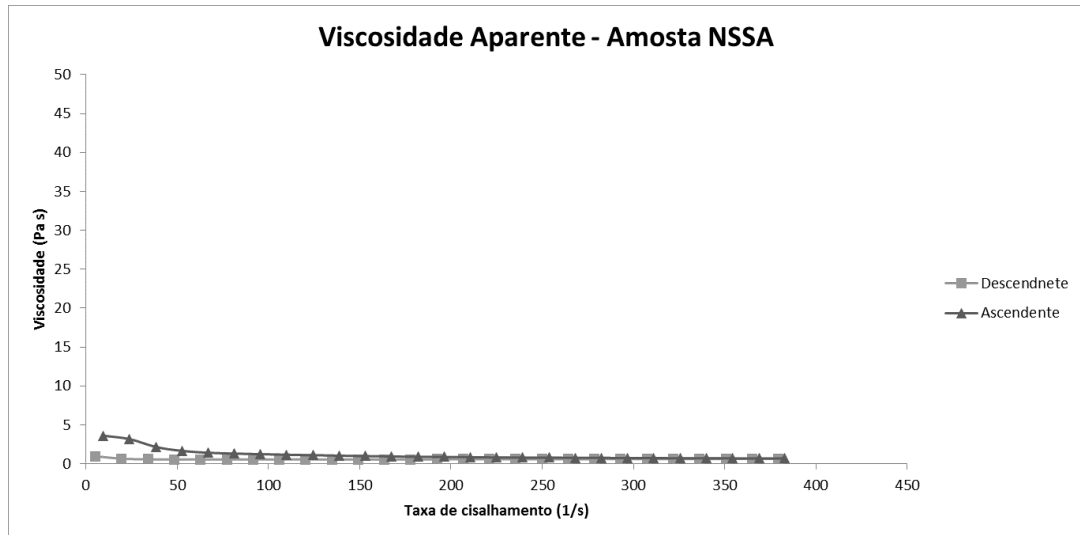


Figura 51 – Viscosidade Aparente *versus* Taxa de Cisalhamento para amostra NSSA.

A seu turno, a pasta que continha sílica ativa e aditivo superplastificante (Figura 52) apresentou valores de viscosidade baixos, bem como forma do gráfico semelhante ao da amostra NS (Figura 49). Para a pasta SP, os valores de viscosidade média foram 1,5 Pa.s (ciclo ascendente) e 0,7 Pa.s (ciclo descendente).

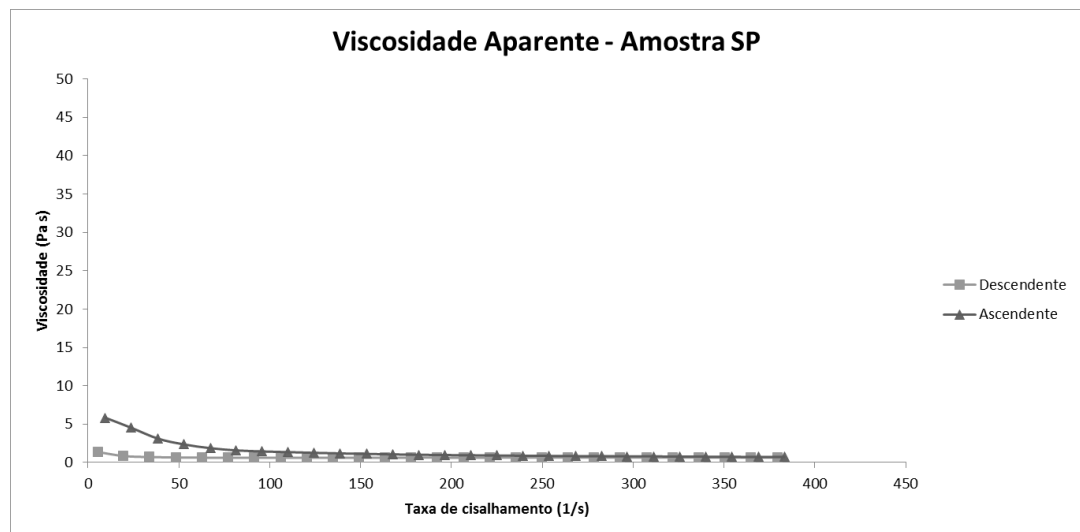


Figura 52 – Viscosidade Aparente *versus* Taxa de Cisalhamento para amostra SP.

Logo, a análise dos gráficos Viscosidade Aparente *versus* Taxa de Cisalhamento revelou que a adição de nanosílica estabilizada provocou a redução dos valores de viscosidade aparente. A seu turno, a adição de sílica ativa elevou os valores do parâmetro em estudo.

Quando se empregou sílica ativa e nanosílica estabilizada em uma mesma pasta, o efeito de redução da viscosidade aparente parece prevalecer. O mesmo aconteceu na pasta que continha sílica ativa e aditivo superplastificante equivalente ao que constitui a nanosílica estabilizada.

Logo, de modo similar ao verificado para a tensão de escoamento, a adição de nanosílica estabilizada reduz significativamente a viscosidade aparente das pastas. Tal efeito relaciona-se à existência de aditivo superplastificante. Por sua vez, a adição de sílica ativa elevou a viscosidade aparente da pasta. Quando ambas as pozolanas foram empregadas, os valores da viscosidade aparente foram intermediários aos da pasta NS e SA.

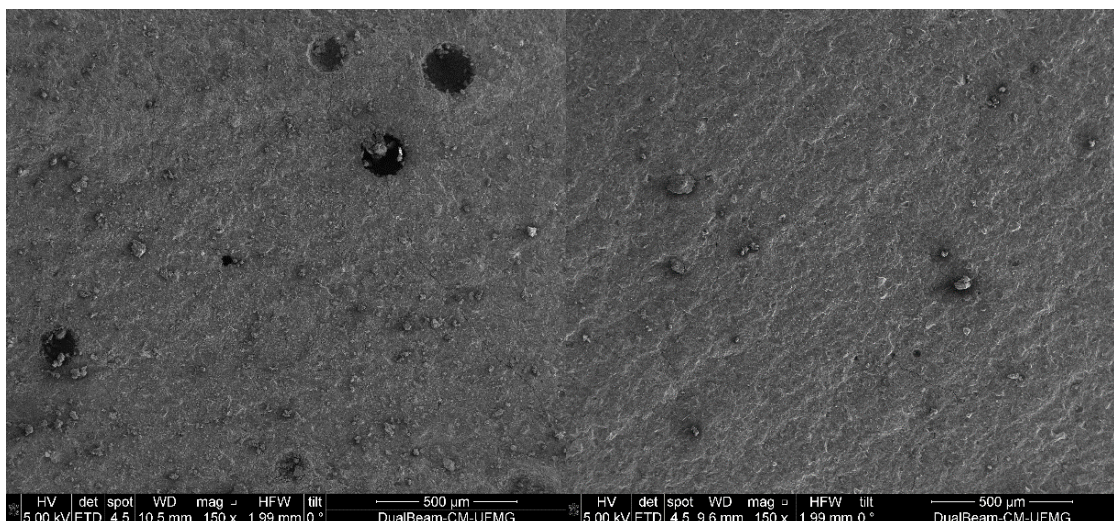
Portanto, a análise dos parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade aparente) revelou que a adição de nanosílica estabilizada aumentou significativamente a fluidez da pasta cimentícia.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica da microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários evidenciou a morfologia das pastas, por meio de imagens das superfícies das amostras. Nas micrografias, foi possível observar a forma, o tamanho e a distribuição dos produtos de hidratação das pastas de cimento.

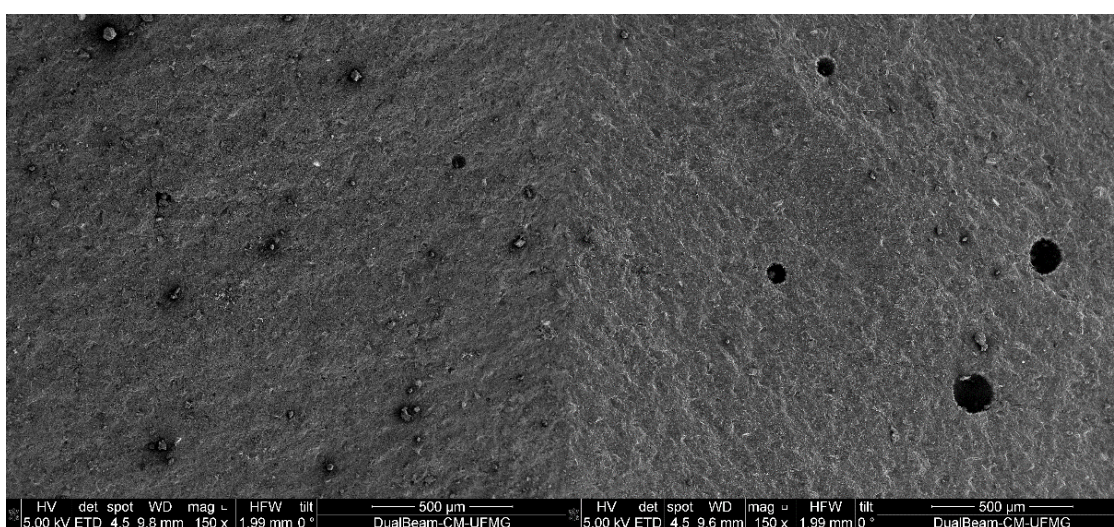
Os resultados dos ensaios de MEV (elétrons secundários) são apresentados de forma comparativa. Foram comparadas micrografias provenientes de diferentes pastas para a mesma idade, bem como procedeu-se a avaliação do processo de hidratação para cada tipo de pasta por meio de micrografias obtidas nas idades de 3 e 28 dias.

A Figura 53 exhibe micrografias das pastas com 28 dias de idade. As ilustrações possuem ampliação de 150 vezes, bem como escala gráfica de 500 μ m. Dentre as quatro imagens, a referente à amostra NS é mais compacta, apresentando poros pequenos e em quantidade reduzida. Por outro lado, as pastas R e SA possuem poros de maiores diâmetros e em maiores quantidades do que os encontrados nas pastas NS e NSSA.



(a)

(b)



(c) (d)

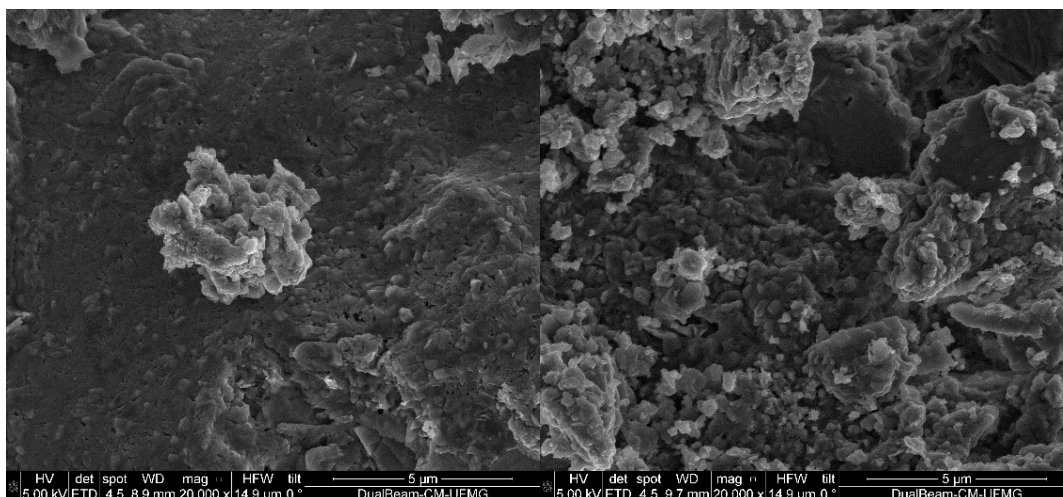
Figura 53 - Micrografias MEV - Amostras R (a), NS (b), NSSA (c), SA (d) - 28 dias
- ampliação 150x

A análise da Figura 53 permite concluir que a adição de pozolanas contribui para o fenômeno do refinamento de tamanho de poros, o qual foi descrito por Mehta e Monteiro (2006). Esse fenômeno foi mais evidente para as pastas com nanosílica estabilizada.

Além disso, quando comparadas as micrografias das amostras R e NS, percebe-se que mesmo com uma quantidade reduzida de nanosílica estabilizada (0,4% em

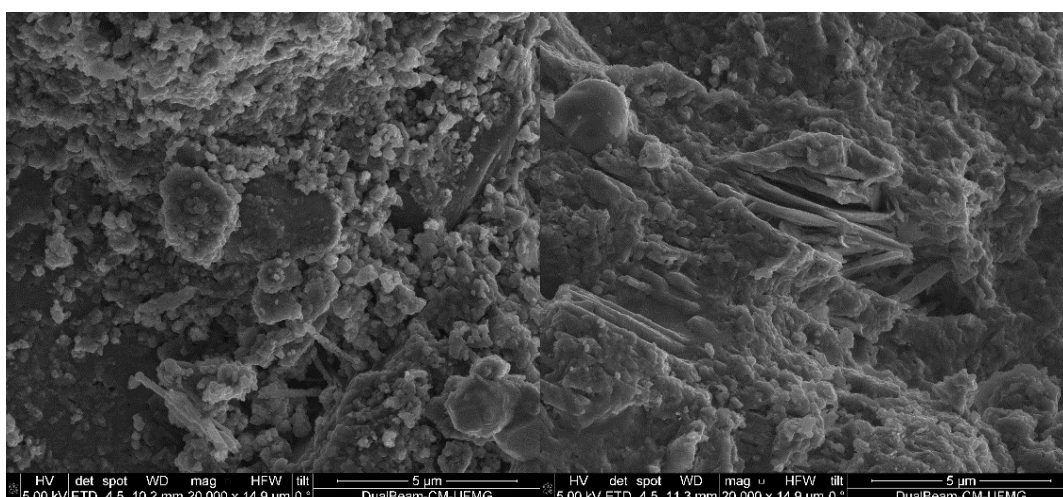
massa) ocorreu redução significativa do tamanho e da quantidade de poros da pasta. Entretanto, na amostra SA a redução na quantidade e no tamanho dos poros foi menos expressiva, uma vez que essa amostra não continha aditivos superplastificantes.

A Figura 54 apresenta as micrografias relativas às pastas R, NS, NSSA e SA com idade de 3 dias. Todas elas possuem magnitude de 20000x, bem como escala de 5 μ m. Nota-se que a amostra R apresenta uma matriz sobre a qual localizam-se poucos aglomerados. Pode-se observar pequenos vazios espalhados pela matriz e também a presença de um poro de aproximadamente 5 μ m na parte inferior da imagem (Figura 54a). Por sua vez, nas pastas NS e NSSA, nota-se a presença de grande quantidade de aglomerados, possivelmente resultantes de reações pozolânicas envolvendo a nanosílica estabilizada e/ou a sílica ativa (Figuras 54b e c). Por sua vez, a amostra SA também possui aglomerados, contudo, em quantidade menor do que a das amostras com nanosílica, porém maior do que a da pasta de referência. Observa-se ainda na pasta SA alguns cristais com morfologia semelhante à da portlandita. Tal fato era esperado, uma vez que a reação pozolânica da sílica ativa pode ser mais lentada que a da nanosílica (Figura 54d).



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 54 - Micrografias MEV - Amostras R (a), NS (b), NSSA (c), SA (d) - 3 dias - ampliação 20000x .

A análise da Figura 54(b) e (c), sugere que a adição de nanosílica estabilizada induz a produção de grãos pequenos em elevadas quantidades. Além disso, ao comparar essas imagens com a Figura 8(PAULON, 2005), pode-se inferir que as placas da Figura 54 (c) são cristais de hidróxido de cálcio. De modo semelhante ao apresentado por Kong *et al.* (2015) os cristais de CH das amostras NS e NSSA possuem bordas irregulares, o que é um indicativo de seu consumo por meio de reações compozolanas. A intensidade das reações com hidróxido de cálcio

também pode ser comparada. No espécime SA (Figura 54 d), existem muitos cristais de CH sobrepostos, os quais são cobertos por uma fina camada de grãos. Por sua vez, nas amostras NS e NSSA os aglomerados formam espessos maciços sobre as placas. Tais resultados eram previsíveis, uma vez que, em função da elevada área superficial, espera-se que a reação pozolânica da nanosílica seja mais rápida do que a da sílica ativa. Conseqüentemente, em amostras com idade de 3 dias, já é possível perceber diferenças morfológicas expressivas entre os exemplares.

Além disso, na Figura 54, as pastas NS e NSSA formam maciços microporosos. Tal constatação está em consonância com a descrita por Mehta e Monteiro (2006). Tais autores informam que, por meio da reação pozolânica, forma-se um material microporoso, o qual está associado aos fenômenos de refinamento de tamanho de grãos e refinamento do tamanho de poros.

A Figura 55 apresenta parte de um macroporo na matriz da pasta R com idade de 3 dias. Na parede do poro notam-se estruturas com morfologia similar à etringita. Segundo Mehta e Monteiro (2006), a etringita apresenta-se na forma de cristais prismáticos em formatos similares a agulhas (Figura 10).

As Figuras 56 e 57 ampliam esses cristais e revelam prováveis cristais de CH alinhados na superfície do poro. Na micrografia da Figura 57 pode-se notar também a formação de possíveis aglomerações de C-S-H. Segundo Taylor (1997) o C-S-H pode apresentar morfologia compacta (Figura 5). É importante citar que as pastas foram produzidas com o cimento CP V ARI, que apresenta reação de hidratação mais rápida do que a dos demais cimentos.

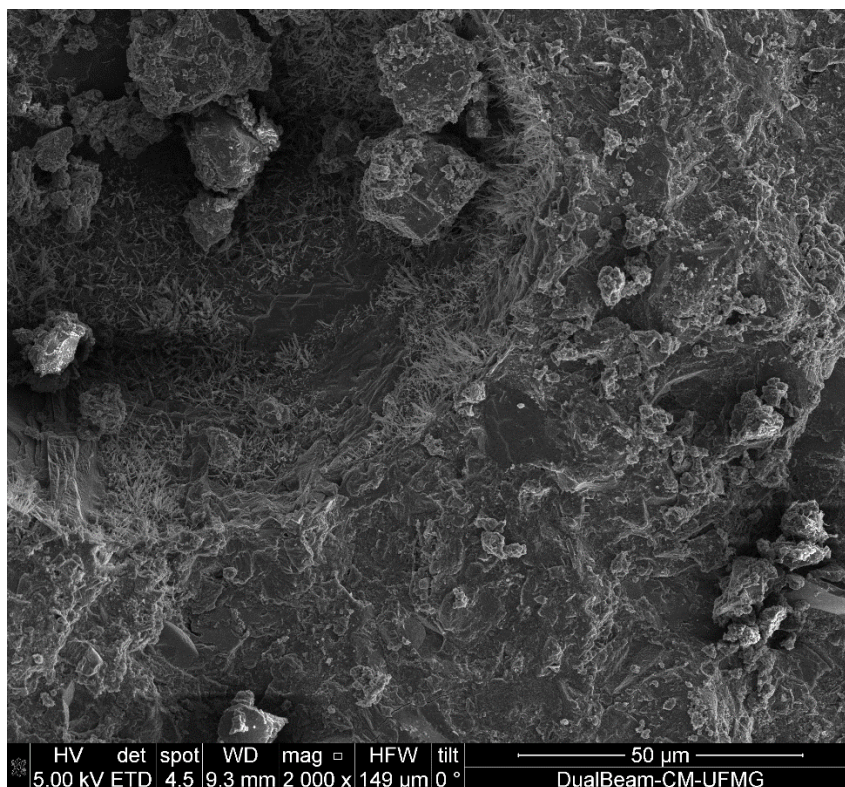


Figura 55 – Micrografia MEV – Poro na amostra R - 3 dias - 2000x.

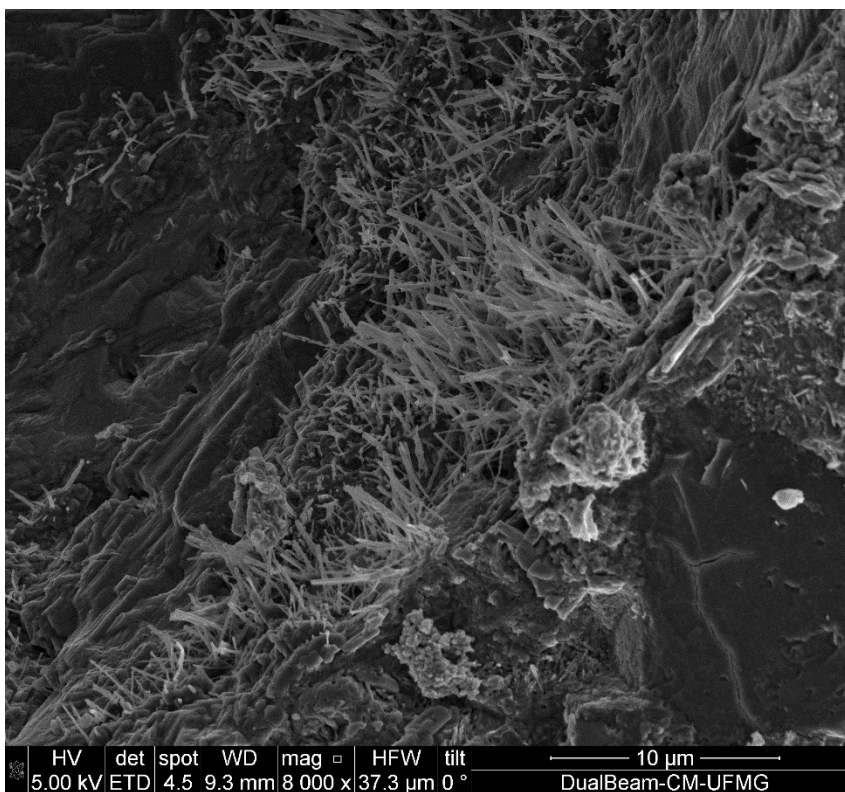


Figura 56 – Micrografia MEV –Poro da amostra R - 3 dias - 8000x.

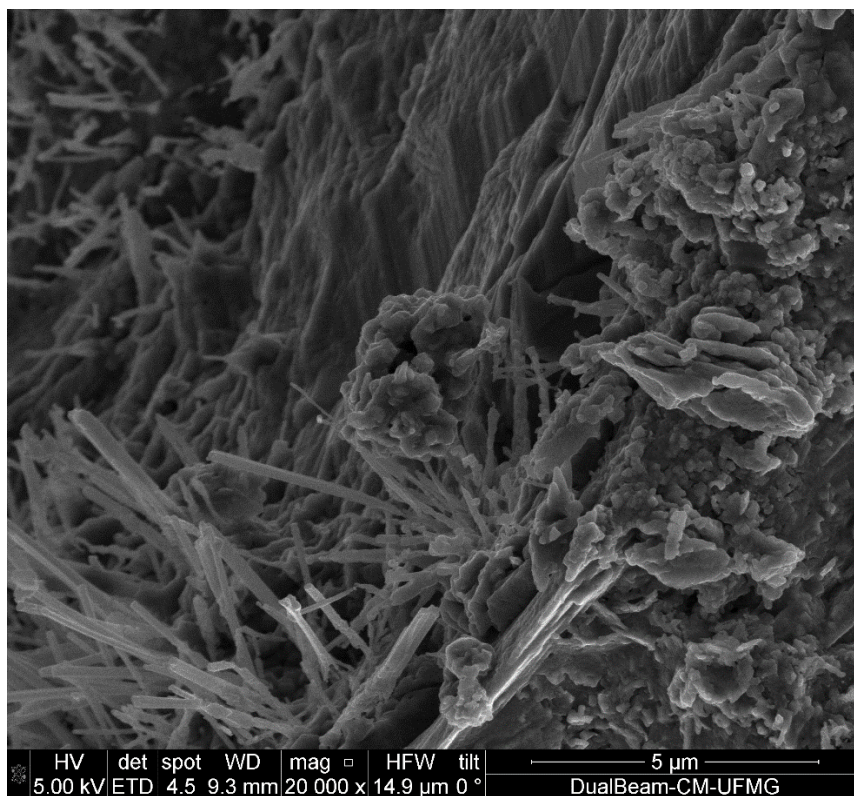


Figura 57 – Micrografia MEV – Poro da amostra R - 3 dias - 20000x.

As Figuras 58 a 61 ilustram a superfície da pasta NS aos 3 dias de idade. Na Figura 58, nota-se a intensa compactação da pasta, em consonância com fenômeno de refinamento do tamanho de poro. Ademais, percebem-se aglomerações similares às estudadas por Taylor (1997) (Figura 5). Tais estruturas aparecem em detalhe nas Figuras 59, 60 e 61. Logo, pode-se inferir que tais aglomerações possivelmente provêm da hidratação do cimento e da reação pozolânica da nanosílica. A elevada compactação da pasta em curta idade pode ser explicada pela alta reatividade dessa pozolana. Por possuir elevada área superficial, espera-se que a nanosílica reaja rapidamente com a portlandita, gerando C-S-H adicional.

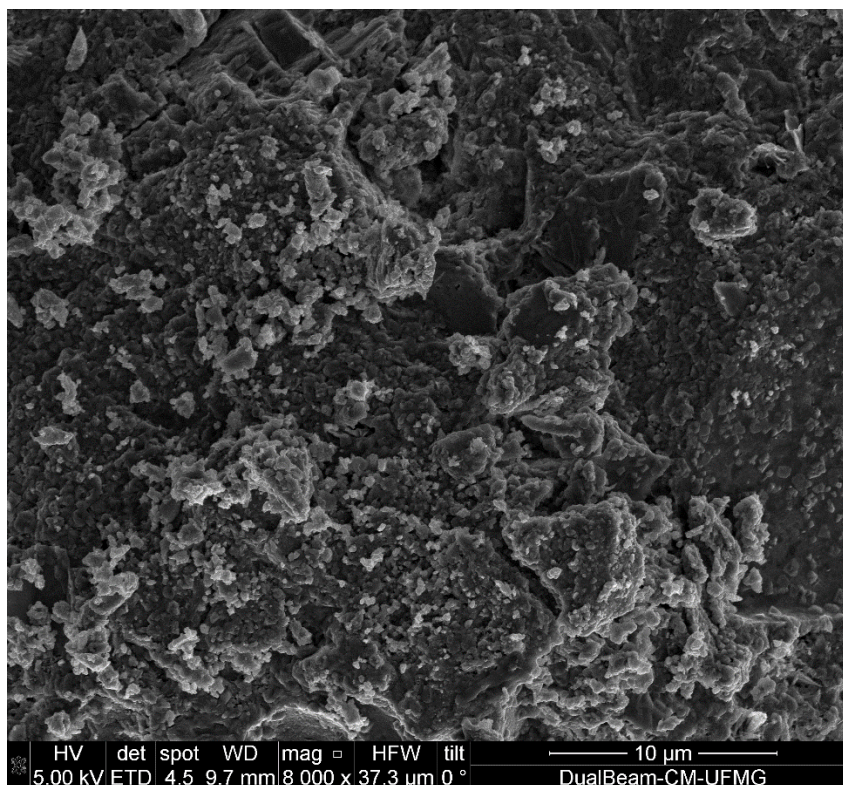


Figura 58– Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 3 dias - 8000x.

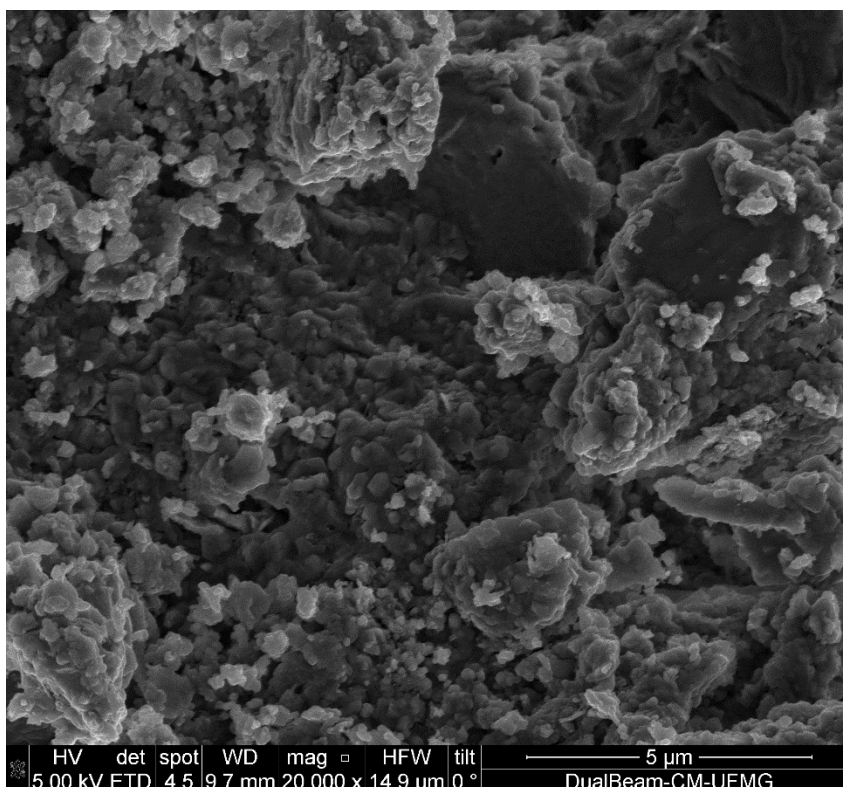


Figura 59 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 3 dias - 20000x.

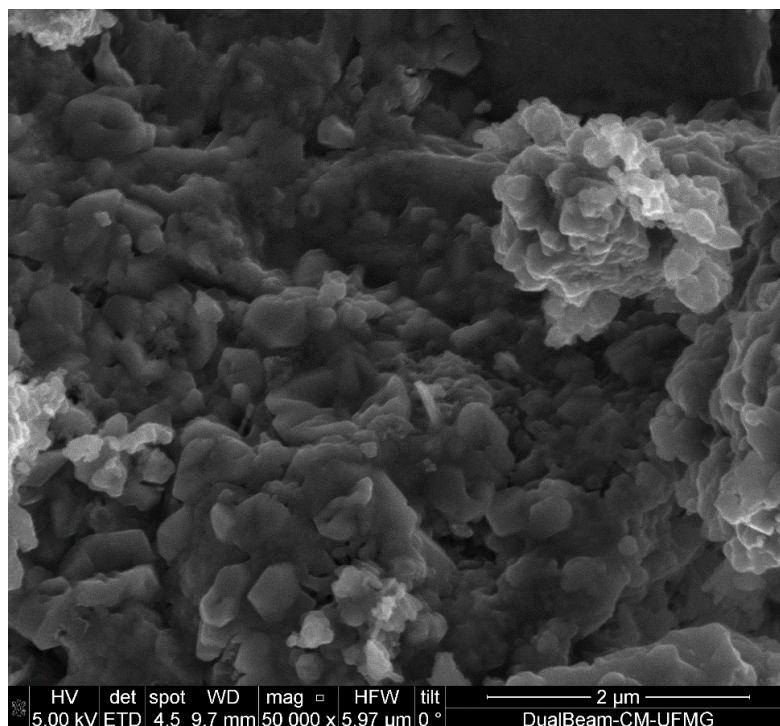


Figura 60– Micrografia MEV – Detalhamento da superfície da amostra NS - 3 dias
- 50000x.

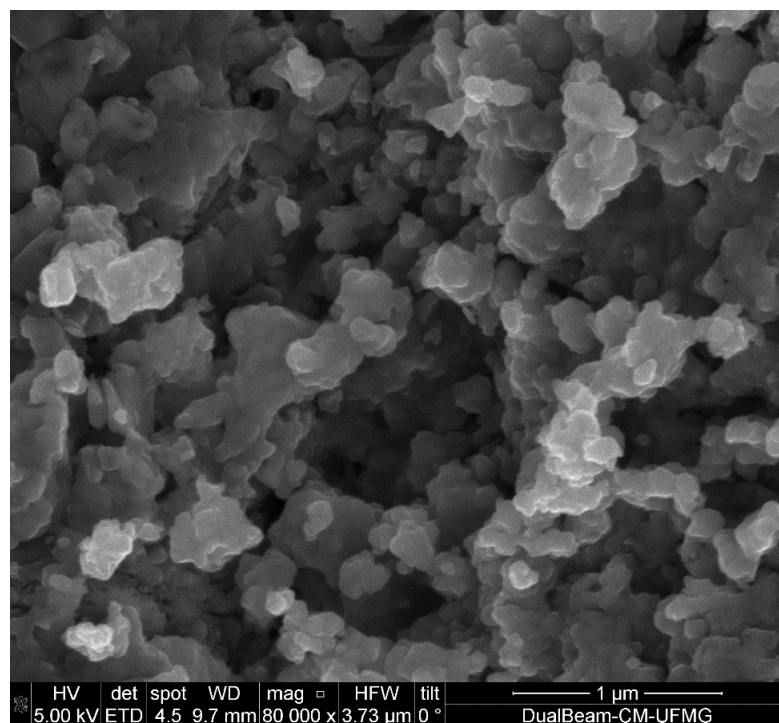


Figura 61 – Micrografia MEV – Detalhamento da superfície da amostra NS - 3 dias
- 80000x.

A seguir, constam micrografias da região de um poro para a amostra NS aos 3 dias (Figuras 62 a 65). Conforme descrito anteriormente, as pastas NS e NSSA apresentaram maior compacidade em relação às amostras R e SA. Desta forma, para as análises dos produtos de hidratação das amostras NS e NSSA, foram considerados alguns poros isolados, formados provavelmente em função do adensamento das mesmas. Nas Figuras 63 e 64, notam-se pequenas aglomerações (possivelmente de produtos hidratados) na região da borda do poro, bem como a formação de cristais maiores e aciculares (provavelmente etringita) na parte interna do mesmo. Embora a pasta possua idade de apenas 3 dias, no fundo do poro há regiões de densidade elevada (Figura 65), em virtude do fenômeno de refinamento do tamanho dos poros.

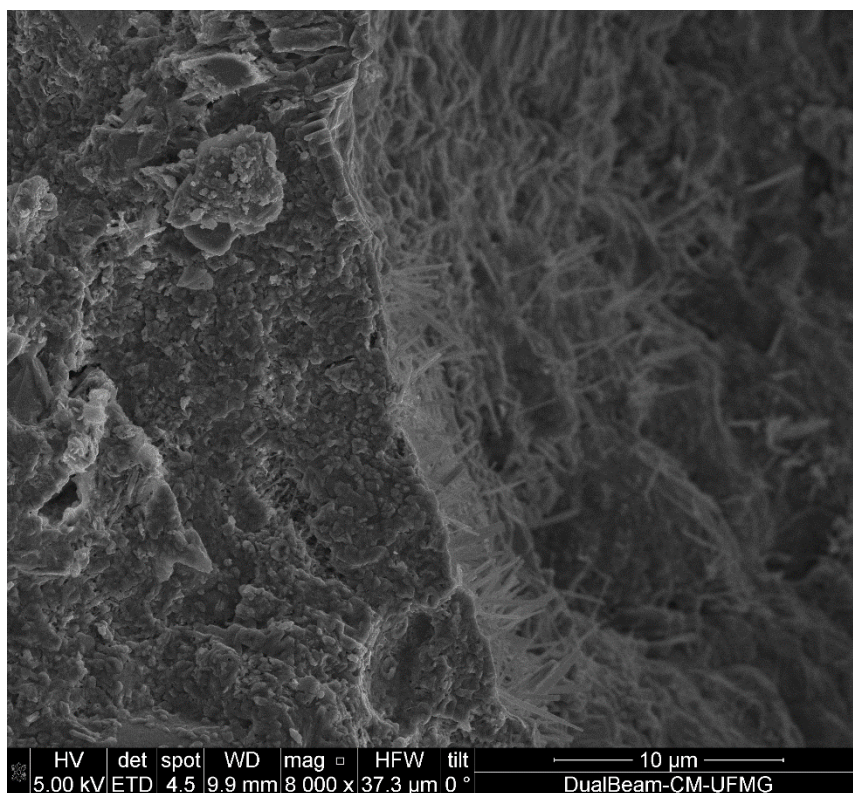


Figura 62 – Micrografia MEV – Borda do poro da amostra NS - 3 dias - 8000x.

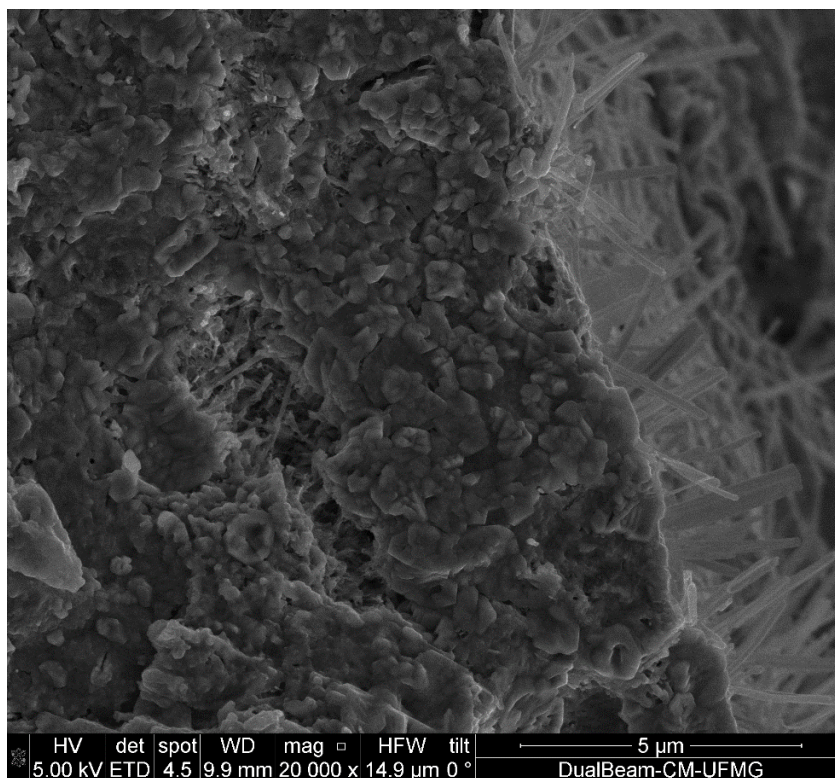


Figura 63 – Micrografia MEV – Borda do poro da amostra NS - 3 dias - 20000x.

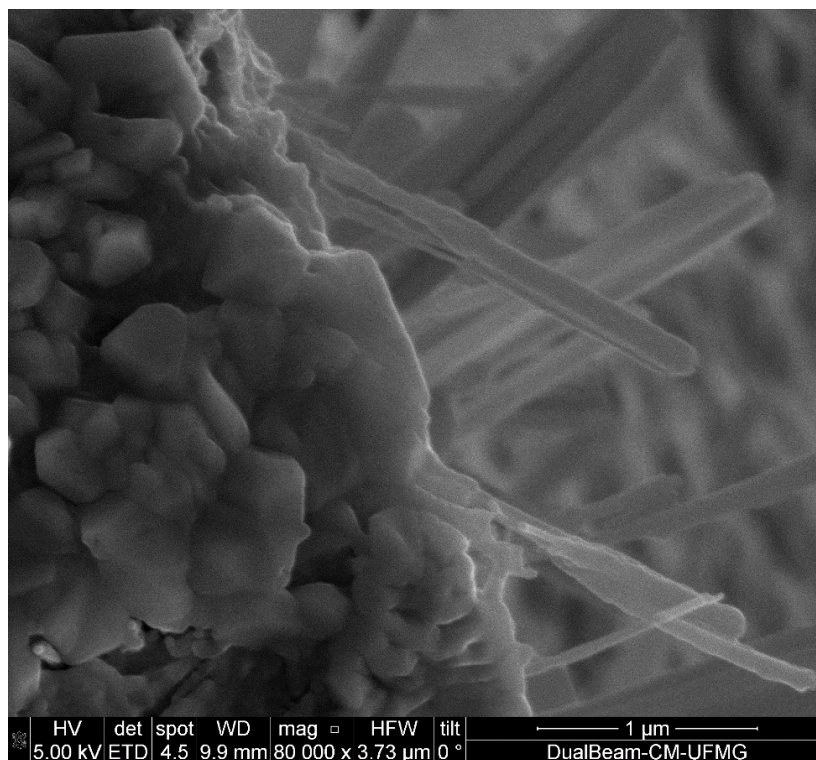


Figura 64 – Micrografia MEV – Detalhamento da borda do poro da amostra NS - 3 dias - 80000x.

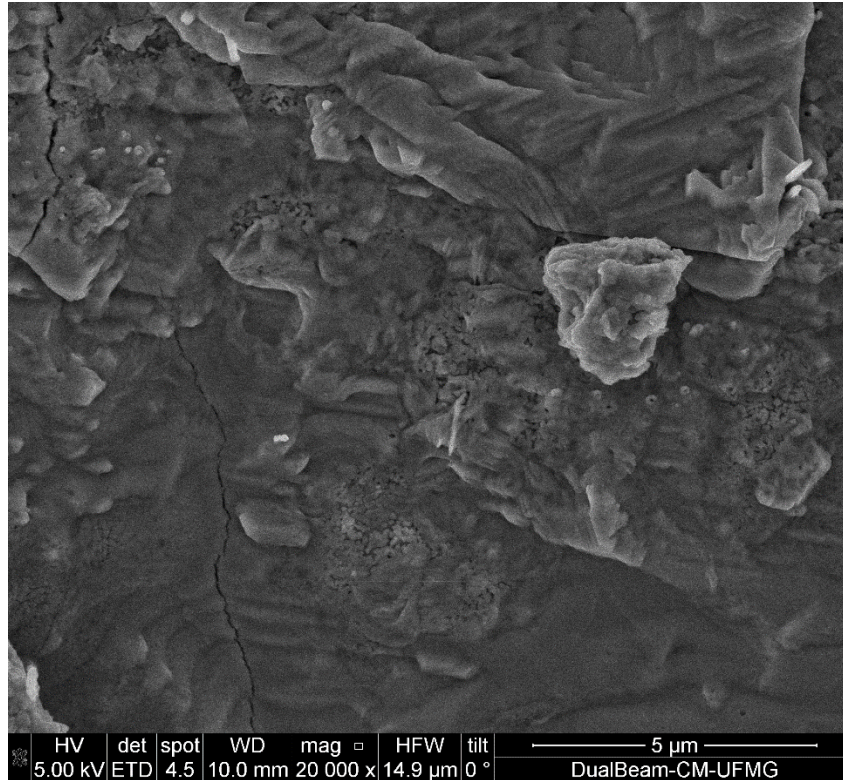


Figura 65 – Micrografia MEV – Fundo do poro da amostra NS - 3 dias - 20000x.

As Figuras 66 a 69 mostram as análises feitas para a pasta NSSA aos 3 dias. Na Figura 66 percebe-se elevada densidade na superfície da amostra, à semelhança da Figura 58. As Figuras 67 e 68 evidenciam a existência de cristais com morfologia similar ao CH. No entanto, nessas imagens as bordas das estruturas em forma de placas são irregulares e nota-se a formação de nanoestruturas ao redor. Embora a reação pozolânica da nanosílica seja rápida, é possível que ainda existam cristais de portlandita na pasta. Apesar da existência de duas pozolanas, espera-se que a reação da sílica ativa seja mais lenta do que a da nanosílica, logo, é provável que, aos 3 dias, o consumo de hidróxido de cálcio não tenha atingido seu valor máximo.

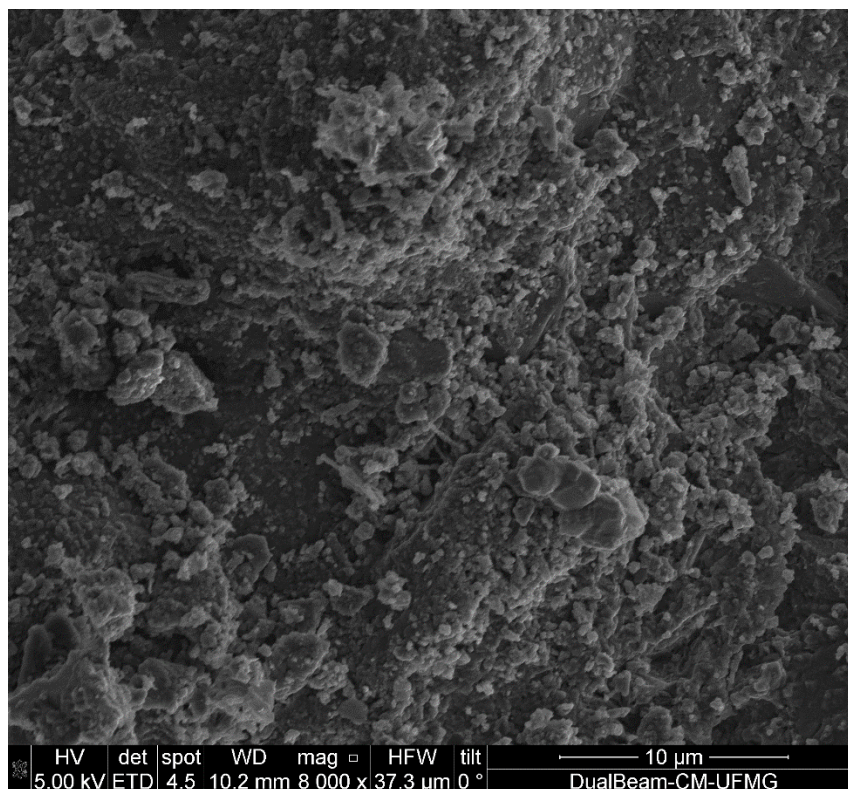


Figura 66– Micrografia MEV – Superfície da amostra NSSA - 3 dias - 8000x.

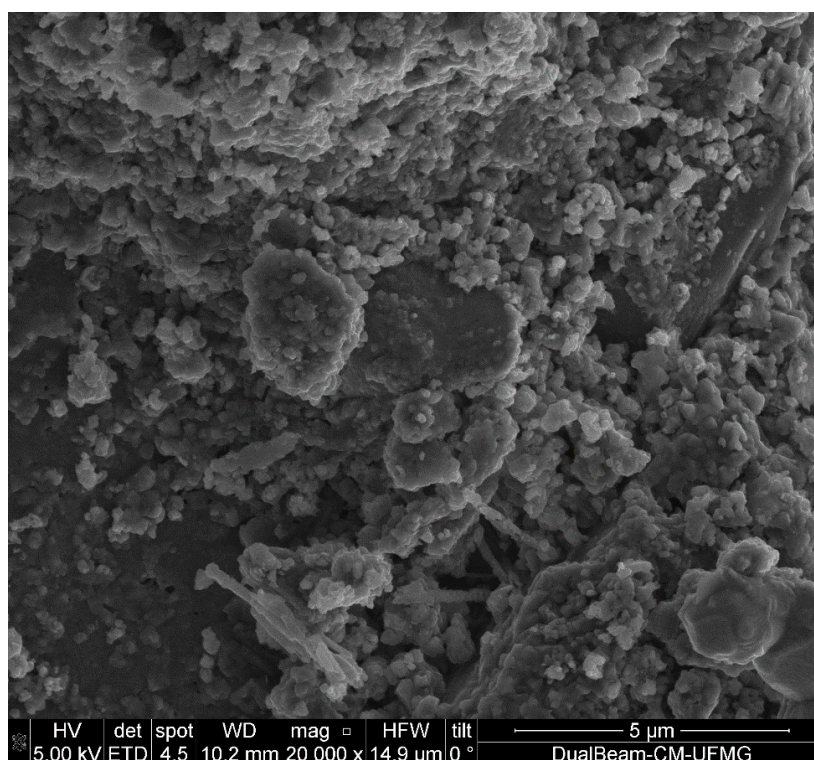


Figura 67– Micrografia MEV – Superfície da amostra NSSA - 3 dias - 20000x.

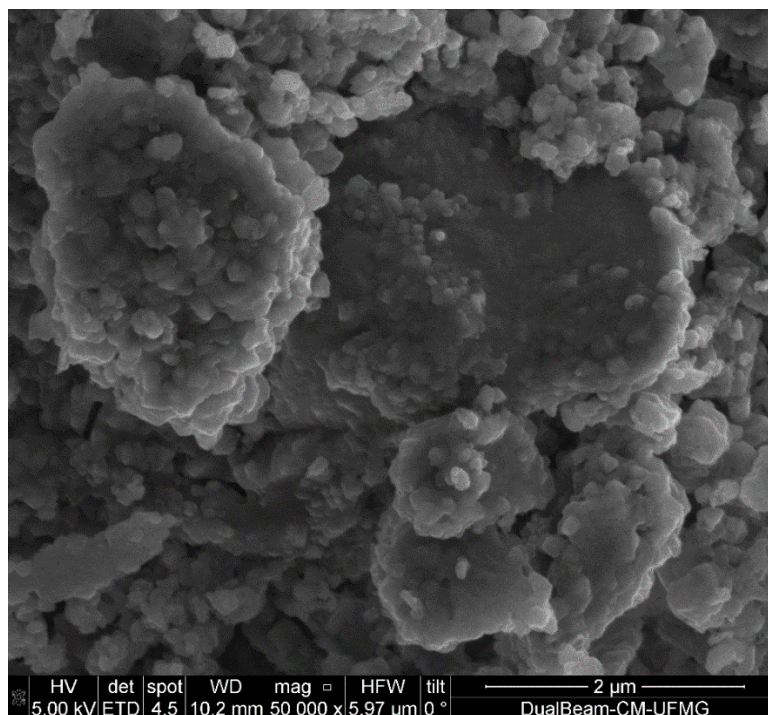


Figura 68– Micrografia MEV – Detalhamento da superfície da amostra NSSA - 3 dias - 50000x.

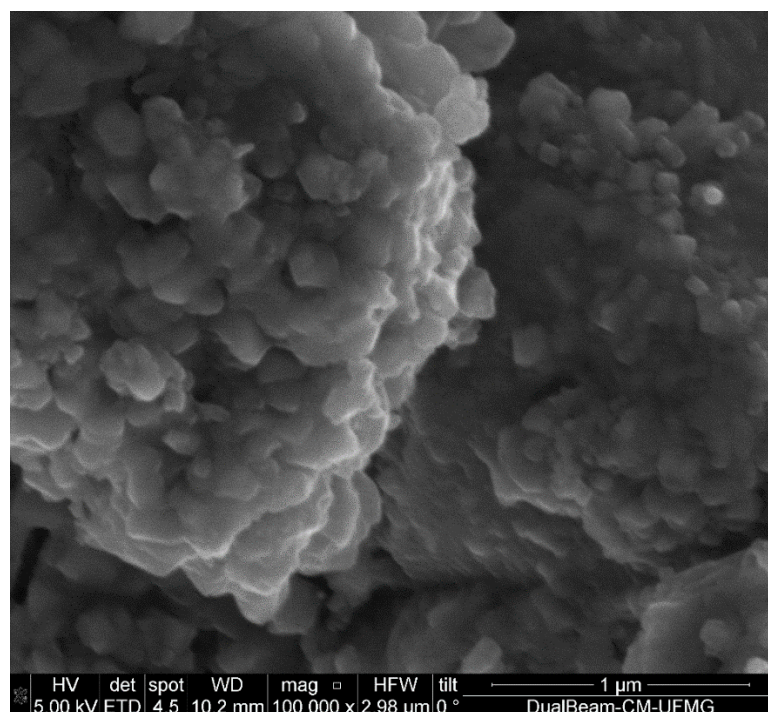


Figura 69– Micrografia MEV – Detalhamento da superfície da amostra NSSA - 3 dias - 80000x.

As micrografias referentes a um poro identificado na amostra NSSA constam nas Figuras 70 a 76. Percebe-se que a morfologia da superfície dessa amostra (descrita anteriormente) é similar à região próxima à borda do poro. Na Figura 76, é possível perceber estruturas fibrosas, supostamente C-S-H, uma vez que Taylor (1997) assim descreve um dos tipos de silicato de cálcio hidratado (Figura 3). No entanto, quando comparados o interior dos poros das amostras NS e NSSA, percebe-se que no poro desta pasta a presença de cristais aciculares (possivelmente etringita) é mais evidente do que na pasta NS. Ademais, na região do fundo do poro (Figura 76) a morfologia das estruturas permite inferir a presença de etringita e de aglomerados de C-S-H.

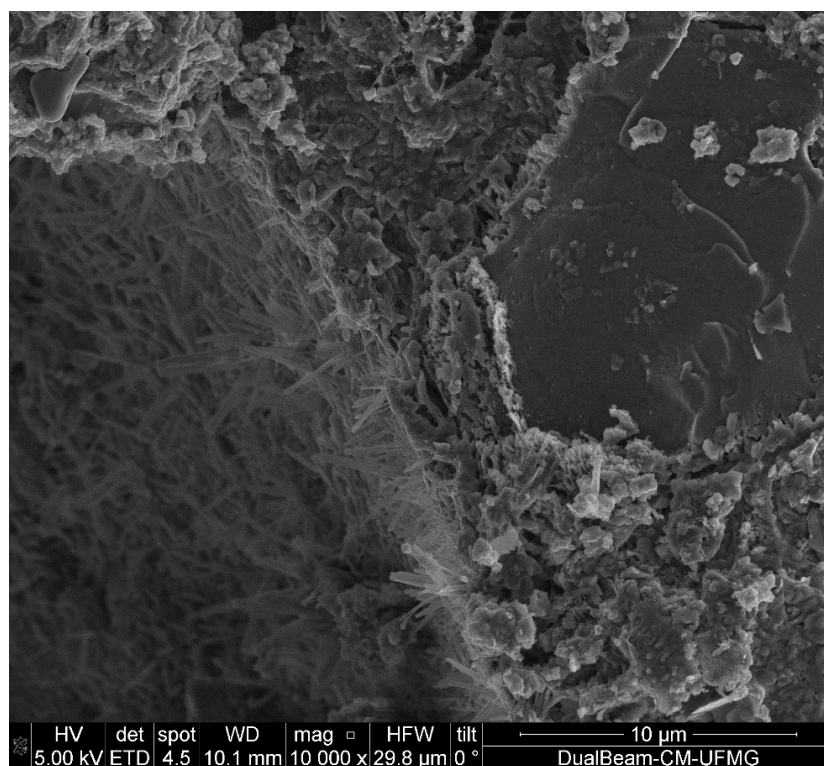


Figura 70– Micrografia MEV – Borda do poro da amostra NSSA - 3 dias - 10000x.

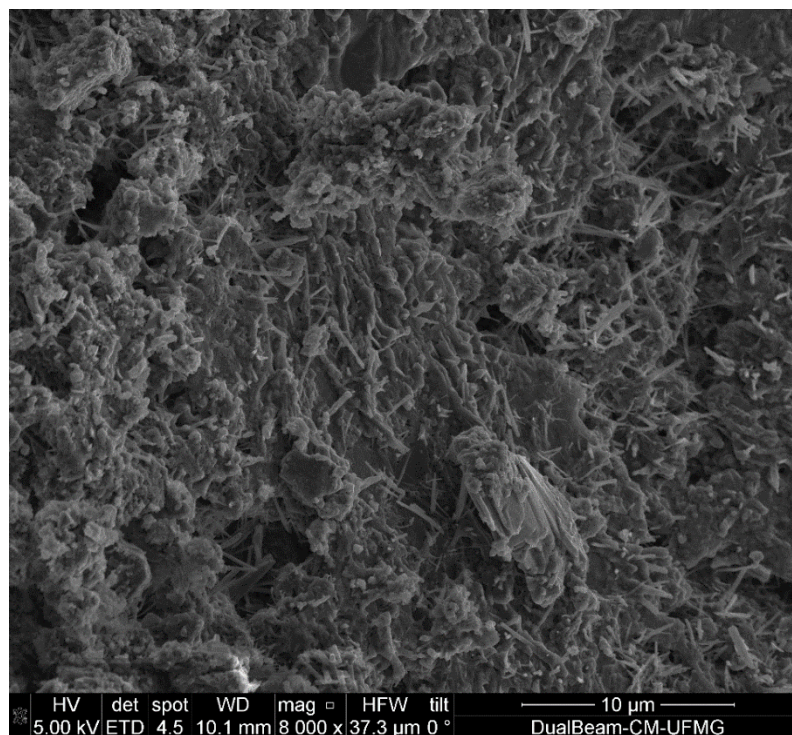


Figura 71– Micrografia MEV – Superfície próxima à borda do poro da amostra
NSSA - 3 dias - 8000x.

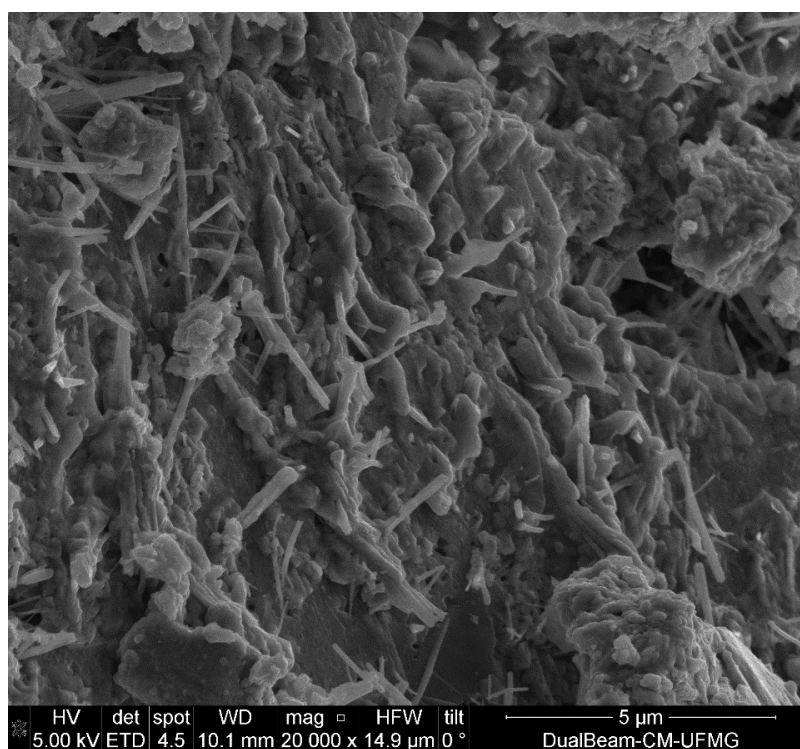


Figura 72– Micrografia MEV – Superfície próxima à borda do poro da amostra
NSSA - 3 dias - 20000x.

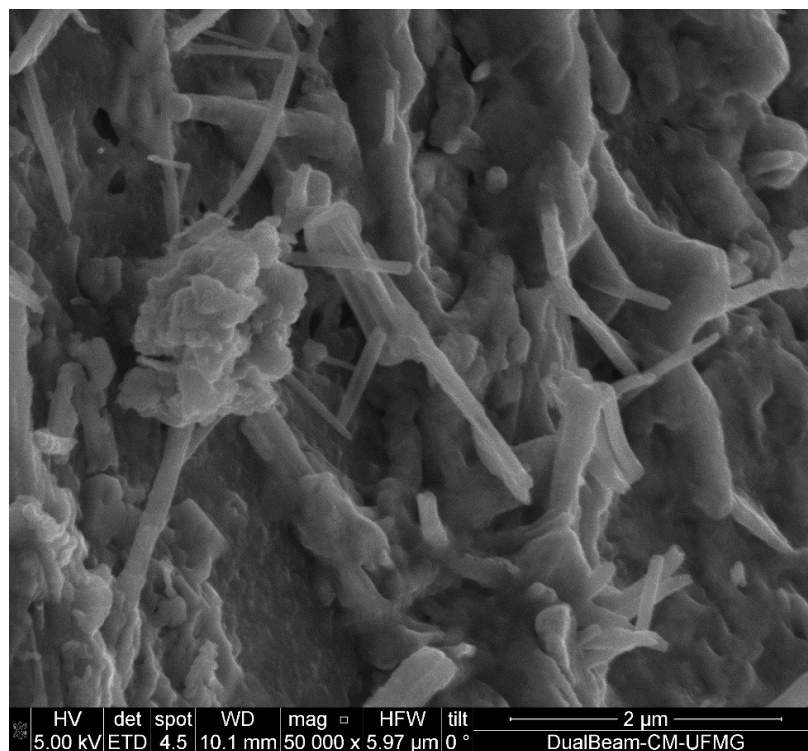


Figura 73 – Micrografia MEV – Superfície próxima à borda do poro da amostra NSSA - 3 dias - 50000x.

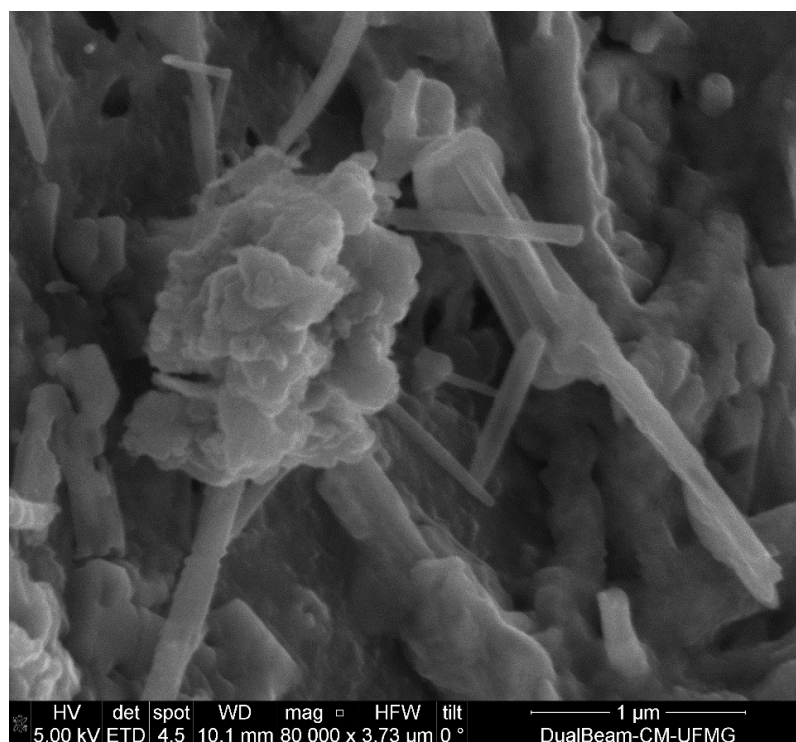


Figura 74– Micrografia MEV – Superfície próxima à borda do poro da amostra NSSA - 3 dias - 80000x.

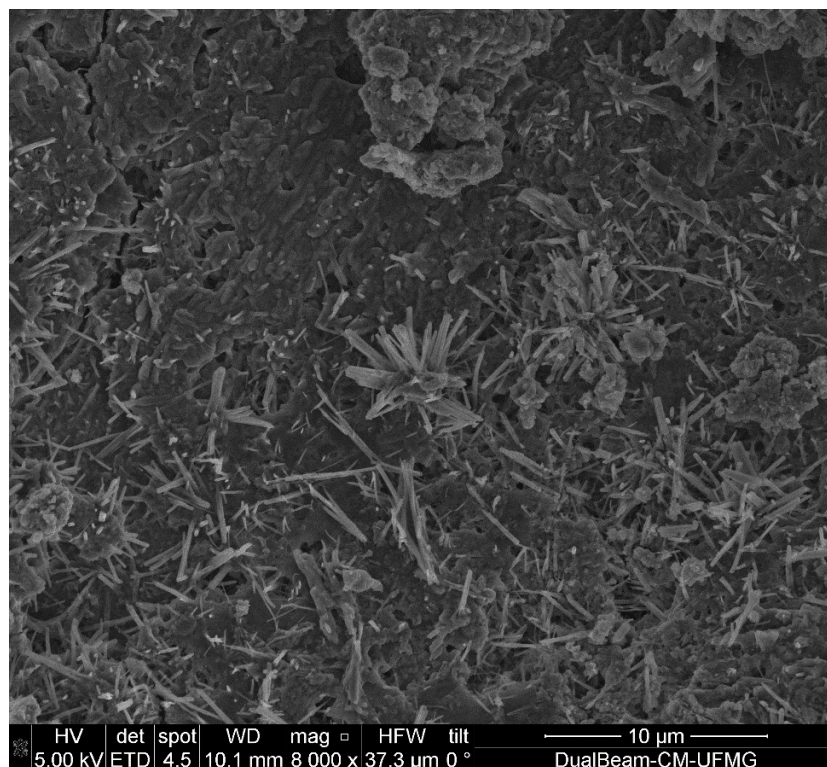


Figura 75– Micrografia MEV – Fundo do poro da amostra NSSA - 3 dias - 8000x.

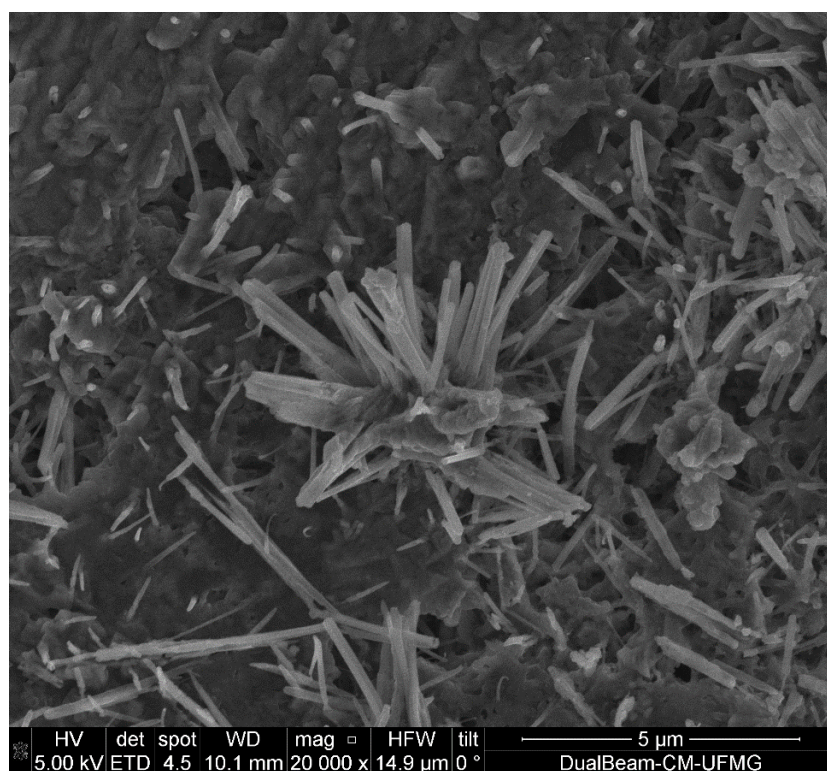


Figura 76 – Micrografia MEV – Fundo do poro da amostra NSSA - 3 dias - 20000x.

As Figuras a seguir mostram as análises de MEV para as diferentes pastas aos 28 dias. A Figura 77 exibe micrografia da pasta R para regiões de superfícies fora de poros.

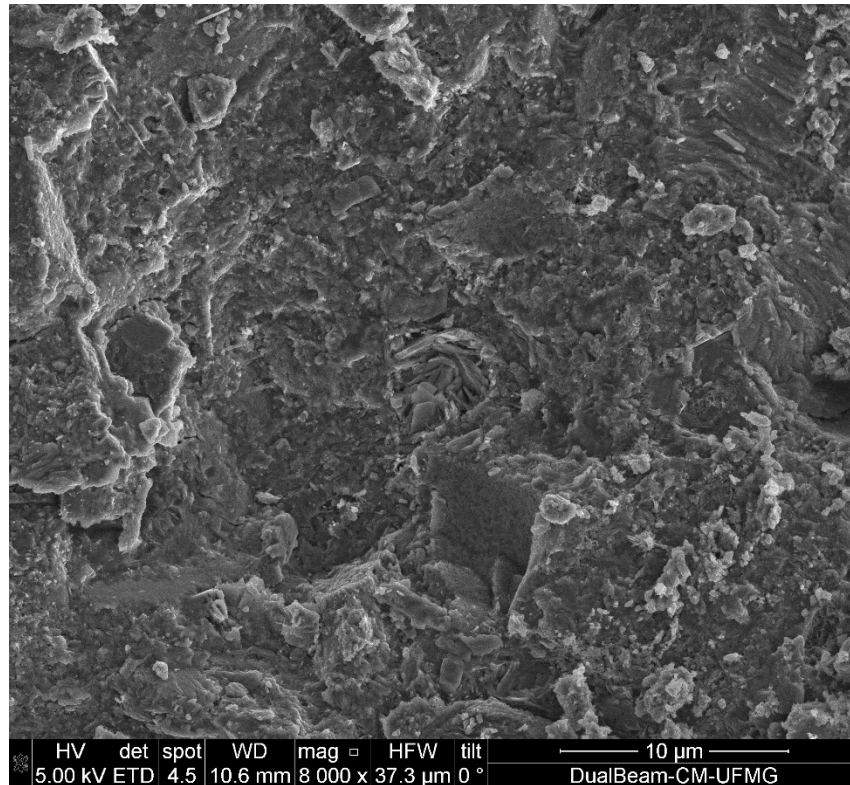


Figura 77– Micrografia MEV – Superfície da amostra R - 28 dias - 8000x.

A Figura 78 apresenta parte de um macroporo na matriz da pasta R com idade de 28 dias e as Figuras 79 e 80 ampliam essa imagem na parede lateral e no fundo do poro. Nota-se grande quantidade de cristais formados, possivelmente ettringita (similares a agulhas), portlandita (morfologia de discos hexagonais) e aglomerados de C-S-H. O cimento CP V ARI, por comumente apresentar maior teor de C_3S em sua composição em relação aos demais cimentos, também gera maiores quantidades de portlandita oriunda da hidratação da alita.

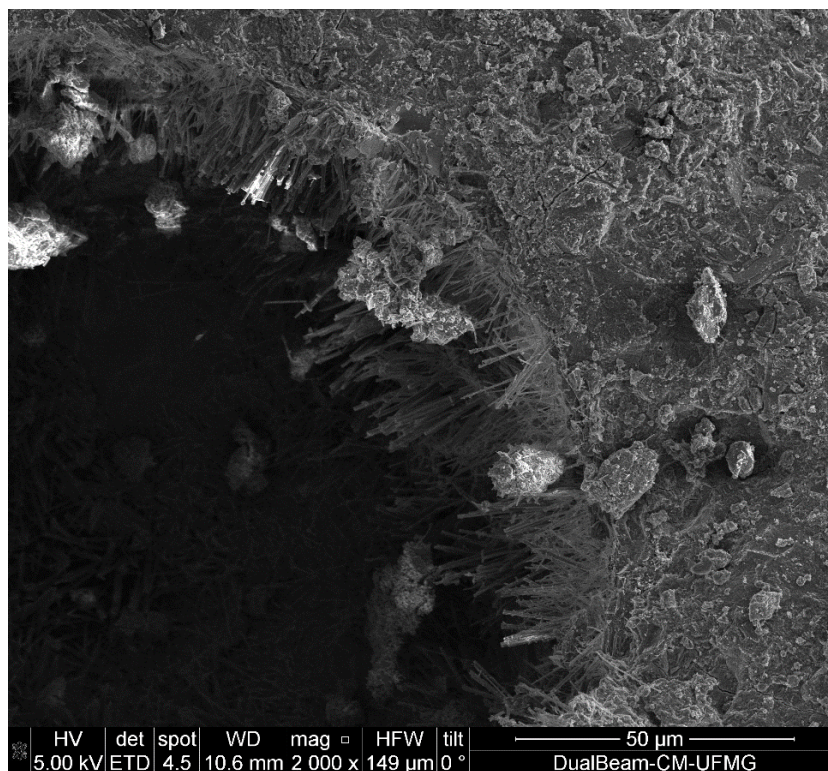


Figura 78– Micrografia MEV – Poro na amostra R - 28 dias - 2000x.

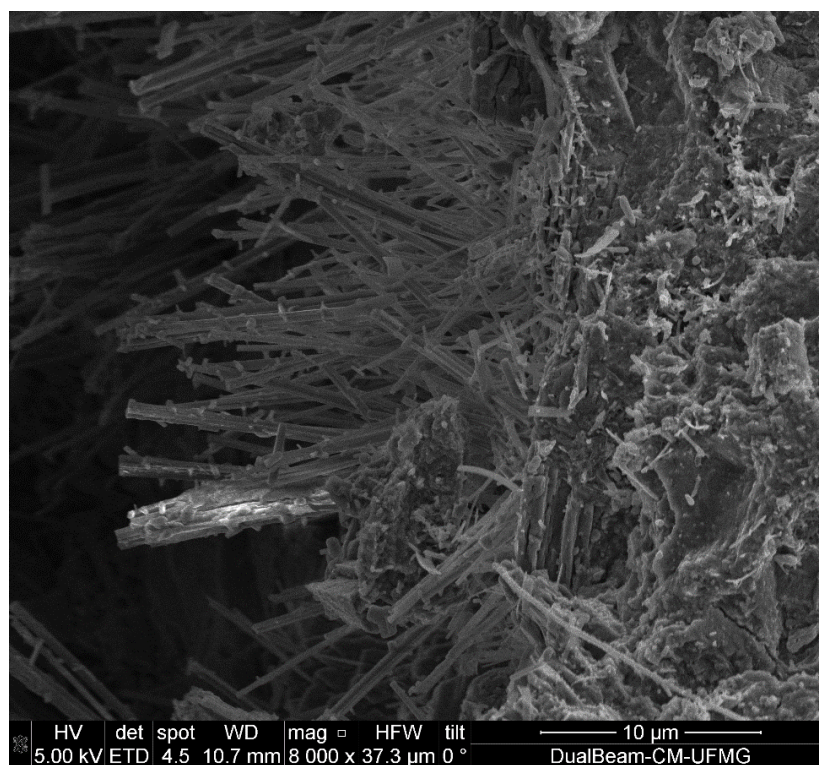


Figura 79 – Micrografia MEV – Cristais na lateral do poro na amostra R - 28 dias - 8000x.

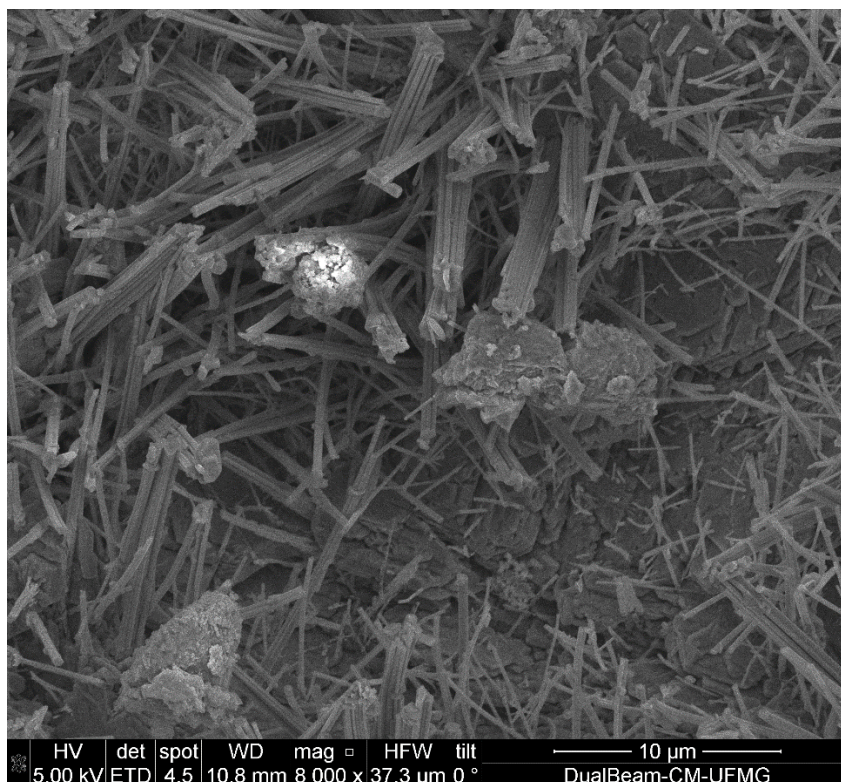


Figura 80– Micrografia MEV – Cristais no fundo do poro na amostra R - 28 dias - 8000x.

A seguir são apresentadas as análises para a amostra NS aos 28 dias. Percebe-se que a pasta NS possui uma matriz mais densa e fechada que a pasta de referência (Figuras 81 e 82). As fissuras apresentadas devem-se ao esmagamento dos corpos de prova no preparo das amostras. As Figuras 83 e 84 consistem em ampliações de áreas adensadas da amostra NS.

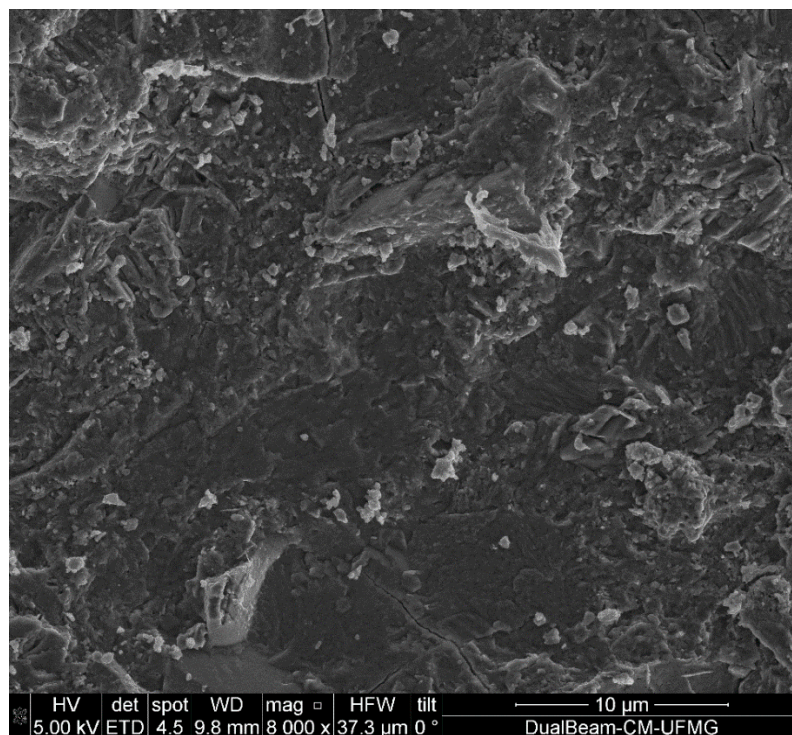


Figura 81– Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 28 dias – área 1 - 8000x.

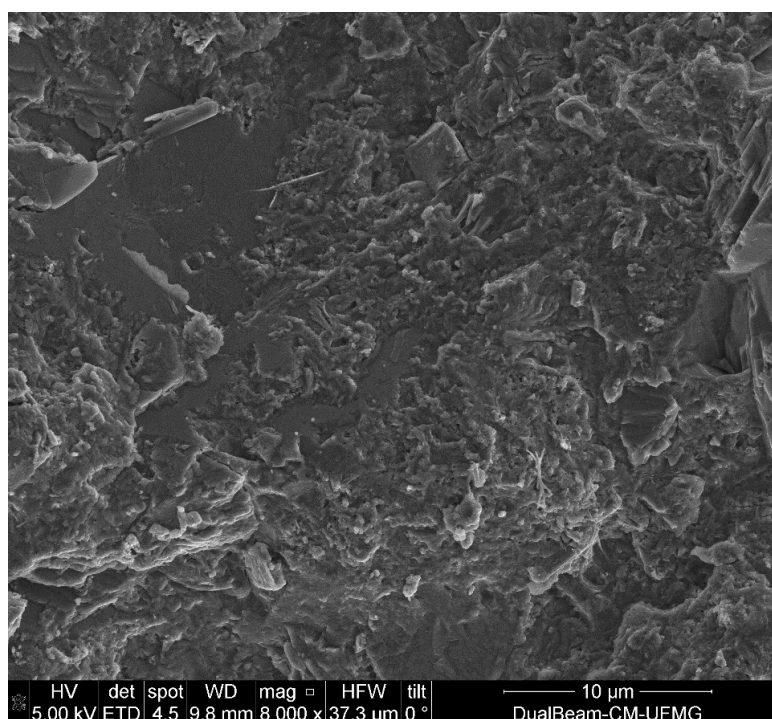


Figura 82 – Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 28 dias – área 2 - 8000x.

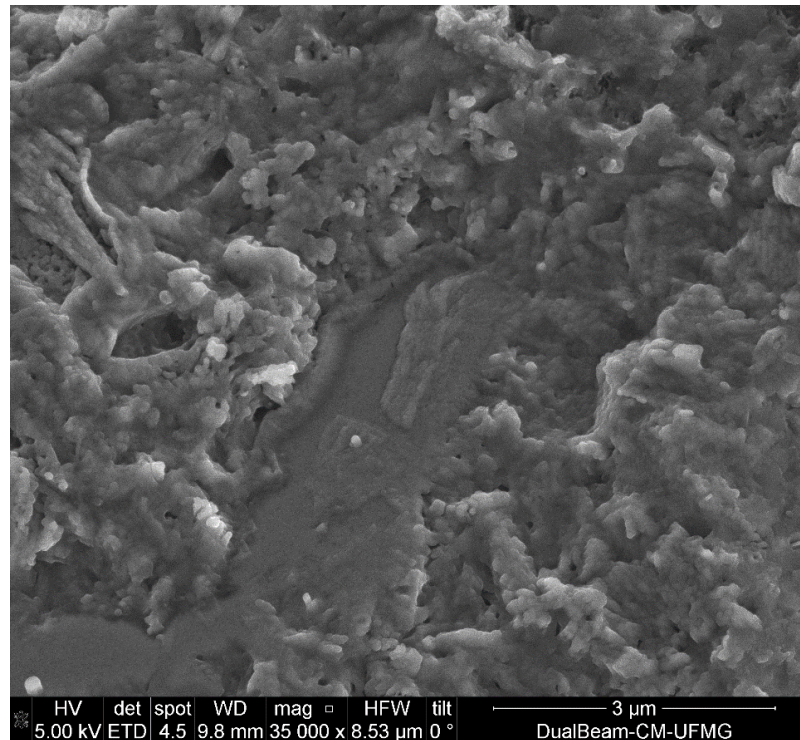


Figura 83 – Micrografia MEV – Ampliação da superfície na amostra NS - 28 dias – área 2 - 35000x.

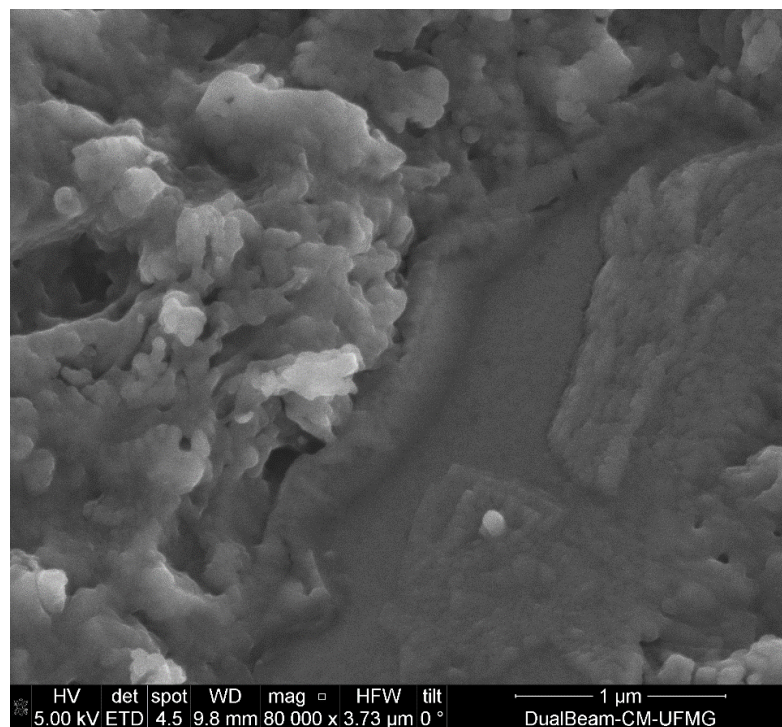


Figura 84 – Micrografia MEV – Ampliação da superfície na amostra NS - 28 dias – área 2 - 80000x.

Na amostra NS, as paredes dos poros de menor diâmetro também apresentam superfície compacta e sem a evidência dos grandes cristais (provavelmente etringita e CH) observados na pasta de referência. A Figura 85 mostra a superfície lisa e compacta da região de um poro de menor diâmetro e a Figura 86 amplia essa região da amostra NS. Portanto, pode-se inferir que a adição de nanosílica estabilizada na pasta de cimento promoveu densificação da matriz, tanto na superfície como nas regiões internas de poros de pequeno diâmetro. Conseqüentemente, espera-se melhoria das propriedades mecânicas e da durabilidade de materiais com matriz cimentícia. Pode-se prever também que a adensificação da matriz possa melhorar a zona de transição (interface agregado – pasta de cimento) quando a nanosílica estabilizada for empregada em concretos e argamassas.

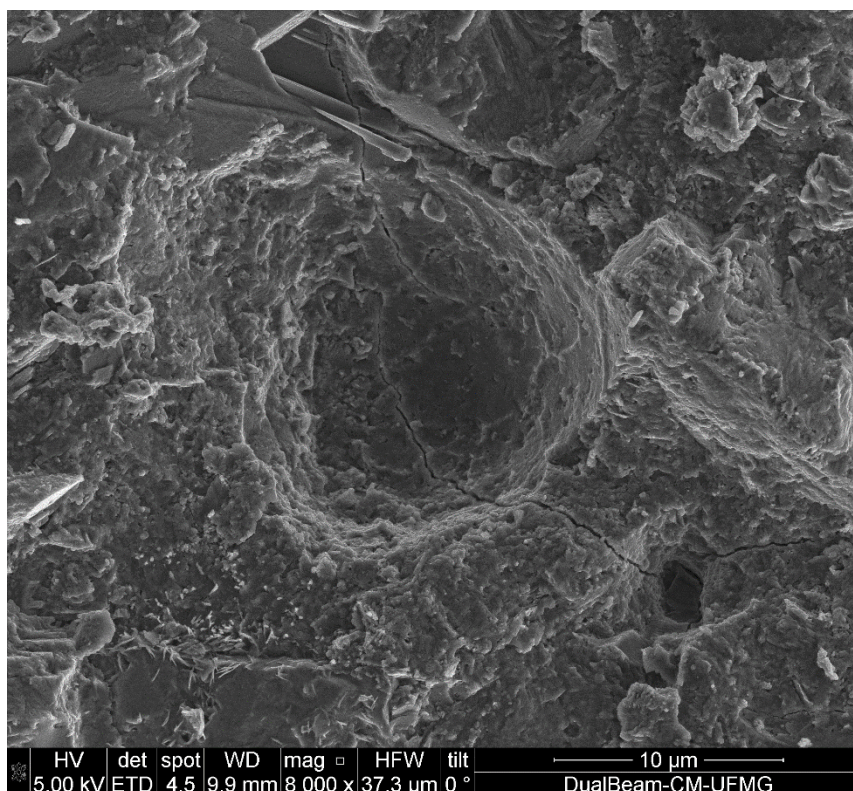


Figura 85 – Micrografia MEV –Poro de menor diâmetro - amostra NS - 28 dias – 8000x.

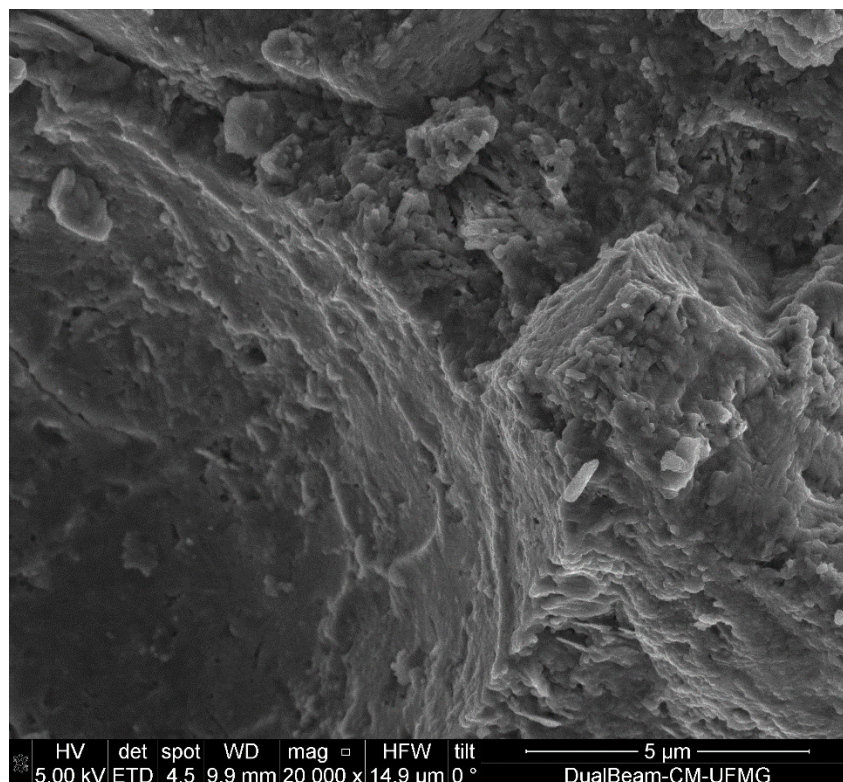


Figura 86– Micrografia MEV – Ampliação do poro de menor diâmetro - amostra NS - 28 dias – 20000x.

A Figura 87 ilustra um poro de maior diâmetro na pasta NS. Para esse tipo de poro, há cristais grandes (possivelmente ettringita e CH), contudo os mesmos apresentam em menor quantidade em comparação aos poros da amostra de referência nas mesmas condições. Tal resultado era esperado, uma vez que, cristais grandes geralmente desenvolvem-se em regiões da pasta de cimento nas quais há vazios de maiores dimensões. Ademais, percebem-se, nas ampliações (Figuras 88 a 91) tanto a densificação da matriz cimentícia no fundo do poro quanto a formação de nanoestruturas (Figura 100).

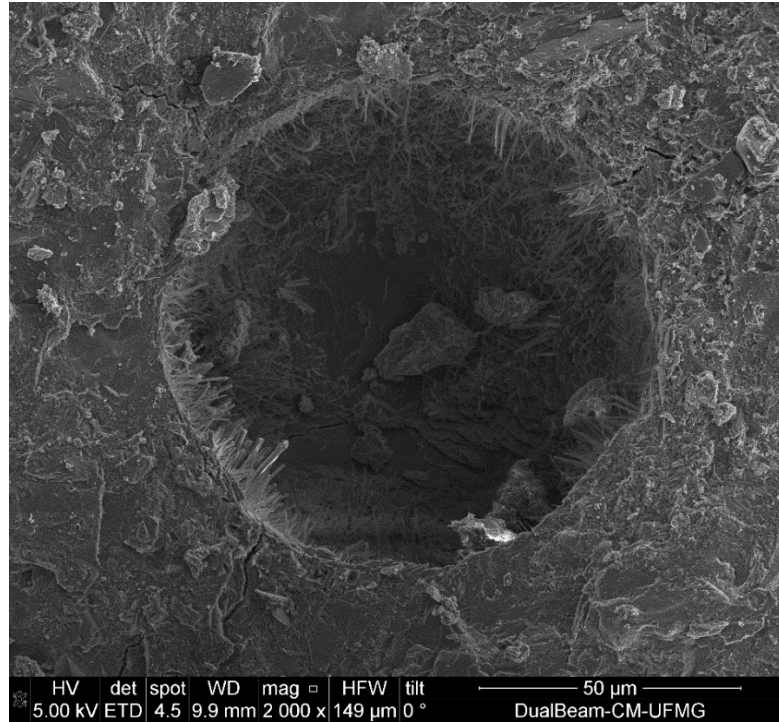


Figura 87 – Micrografia MEV –Poro de maior diâmetro - amostra NS - 28 dias – 2000x.

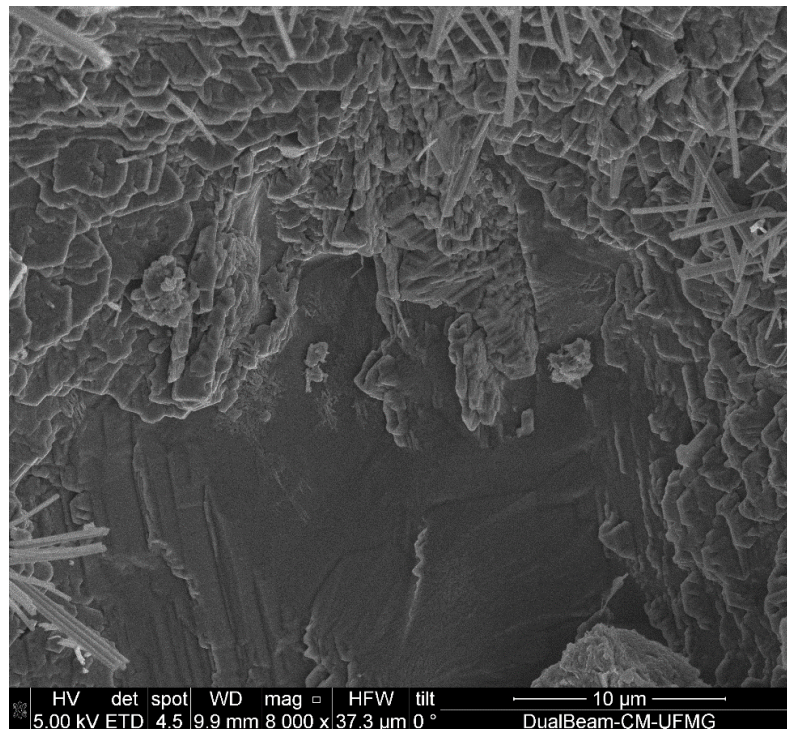


Figura 88– Micrografia MEV –Ampliação do fundo poro de maior diâmetro - amostra NS - 28 dias – 8000x.

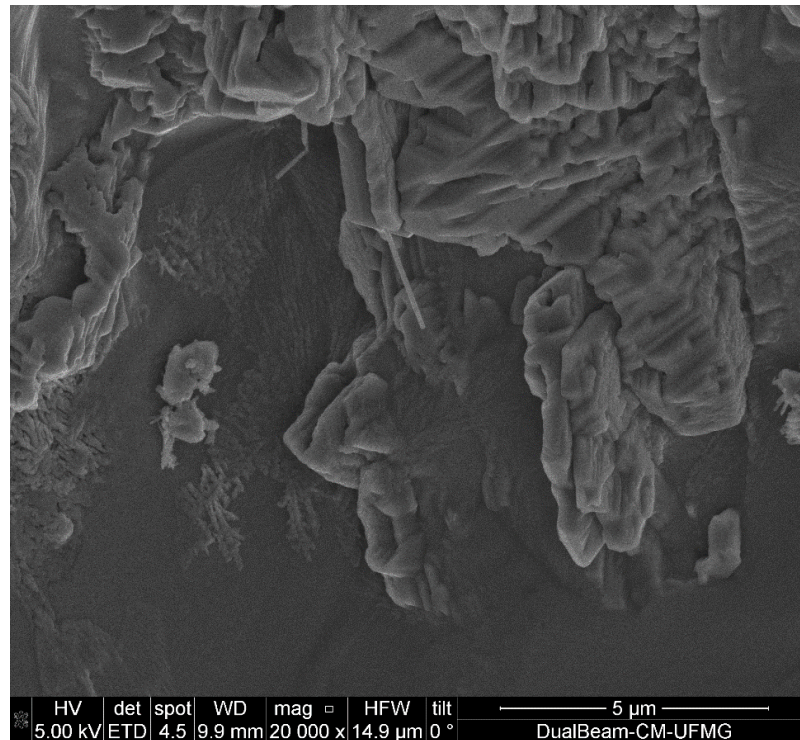


Figura 89 – Micrografia MEV –Ampliação do fundo do poro de maior diâmetro - amostra NS - 28 dias – 20000x

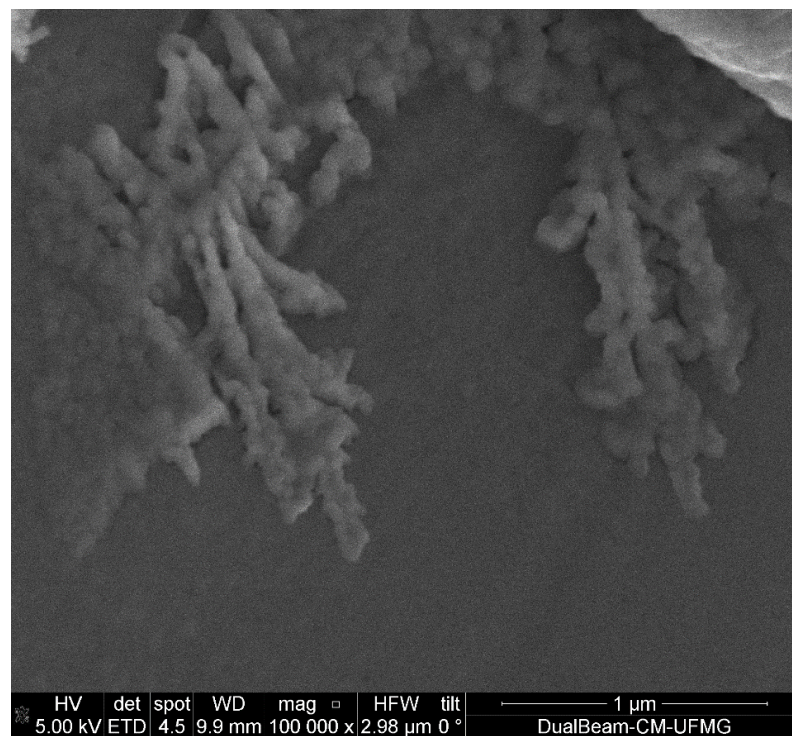


Figura90– Micrografia MEV –Ampliação do fundo do poro de maior diâmetro - amostra NS - 28 dias – 100000x

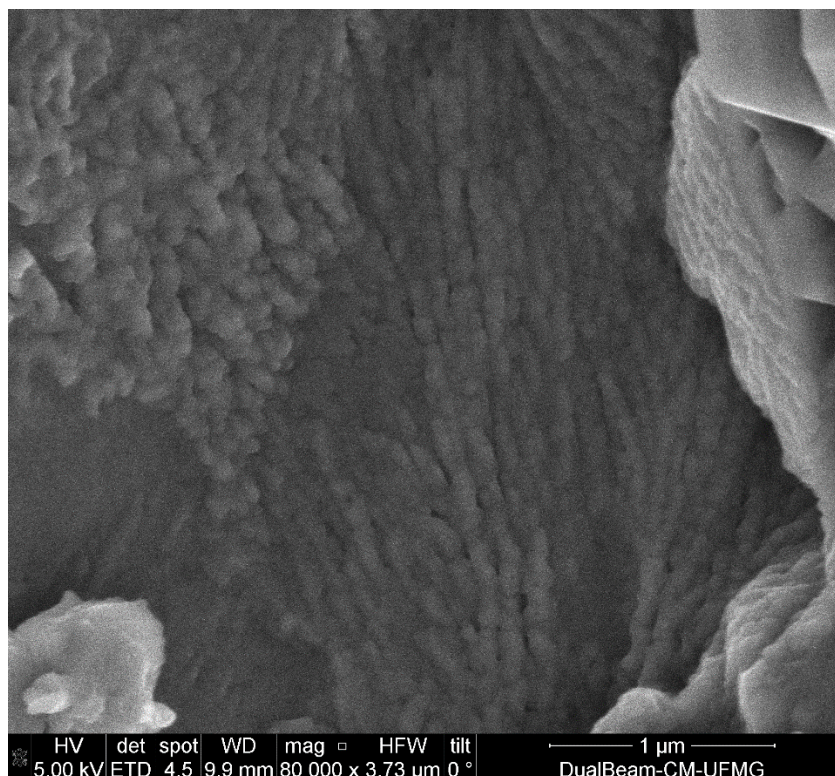


Figura 91 – Micrografia MEV –Ampliação do poro de maior diâmetro - amostra NS
- 28 dias – 80000x

Como o principal objetivo dessa pesquisa consiste em estudar o efeito da pasta de cimento comnanosílica estabilizada, optou-se por realizar também análises microscópicas dessa pasta na idade de 7 dias. As Figuras 92 a 95 apresentam os resultados. Percebe-se que para 7 dias, tanto para a superfície quanto para o fundo de um poro, a amostra apresentou uma estrutura relativamente densa, porém intermediária entre as idades de 3 e 28 dias. Nas ampliações de 50000x e 80000x percebe-se uma grande quantidade de nanoestruturas formando uma massa única, mais compacta do que a da pasta com idade de 3 dias.

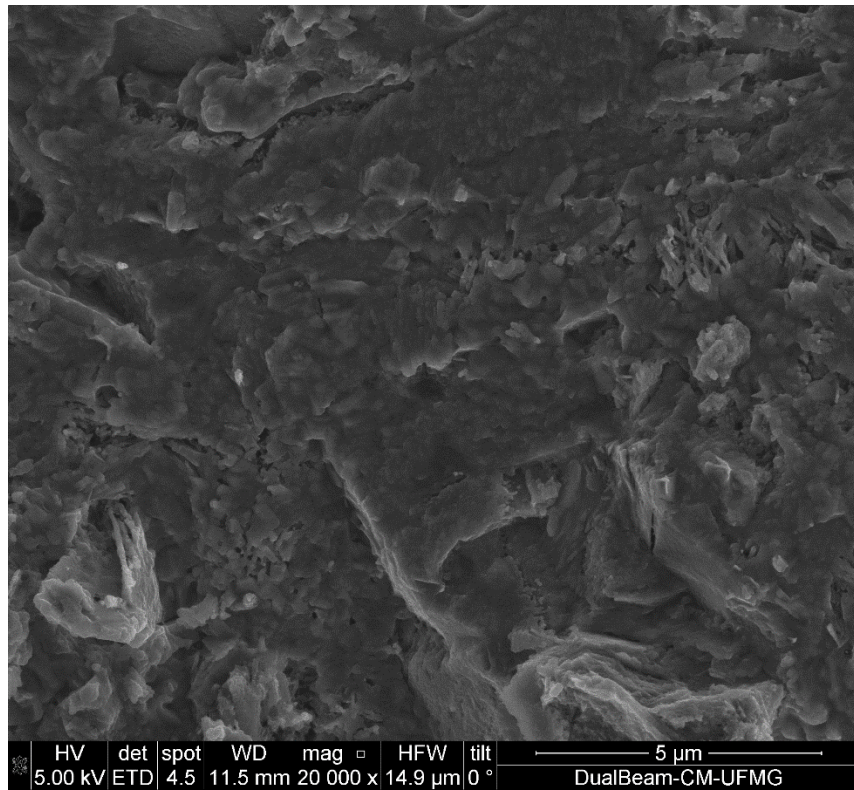


Figura 92– Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 7 dias – 20000x.

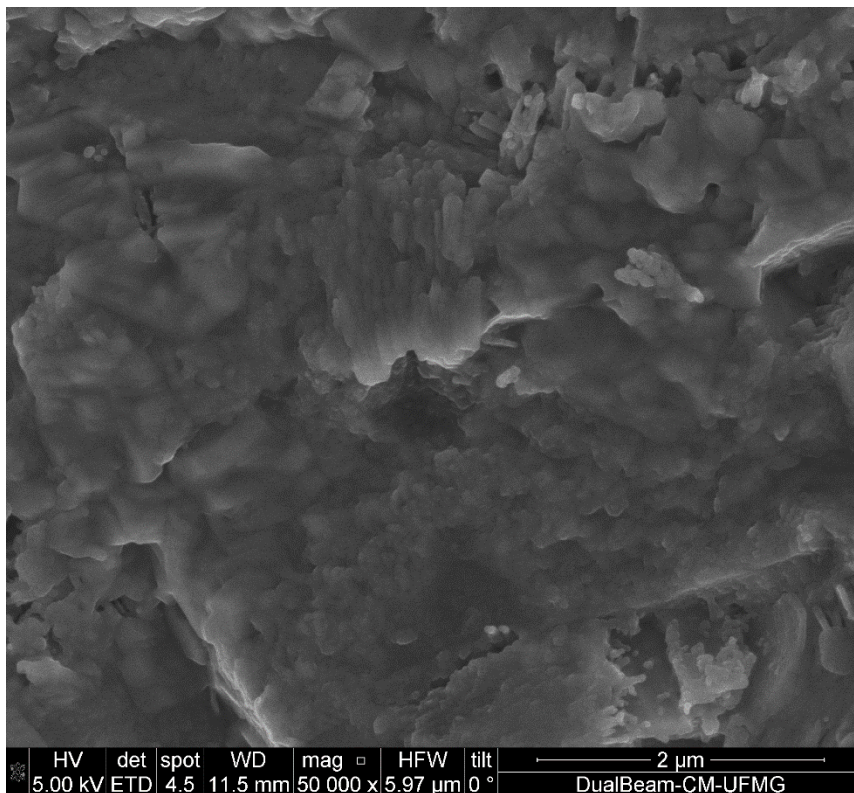


Figura 93– Micrografia MEV – Superfície da amostra NS - 7 dias – 50000x.

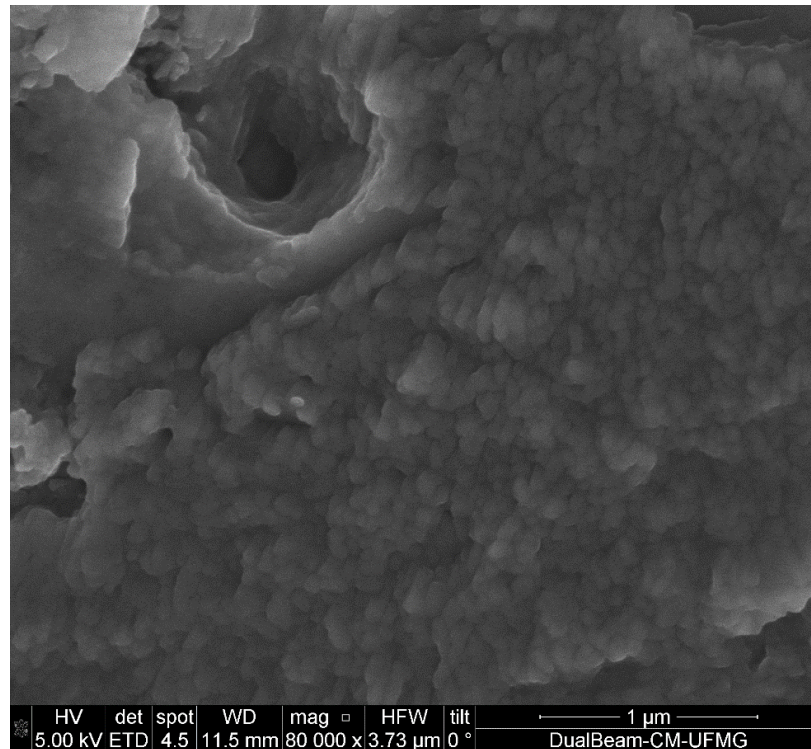


Figura 94 – Micrografia MEV – Ampliação da superfície da amostra NS - 7 dias – 80000x.

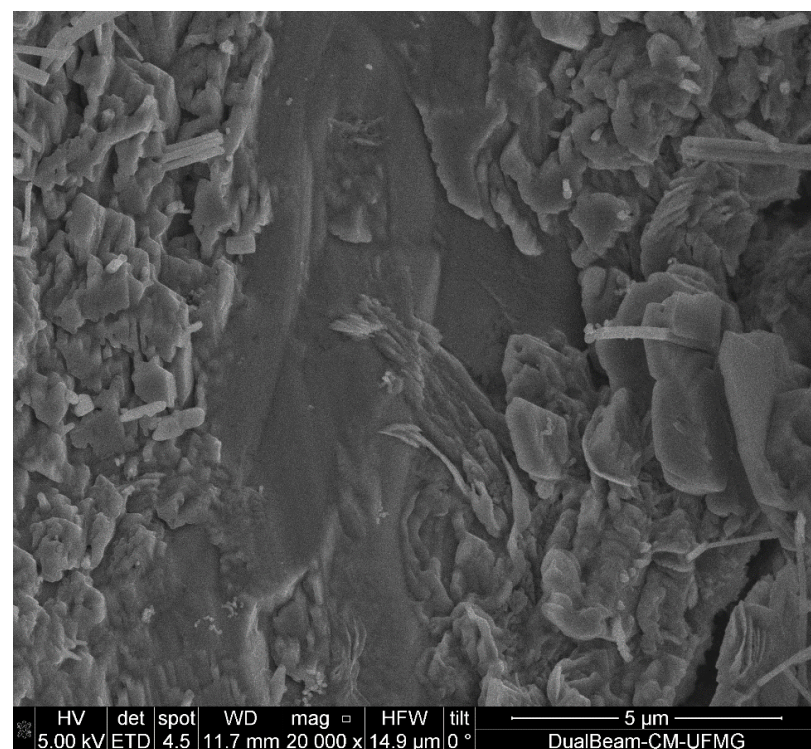


Figura 95 – Micrografia MEV – Fundo de poro da amostra NS - 7 dias – 20000x

Na borda de um macroporo da pasta NS (Figuras 96 e 97) verificam-se aglomerados maciços com morfologia fibrosa, provavelmente C-S-H, bem como estruturas similares a agulhas, possivelmente etringita. No entanto, em dissonância ao verificado na pasta R, observam-se diversas nanopartículas aderidas tanto aos aglomerados quanto às estruturas aciculares.

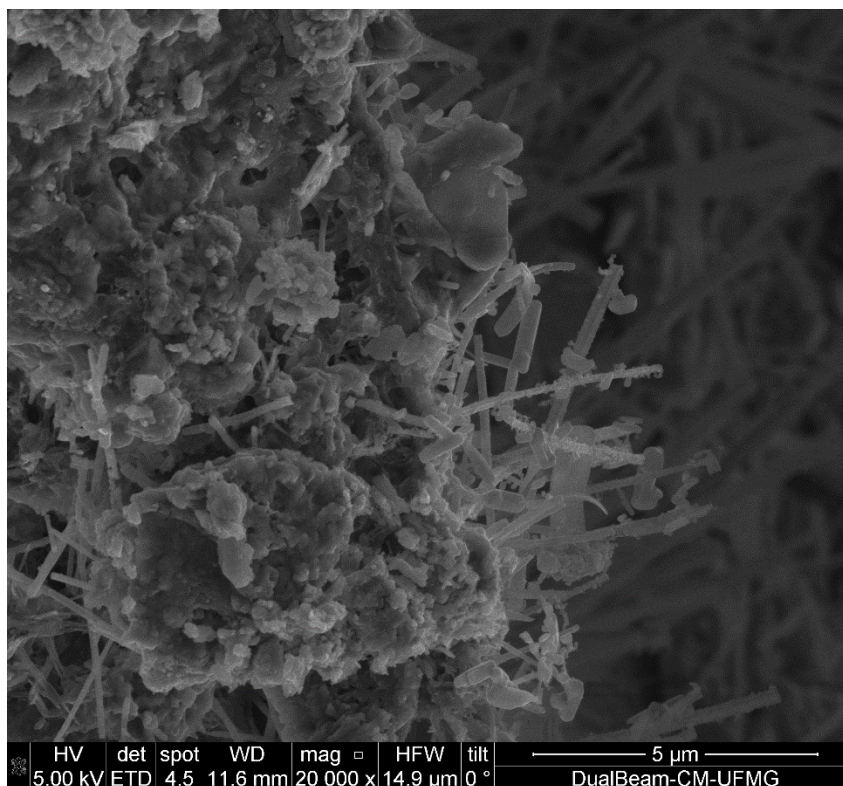


Figura 96 – Micrografia MEV – Borda de um macroporo da amostra NS - 7 dias – 20000x.

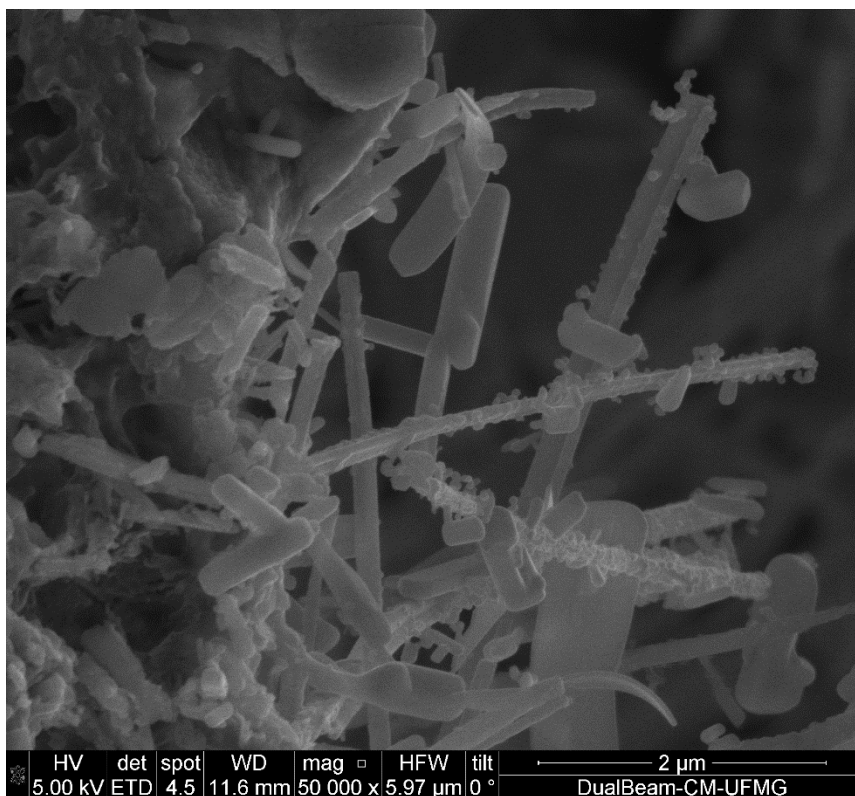


Figura 97– Micrografia MEV – Borda de um macroporo da amostra NS - 7 dias – 50000x.

Na superfície da pasta NSSA com idade de 28 dias (Figuras 98 a 103) observam-se diferenças morfológicas em relação à pasta de referência. Notou-se o agrupamento de minúsculas estruturas (provavelmente produtos hidratados) em formatos regulares sobre uma densa matriz (Figura 100). Por meio das Figuras 101 e 102, foi possível perceber que essas estruturas formam filamentos agrupados, por vezes, na forma de dendritas.

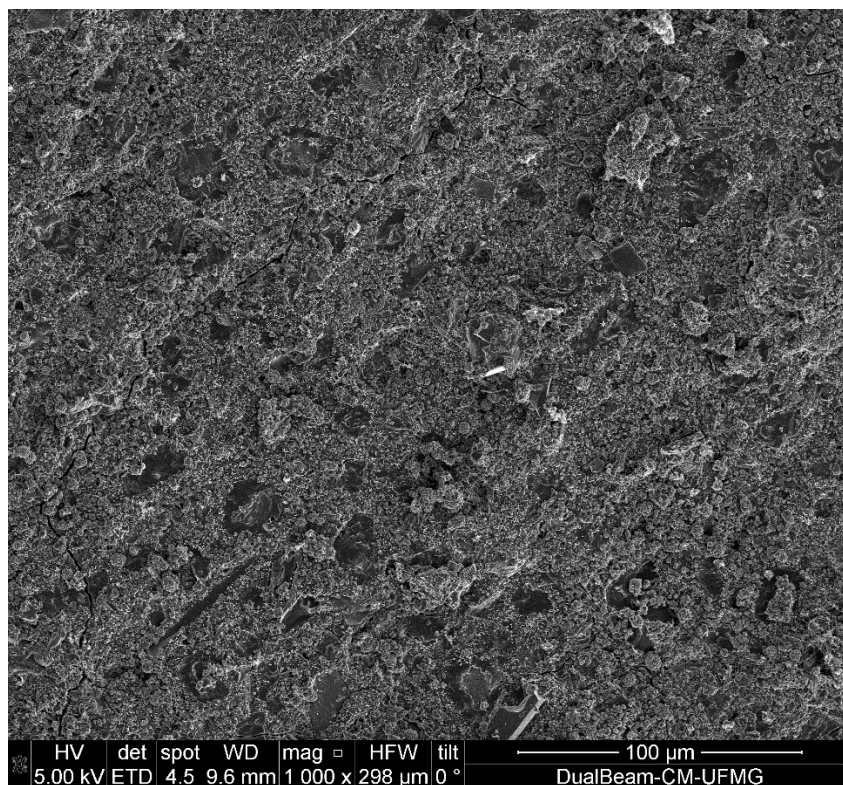


Figura 98– Micrografia MEV – Superfície da amostra NSSA - 28 dias – 1000x.

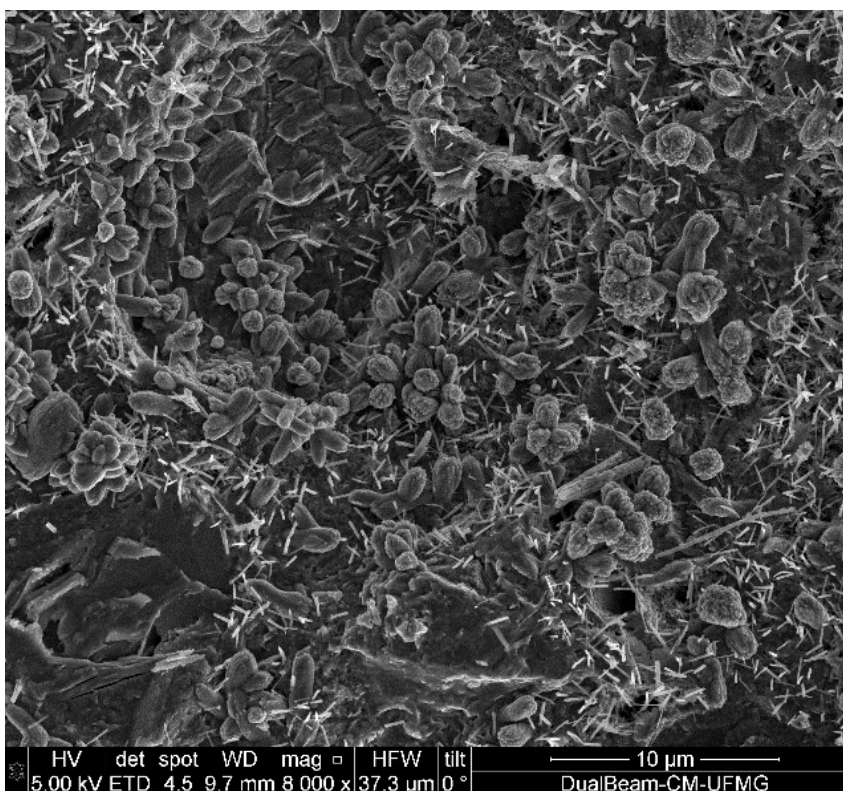


Figura 99– Micrografia MEV – Superfície da amostra NSSA - 28 dias – 8000x.

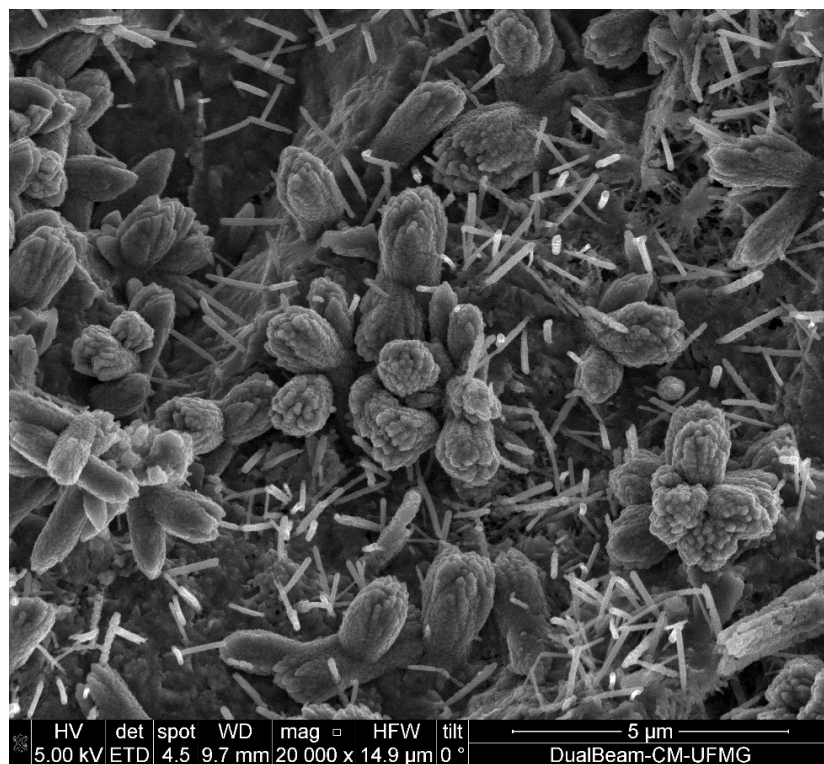


Figura 100– Micrografia MEV – Superfície da amostra NSSA - 28 dias – 20000x.

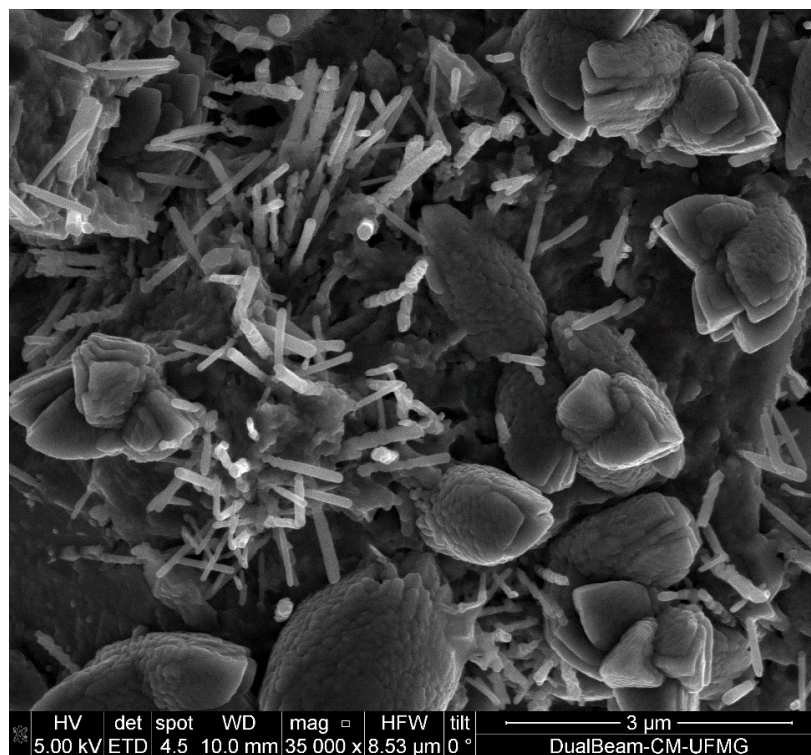


Figura 101 – Micrografia MEV – Aglomerados na amostra NSSA - 28 dias – 35000x

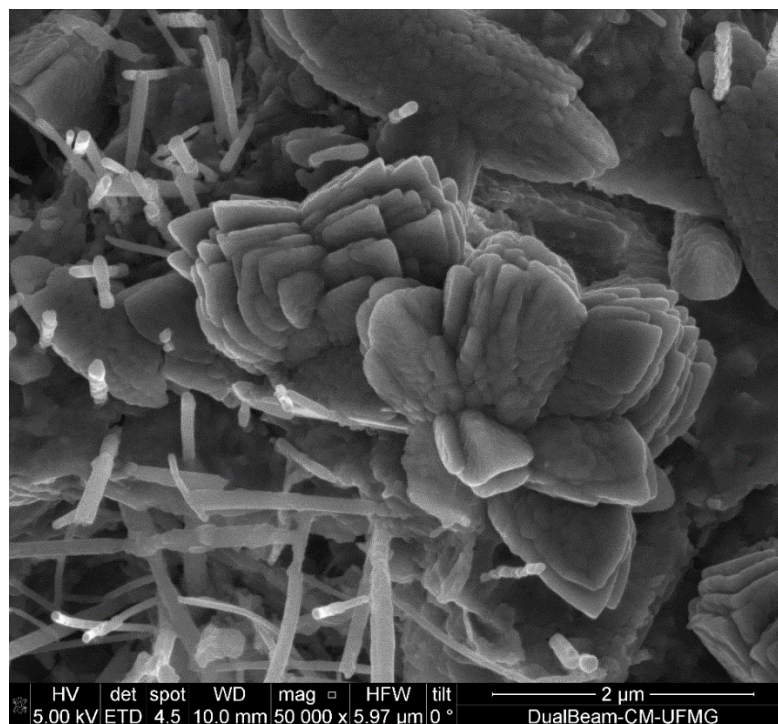


Figura 102 – Micrografia MEV – Aglomerados na forma de dendritas na amostra NSSA - 28 dias – 50000x

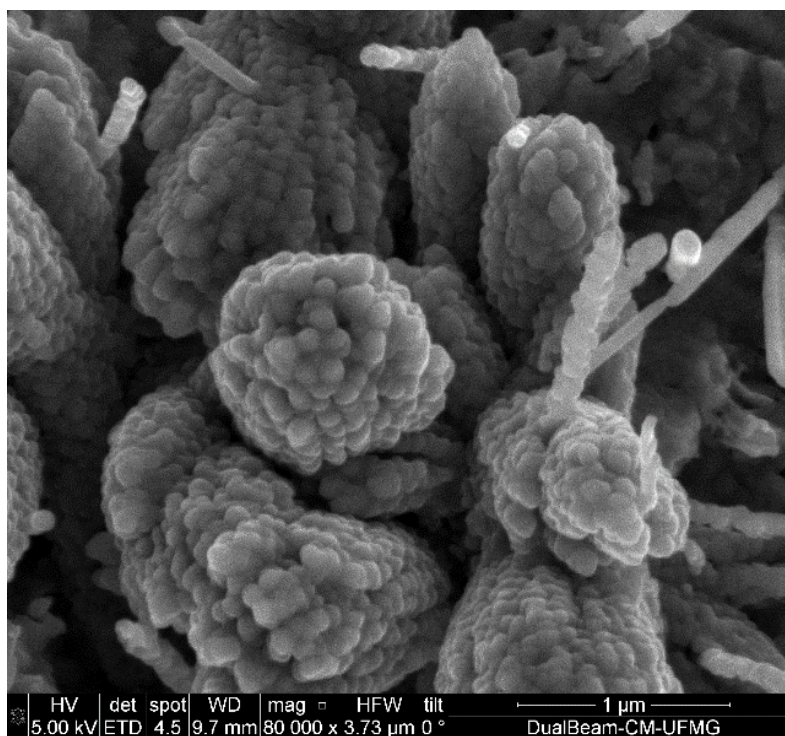


Figura 103 – Micrografia MEV – Aglomerados na amostra NSSA - 28 dias – 80000x

As Figuras 104 a 106 mostram superfícies próximas às paredes de um poro da amostra NSSA com idade de 28 dias. Nesta região, também há nanoestruturas aglomeradas, bem como estruturas aciculares (possivelmente etringita), sendo que estas são frequentemente encontradas em poros de pastas de cimento. As Figuras 107 e 108 exibem detalhes de aglomerados de nanoestruturas, provavelmente silicato de cálcio hidratado. Nas Figuras 105 e 109, também são notadas estruturas similares ao C-S-H, porém com morfologia fibrosa.

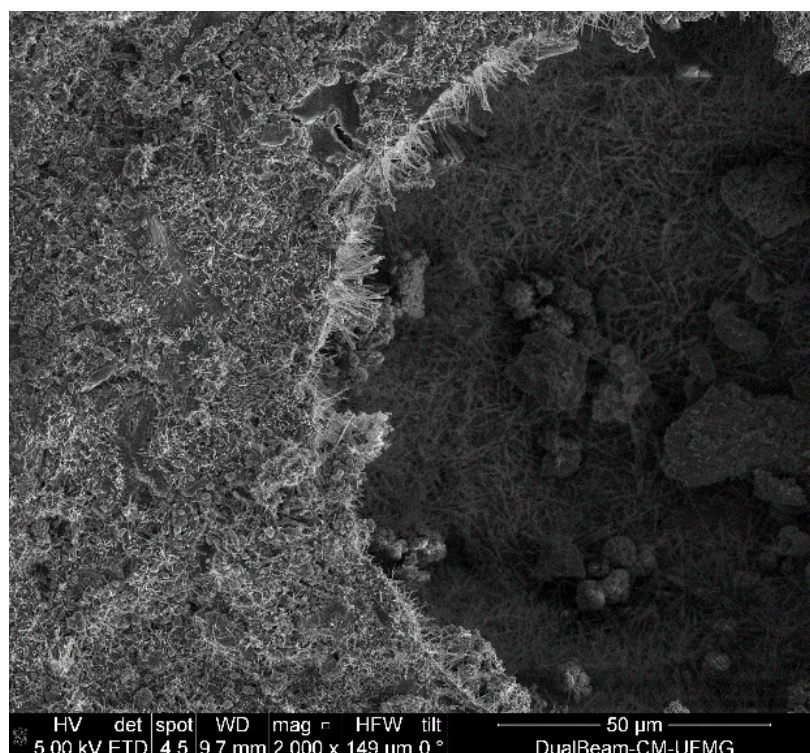


Figura 104 – Micrografia MEV –Ampliação de poro de maior diâmetro - amostra NSSA - 28 dias – 2000x.

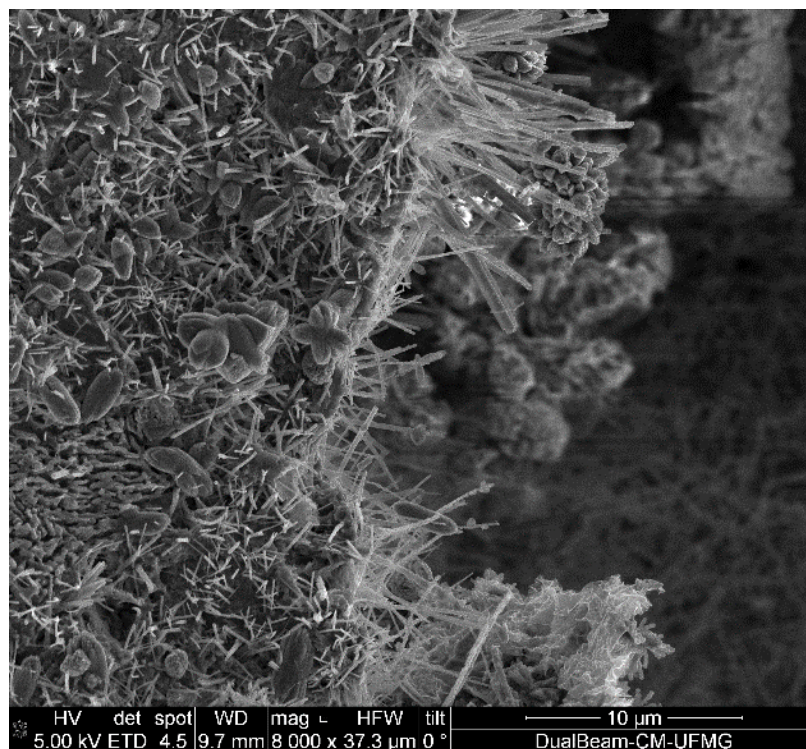


Figura 105– Micrografia MEV –Borda do poro - amostra NSSA - 28 dias – 8000x

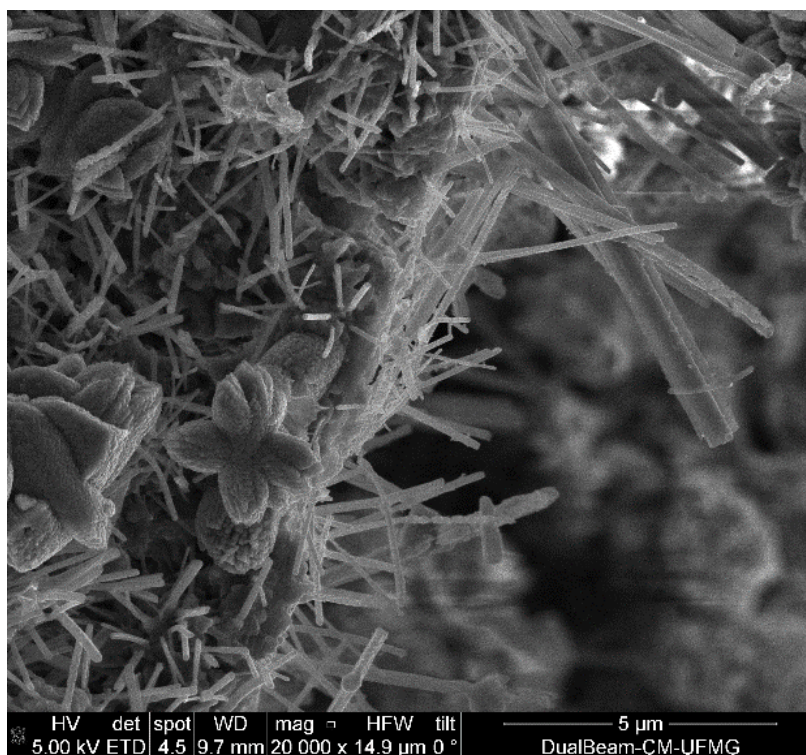


Figura 106 – Micrografia MEV –Detalhe da borda do poro - amostra NSSA - 28 dias – 20000x

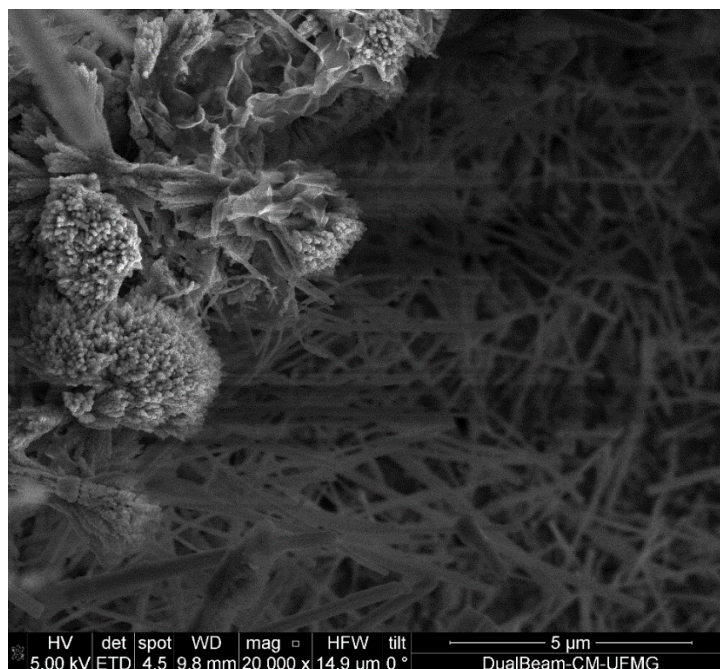


Figura 107 – Micrografia MEV –Detalhe dos aglomerados de nanoestruturas (possivelmente C-S-H) e de estruturas aciculares (possivelmente ettringita) na parede interna do poro - amostra NSSA - 28 dias – 20000x

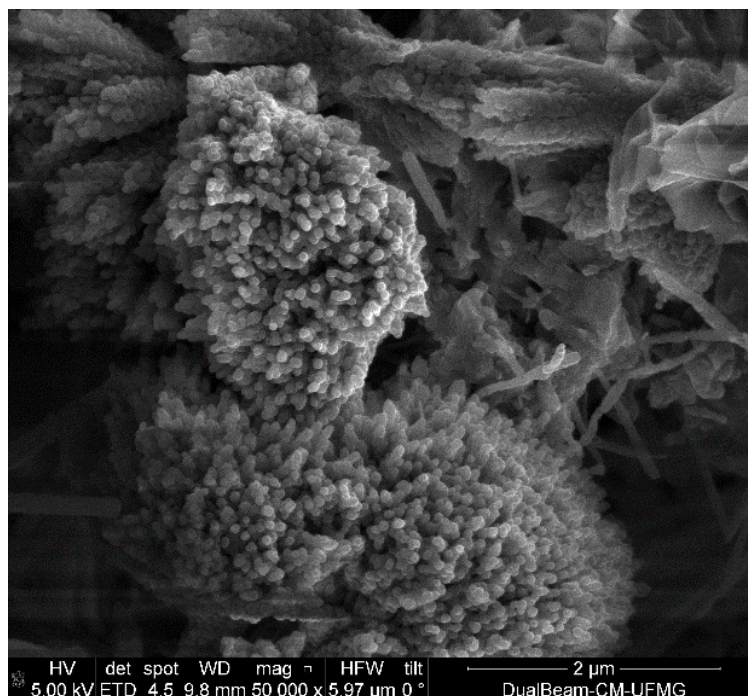


Figura 108 –Micrografia MEV –Detalhe de aglomerados de nanoestruturas (possivelmente C-S-H) na parede interna do poro - amostra NSSA - 28 dias – 50000x

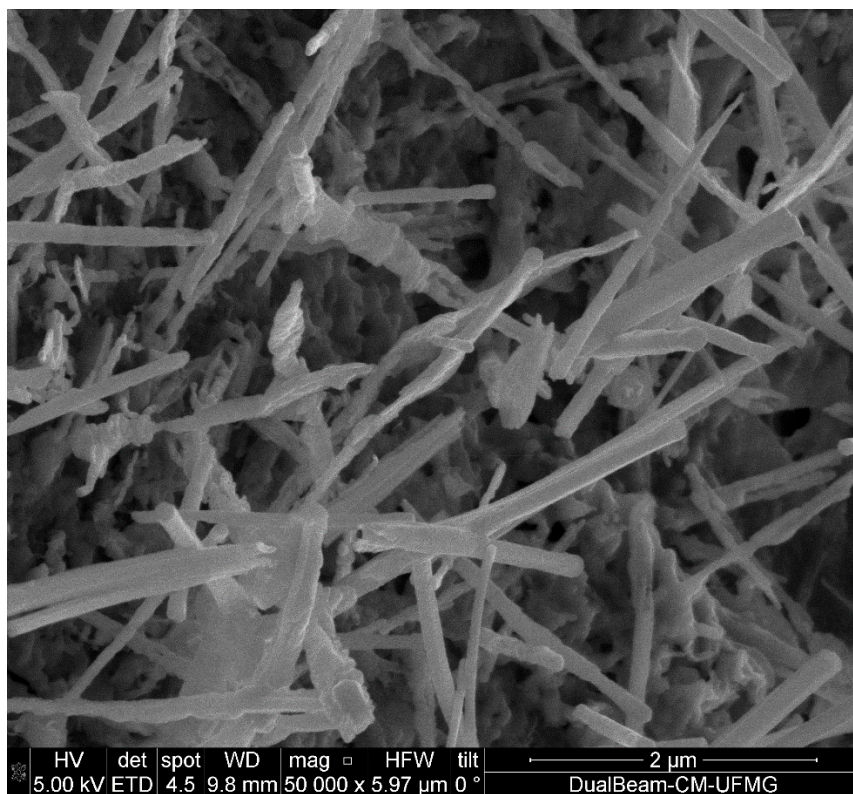


Figura 109 – Micrografia MEV –Detalhe de estruturas aciculares (possivelmente etringita) sobre o substrato fibroso (possivelmente C-S-H)na parede interna do poro - amostra NSSA - 28 dias – 50000x

Com relação à pasta SA(a qual não contém aditivo superplastificante)com idade de 3 diaspredominam formações morfológicas semelhantes às da pasta R, conforme ilustram as Figuras 110 a 113.Notam-se a presença de estruturas na forma de placas hexagonais (Figuras 111 e 112), possivelmente CH, bem como estruturas aciculares (Figura 112), provavelmente etringita. Porém, para a amostra SA com idade de idade de 28 dias, os cristais aciculares possuem nanoestruturas aderidas, possivelmente C-S-H (Figuras 114 e 115).

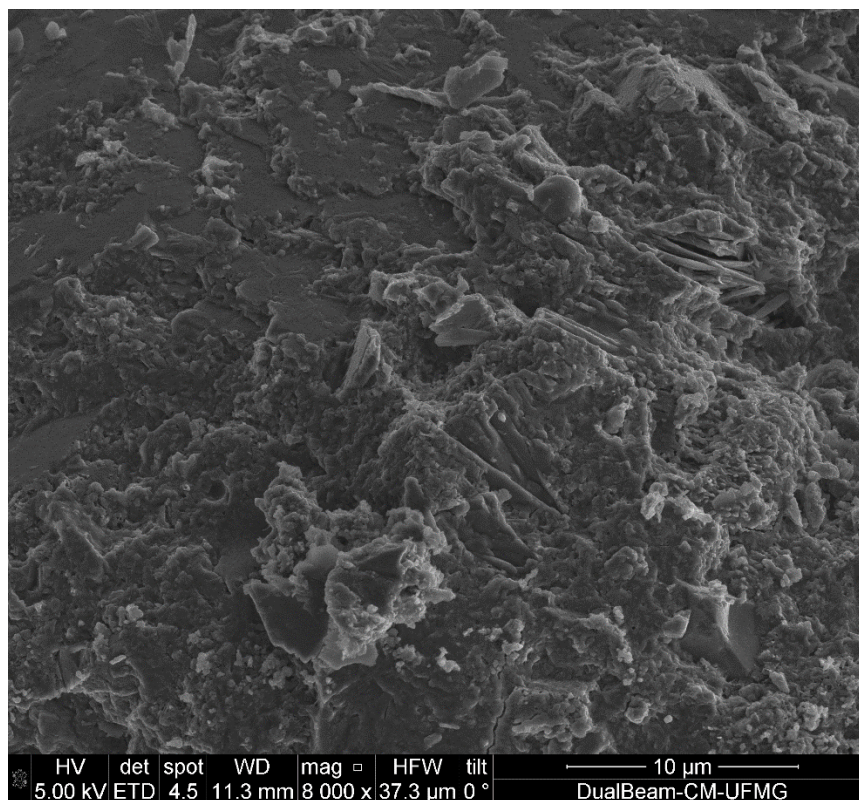


Figura 110– Micrografia MEV – Superfície da amostra SA - 3 dias – 8000x

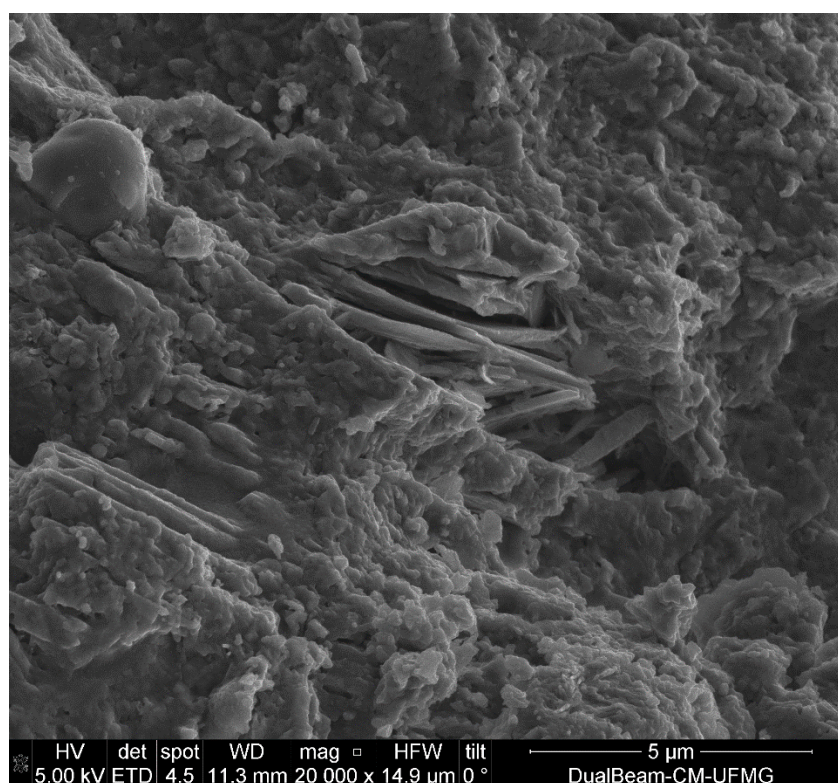


Figura 111– Micrografia MEV – Superfície da amostra SA - 3 dias – 20000x

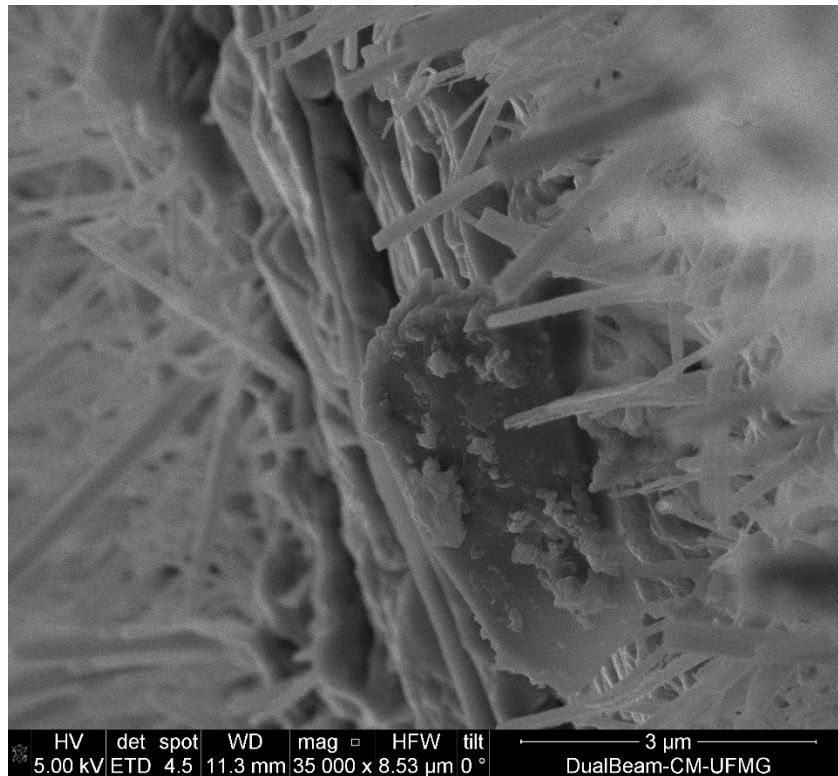


Figura 112 – Micrografia MEV – Lateral de poro da amostra SA - 3 dias – 35000x

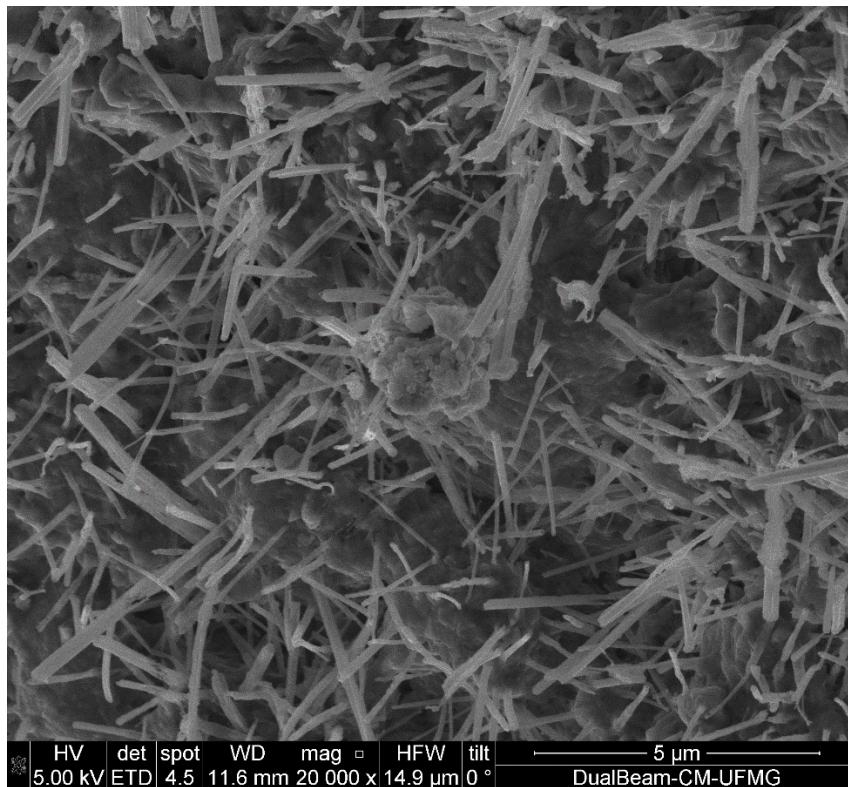


Figura 113 – Micrografia MEV – Fundo de poro da amostra SA - 3 dias – 8000x

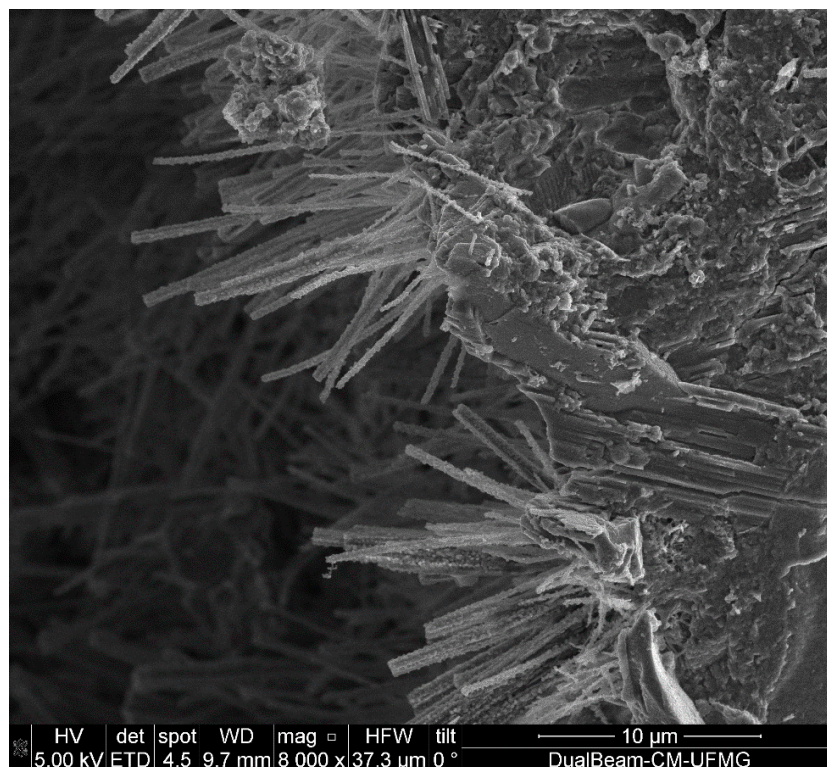


Figura 114 – Micrografia MEV – Lateral de poro da amostra SA - 28 dias – 8000x

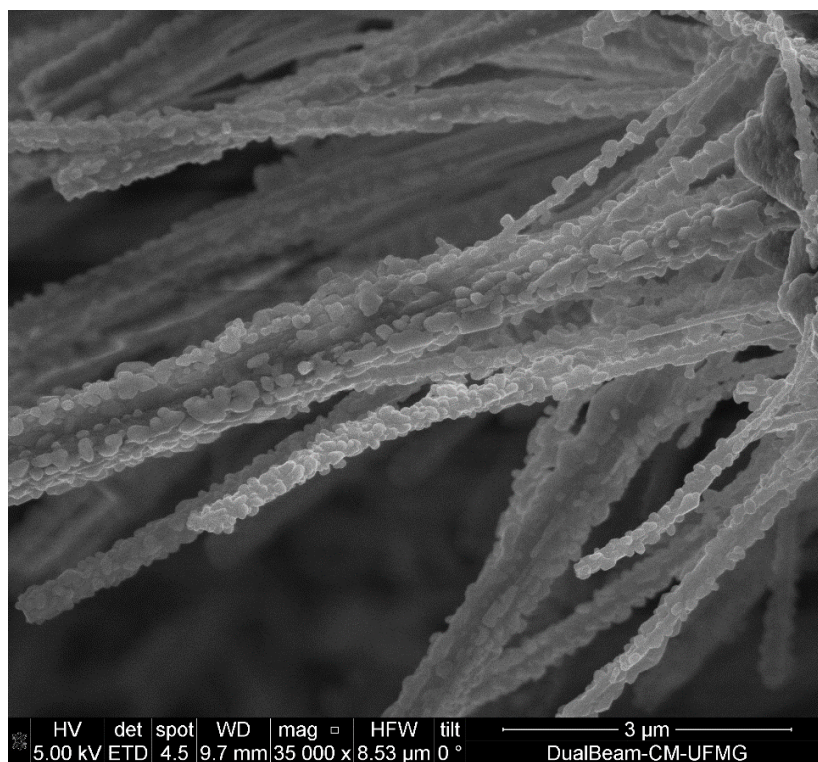


Figura 115 – Micrografia MEV – Ampliação de estruturas na lateral de poro da amostra SA - 28 dias – 35000x

Conforme revelou a análise da Figura 53, a adição de nanosílica estabilizada parece reduzir a porosidade da pasta de cimento, uma vez que a amostra NS apresentou poros menores e em menor quantidade em comparação à pasta R. A nanosílica estabilizada, por apresentar elevada reatividade, consome a portlandita, gerando C-S-H adicional, o qual preenche os vazios da pasta. Sabe-se que a redução da porosidade pode elevar a resistência mecânica e a durabilidade, logo a nanosílica estabilizada pode afetar as propriedades macroscópicas da pasta de cimento.

Por sua vez, a análise da Figura 54 sugere que a adição de nanosílica estabilizada provoca o refinamento do tamanho de grão. Contudo, tal refinamento não ocorre de maneira uniforme nas amostras. Nas pastas NS e NSSA com idade de 3 dias os grãos apresentam-se dispersos. Contudo, nas amostras NS e NSSA com idade de 28 dias é possível perceber maior organização. Na amostra NS com 28 dias, nota-se o alinhamento das nanoestruturas, enquanto na pasta NSSA estas estão dispostas de maneira mais complexa, formando dendritas. Inclusive, tal modo de disposição das nanoestruturas foi encontrada apenas na pasta NSSA com 28 dias de idade. Portanto, o emprego conjunto de nanosílica estabilizada e sílica ativa na pasta de cimento parece favorecer a formação de nanoestruturas mais organizadas, ou seja, ocorre um efeito sinérgico entre essas duas pozolanas.

5.3 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X possibilitou conhecer as fases cristalinas e semicristalinas existentes nas pastas de cimento. De posse dos resultados, as fases de cada amostra foram comparadas, no intuito de encontrar evidências das alterações provocadas pela nanosílica estabilizada sobre a microestrutura das pastas de cimento. Como o foco desta dissertação é o silicato de cálcio hidratado, as análises abordam as fases geradoras de C-S-H (alita, belita, hidróxido de cálcio) bem como a eventual existência de silicato de cálcio hidratado semi-

cristalino. Portanto, as demais fases (ferrita, etringita, calcita, etc.) embora tenham sido detectadas, não são os objetos fundamentais da análise.

Com o intuito de identificar as fases das pastas, procedeu-se à análise qualitativa do cimento anidro. Tal mecanismo possibilitou a escolha dos padrões das fases anidras, com vistas a verificar o consumo das mesmas nas amostras hidratadas. Os compostos do cimento anidro são apresentados na Figura 116. A seu turno, os resultados da análise qualitativa das pastas por DRX, ou seja, a identificação de fases hidratadas, constam nas Figuras 117 a 120.

A análise da Figura 116 revela a existência de oito fases anidras, a saber: alita (Ca_3SiO_5), óxido de cálcio (CaO), periclásio (MgO), ferrita ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0.72}\text{Fe}_{1.28}\text{O}_5$)⁶, calcita ou carbonato de cálcio (CaCO_3), Belita- β (Ca_2SiO_4), aluminato tricálcio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e gipsita ($\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$). As fases encontradas estão em consonância com as citadas por Scrivener *et al.* (2004). Ademais as fases são citadas nos trabalhos de Taylor (1996) e Mehta e Monteiro (2006). O limite de detecção do equipamento é de 1%, o que justifica a detecção de óxido de cálcio e periclásio, embora estejam presentes em baixos teores no cimento anidro. Nota-se também uma concentração de picos de maior intensidade entre 27 e 35°, aproximadamente.

⁶ Essa fase da ferrita é similar às citadas por Snellings (2016) e está em conformidade com a fórmula genérica $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$, onde $0 < x < 0,7$ citada por Taylor (1997).

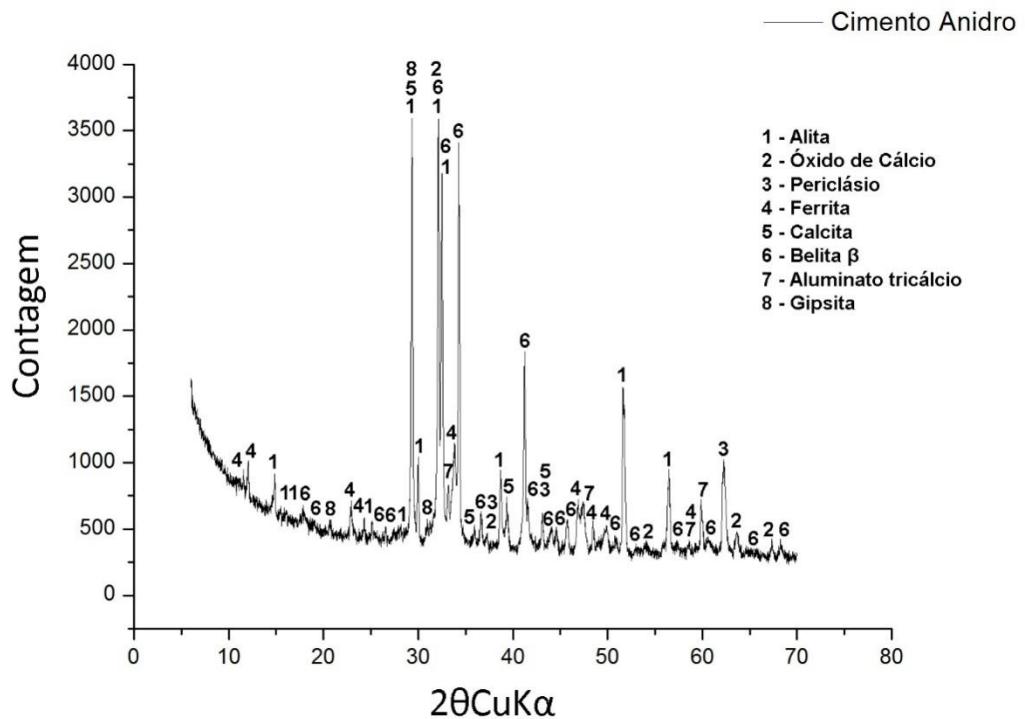


Figura 116 – Identificação de fases do cimento anidro tipo CPV ARI.

A Figura 117 exibe as fases identificadas para a pasta produzida pela hidratação do cimento CPV ARI aos 28 dias. A comparação das Figuras 116 e 117 mostra que o difratograma da pasta indica, conforme esperado, redução das fases anidras do cimento e consequente geração de fases hidratadas. Contudo, a alita é uma fase anidra que foi encontrada na pasta, porém em menor intensidade em relação ao cimento anidro. Entretanto, a belita não foi encontrada na amostra R. Tal fato era esperado pois Taylor (1997) afirma que β -C₂S é o polimorfo majoritário da belita existente no clínquer do cimento Portland e conforme Cong e Kirkpatrick (1996), tal fase apresenta elevada reatividade em relação aos demais polimorfos da belita.

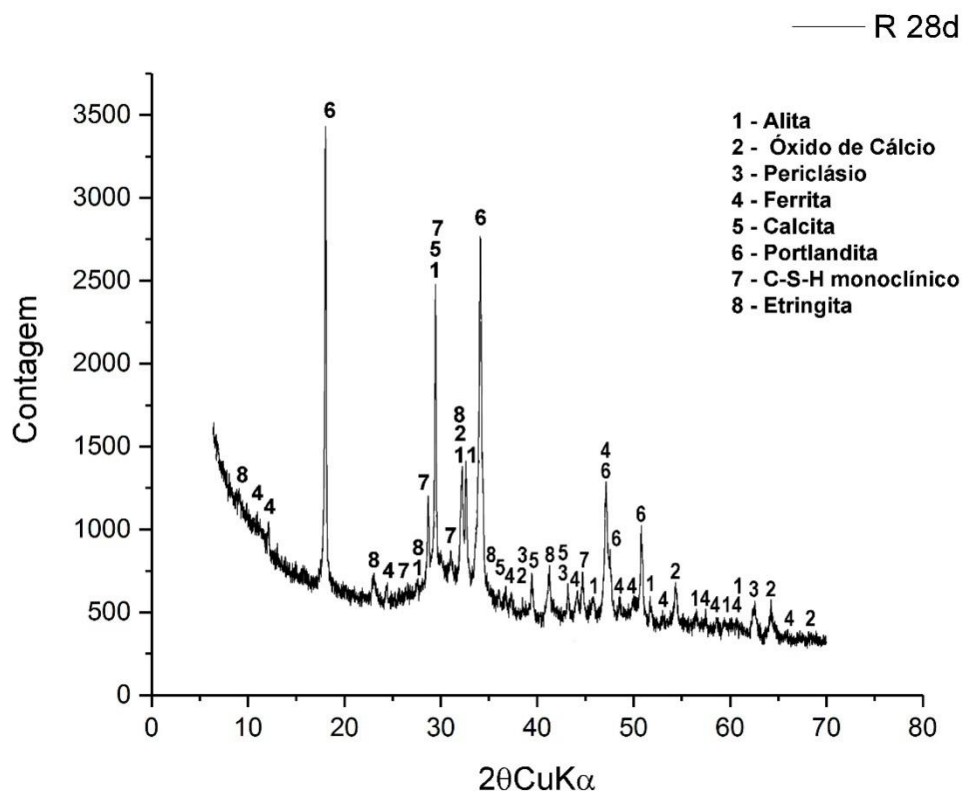


Figura 117 – Identificação de fases da amostra R com idade de 28 dias.

Nota-se também um alargamento do difratograma nas proximidades de 30°, o qual, segundo Taylor (1997) é um pico difuso característico do C-S-H. O resultado é também coerente com o trabalho de Kim *et al.* (2013), no qual os autores afirmam que o pico característico do C-S-H ocorre em torno de 29,5°.

Dentre as fases hidratadas, encontrou-se C-S-H monoclinico, o qual é semi-cristalino. Taylor (1997) classifica essa fase como C-S-H(II) e afirma que a estrutura é similar à da jennita. A análise da Tabela 13 confirma a correspondência entre o C-S-H encontrado na amostra referência e citado por Taylor (1997).

Tabela 13 – Comparação entre o C-S-H monoclinico encontrado na amostra R e o padrão C-S-H (II) citado por Taylor (1997).

Fórmula	C-S-H monoclinico (amostra R)	C-S-H (II) (TAYLOR, 1997)
Parâmetros de rede		
a(nm)	0,993	0,993
b(nm)	0,364	0,364
c(nm)	2,036	2,036
α	90°	90,0°
β	106,1°	106,1°
γ	90°	90,0°

Fonte: INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA, v. 2.2; TAYLOR, 1997.

Conforme mencionado por Cullity e Stock (2001), a DRX é uma técnica empregada ao estudo de materiais cristalinos e policristalinos. Logo, é provável a existência de fases amorfas do C-S-H, as quais não tenham sido detectadas pela técnica da difração de raios X.

A presença de C-S-H semi-cristalino na pasta de cimento também está em consonância com o trabalho de Nonat (2004), pois, esse autor afirma que o C-S-H, apesar de ser considerado como um gel, não é um composto necessariamente amorfo.

A comparação das Figuras 116 e 117 revela também o aparecimento expressivo da portlandita (Ca(OH)_2), em picos em torno de 18, 34 e 47°. Tal fato era previsível, visto que, segundo Mehta e Monteiro (2006) o CH é uma fase característica do cimento hidratado. Além disso, sabe-se que o cimento CPV possui maior teor de clínquer em comparação aos cimentos CPII, CPIII e CPIV (Tabela 3). Logo, como a portlandita origina-se da hidratação do clínquer, espera-se que pastas com cimento CPV tenham elevado teor de CH. Contudo, Kim *et al.* (2013) afirmam que as intensidades dos picos de portlandita obtidos na DRX

podem não refletirem proporcionalmente o volume dessa fase na mistura, pois o hidróxido de cálcio é muito mais cristalino do que o C-S-H.

As Figuras 118, 119 e 120, exibem, respectivamente, a identificação de fases para as amostras NS, NSSA e SA. Por sua vez, a Figura 121 mostra um comparativo entre as 4 amostras estudadas no que tange as fases C-S-H monoclínico e portlandita.

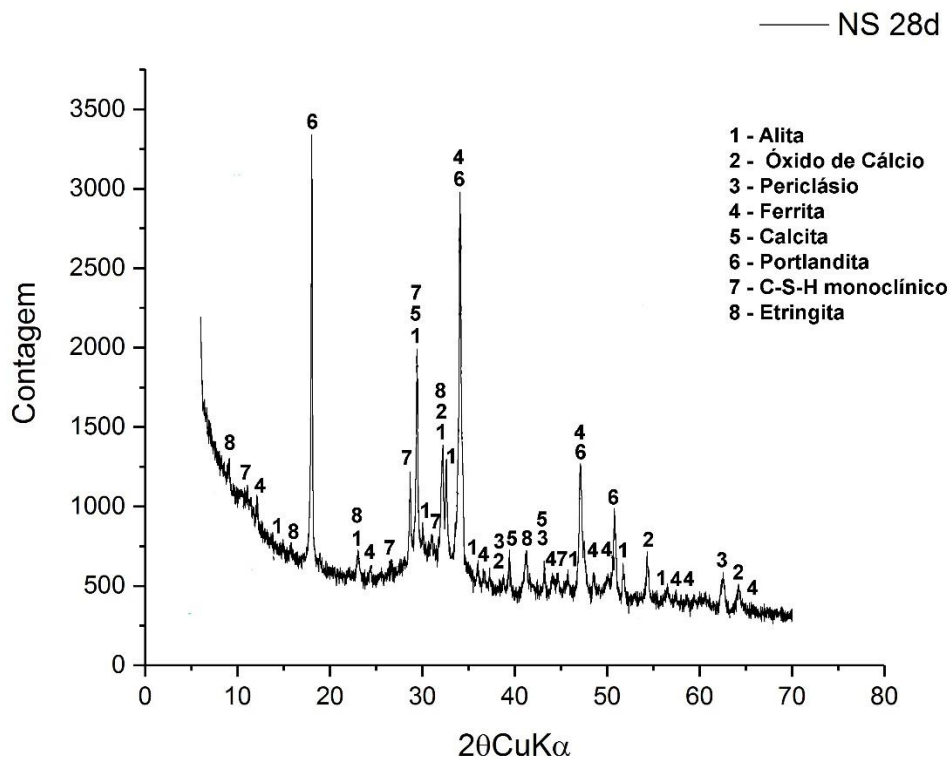


Figura 118 – Identificação de fases da amostra NS com idade de 28 dias.

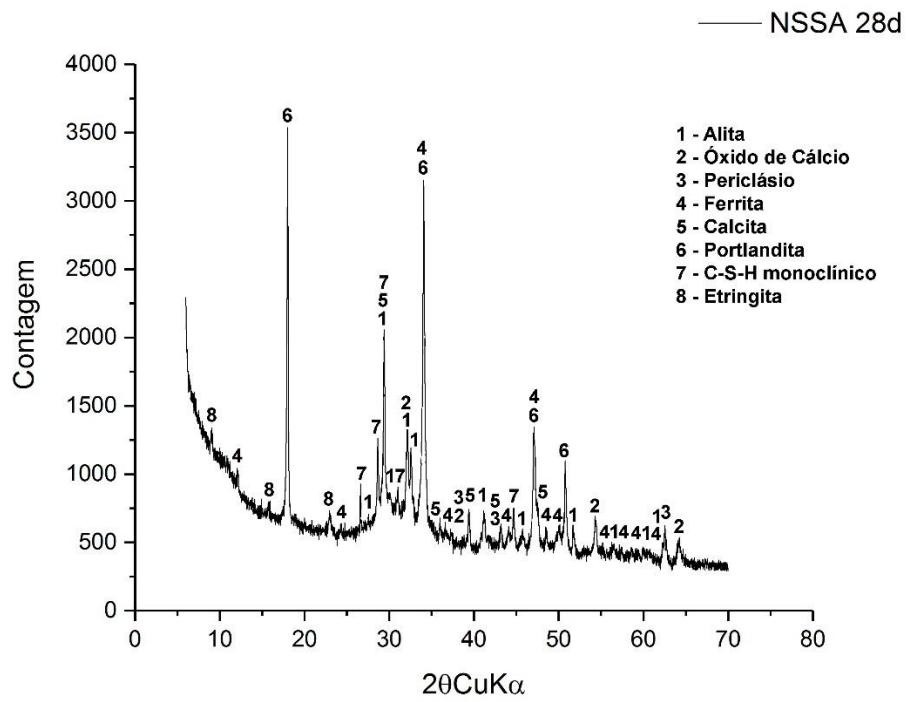


Figura 119 – Identificação de fases da amostra NSSA com idade de 28 dias.

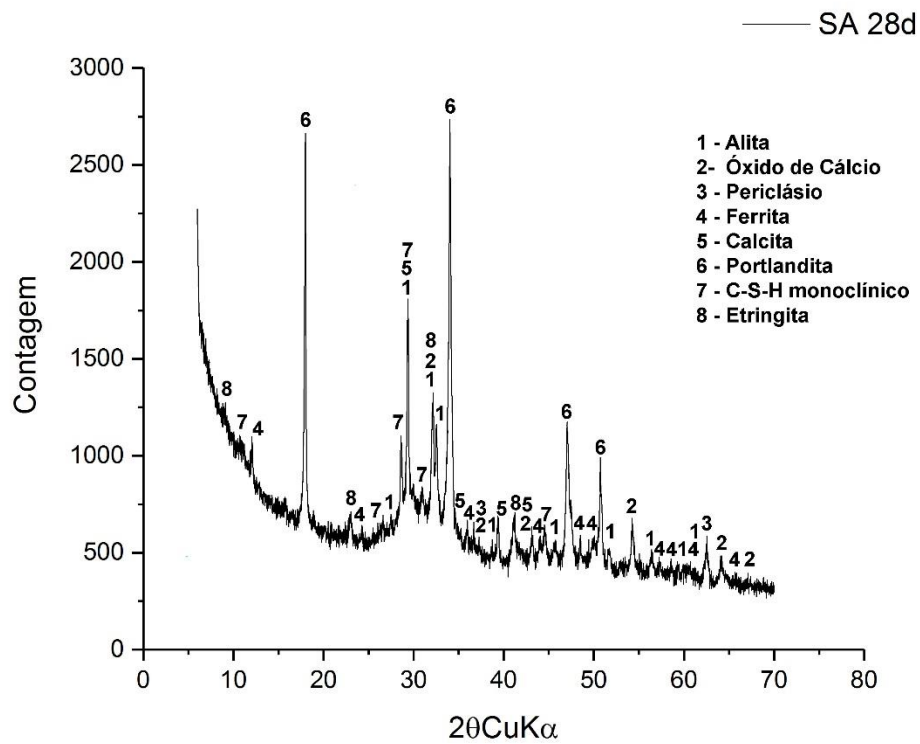


Figura 120 – Identificação de fases da amostra SA com idade de 28 dias.

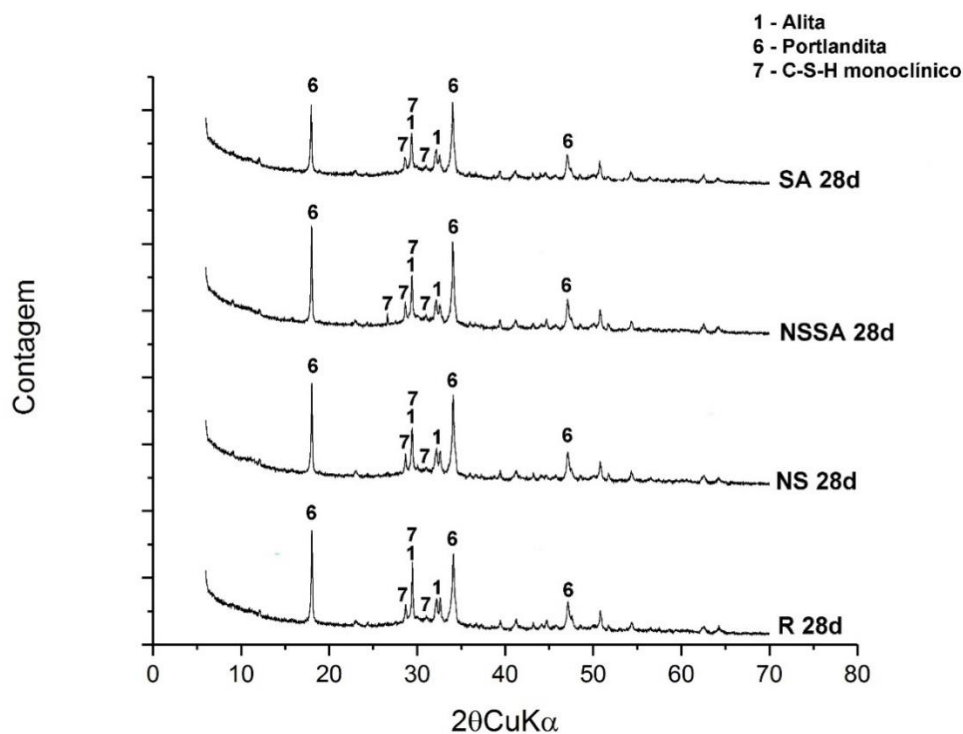


Figura 121 – Comparação entre as fases de interesse das amostras.

No que concerne à forma geral, os espectros das amostras R, NS, NSSA e SA são similares. Todos apresentam pico intenso de portlandita em torno de 18, 34 e 47°, bem como pico difuso de C-S-H acerca de 30°. Ademais, as fases encontradas nas amostras foram as mesmas.

Contudo, a Figura 130 exhibe uma redução do pico de CH acerca de 18° na amostra SA quando comparada ao espécime de referência. Analogamente, verificou-se redução no pico de alita próximo de 30° na amostra NS em comparação à amostra R. Nota-se que tal posição também corresponde à fase C-S-H monoclinico. Embora não seja um dos picos principais da fase, encontrou-se um pico de C-S-H (II) a aproximadamente 26° apenas na amostra NSSA, conforme Figura 130.

A análise qualitativa por DRX não resultou em comprovações da ocorrência da reação pozolânica nas pastas de cimento, pois não se verificou consumo expressivo de hidróxido de cálcio. Contudo, ao observar a Figura 130, nota-se que apenas a amostra NSSA apresentou um pico de C-S-H (II) a aproximadamente 26°. Logo, o efeito sinérgico entre as duas pozolanas foi capaz de alterar a forma do espectro da DRX, sinalizando para a ocorrência de transformações na microestrutura da pasta.

5.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Sabe-se que, além das fases cristalinas detectadas pela DRX, o C-S-H apresenta fases amorfas. Logo, é conveniente o emprego de técnica que possibilite identificar tais fases. Portanto, optou-se pelo emprego da ressonância magnética nuclear, pois tal procedimento permite estudar não apenas as fases cristalinas, mas também os componentes amorfos.

A análise dos espectros permitiu avaliar a forma das cadeias de C-S-H e o número de átomos de silício. Logo, foi possível inferir o grau de organização do C-S-H, pois cadeias mais longas sugerem uma estrutura mais ordenada.

Inicialmente, procedeu-se à identificação dos picos e comparação da forma dos espectros. Em seguida, estimou-se o número de átomos de silício das cadeias de C-S-H. As Figuras 122 a 125 exibem os espectros da ²⁹Si NMR CP MAS realizada para as pastas R, NS, NSSA e AS, respectivamente, aos 28 dias.

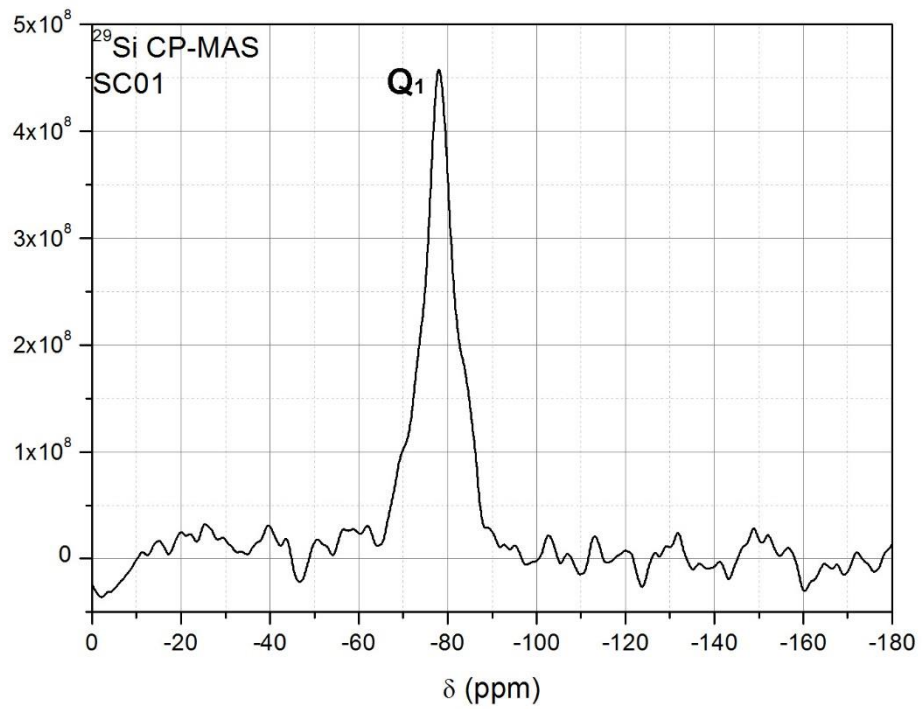


Figura 122– Espectro ^{29}Si NMR CP MAS para amostra R

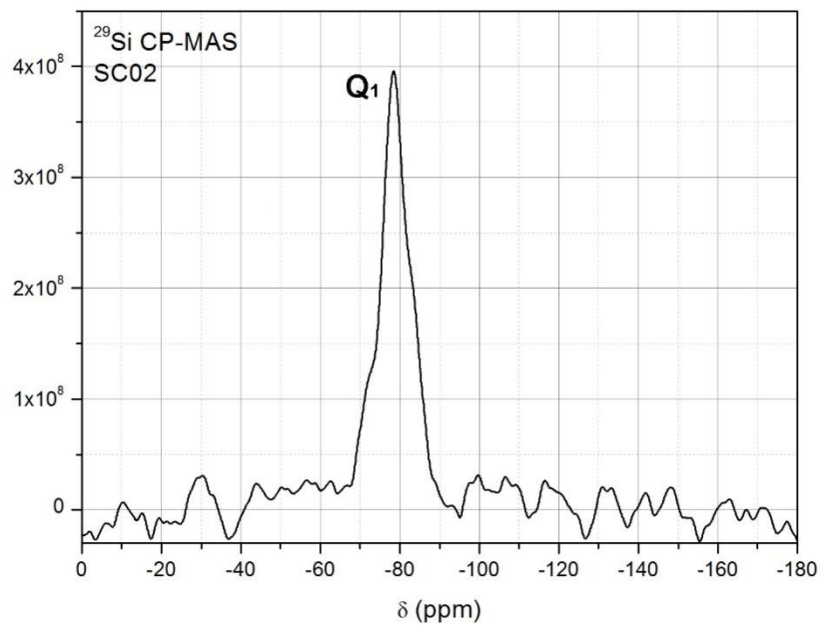


Figura 123– Espectro ^{29}Si NMR CP MAS para amostra NS

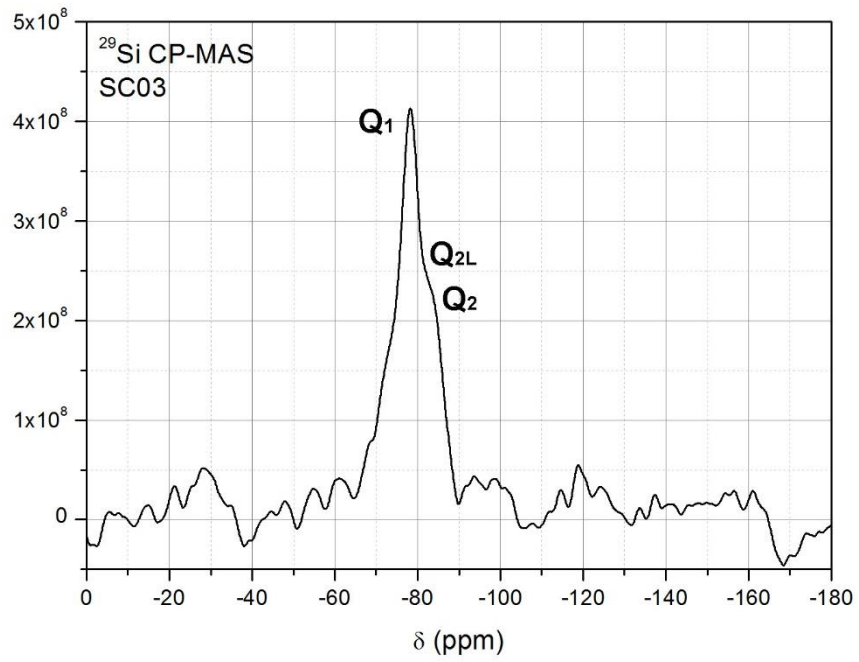


Figura 124– Espectro ^{29}Si NMR CP MAS para amostra NSSA

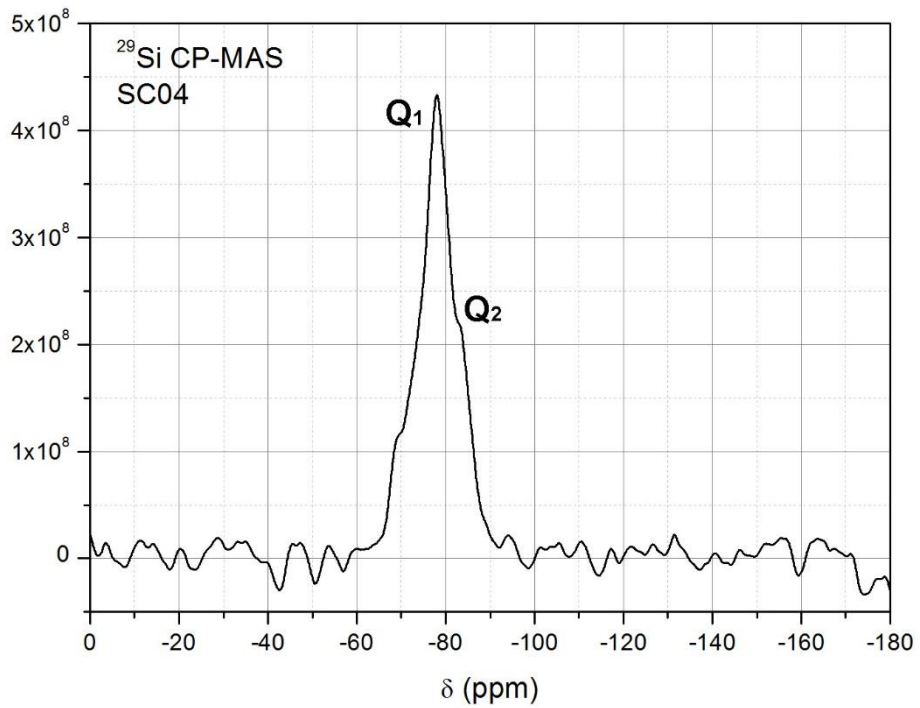


Figura 125– Espectro ^{29}Si NMR CP MAS para amostra SA

De modo a facilitar a análise dos espectros, as relações das localizações dos sítios citadas em literatura específica foram resumidas na Tabela 14.

Tabela 14– Posição dos sítios no espectro da ^{29}Si RMN CP MAS conforme literatura específica.

Sítios	Referências (valores em ppm)		
	Cong e Kirkpatrick (1996)	Porteneuve <i>et al.</i> (2002)	Kim <i>et al.</i> (2013)
Q ₀	-	-71,0	-
Q ₁	-79,5	-80,0	-79
Q ₂	-85,3	-84,9	-85
Q _{2L}	-	-	-82,5
Q ₃	-94	-	-
Q ₄	-	-110,6 ⁷	-

O sítio Q₀ corresponde às partículas de cimento anidro (PORTENEUVE *et al.*, 2002), Q₁, Q₂ e Q_{2L} condizem com o C-S-H, sendo que Q_{2L} refere-se ao tetraedro de ligação da cadeia de silicatos (KIM *et al.*, 2013). Na Figura 28, Ayuela *et al.* (2007) também relacionam os sítios da RMN com a posição dos tetraedros de silício. Por sua vez, o sítio Q₃ provavelmente relaciona-se ao C-S-H (CONG e KIRKPATRICK, 1996) e o sítio Q₄ apresentado na Tabela 14 refere-se à sílica ativa (PORTENEUVE *et al.*, 2002).

Para a identificação dos picos nas Figuras 122 a 125, a principal referência foi o trabalho de Ayuela *et al.* (2009), pois as amostras consistiram em pastas de cimento. Cong e Kirkpatrick (1996) produziram a amostra SEWCS por hidratação progressiva de $\beta\text{-C}_2\text{S}$, apenas. Kim *et al.* (2013) também não empregou cimento na produção dos exemplares, ou seja, produziram C-S-H a partir da mistura de CaO, sílica ativa e água deionizada. Embora tenha utilizado cimento, os espectros de Porteneuve *et al.* (2002) referem-se a microconcretos, isto é, as amostras contêm agregados. Portanto, os exemplares mais próximos dos espécimes

⁷ A posição do sítio Q₄ citado na Tabela 14 corresponde à sílica ativa, contudo os autores também associam tal sítio com quartzo moído e areia, contudo em outra posição do espectro (-107,2ppm).

produzidos nesta dissertação são os de Ayuela *et al.* (2009). Logo, as Figuras 28 e 30 foram as principais referências para a identificação dos picos de RMN, embora nos ensaios desta dissertação não tenha sido realizada a deconvolução dos espectros.

De posse dos dados apresentados na Tabela 14, é possível analisar os espectros das Figuras 122 a 125. Na Figura 122, referente à amostra R, percebe-se claramente a existência do sítio Q_1 (-79 a -80 ppm) relativo ao C-S-H. No que concerne aos picos Q_2 e Q_{2p} , considerou-se que na Figura 122 não há evidências claras da existência desses sítios. Também não foram encontrados sítios Q_3 , o que sugere que as cadeias de C-S-H são lineares, conforme descrito por Ayuela *et al.* (2007).

Assim como verificado na Figura 122 (amostra R), na Figura 123 (amostra NS) identificou-se apenas o sítio Q_1 (relativo ao C-S-H). A seu turno, a amostra NSSA também apresentou sítio Q_1 , contudo tal espectro sinaliza para a existência dos sítios Q_2 e Q_{2L} (Figura 124), uma vez que esses picos podem estar aglutinados no espectro. Já o espectro da amostra SA sugere a existência dos sítios Q_1 e Q_2 (Figura 125).

Por outro lado, nas amostras NSSA e SA (Figuras 124 e 125) não há evidências claras dos sítios Q_4 (-110,6 ppm), correspondentes à sílica ativa, uma vez que, se existe, o pico está muito próximo do ruído do espectro. Logo, pode-se supor que grande parte do material sofreu reação pozolânica, logo há pouca quantidade de sílica ativa remanescente nas pastas aos 28 dias. Tal inferência é condizente com a literatura, uma vez que, a sílica ativa é considerada uma pozolana de elevada reatividade.

Conge Kirkpatrick (1996) produziram os exemplares SCFUM pela junção de sílica ativa e CaO. A observação da Figura 26 revela a semelhança entre o espectro do exemplar SCFUMc que nela consta com a Figura 124 (amostra NSSA). Em

ambas as figuras, Q_1 é o maior pico, enquanto Q_2 corresponde a um pico pouco saliente da curva do espectro.

Analogamente, o espectro do C-S-H com fórmula aproximada $C_{1,2}SH_{2,4}$ proveniente do trabalho de Kim *et al.* (2013) (Figura 31) apresenta algumas semelhanças com o da amostra NSSA (Figura 124). Kim *et al.* (2013) produziram o citado silicato de cálcio hidratado pela reação de sílica ativa e CaO. O resultado foi um espectro com sítio Q_1 evidente e sítio Q_2 de menor expressão para amostra $C_{1,2}SH_{2,4}$, ou seja, similar ao espectro da Figura 124.

Convém notar que a amostra SCFUMc (CONG e KIRKPATRICK, 1996) e aquela correspondente à fórmula $C_{1,2}SH_{2,4}$ de Kim *et al.* (2013) são compostas por C-S-H proveniente de reação pozolânica. Além disso, a reação C/S foi superior a 1,0 para ambos os espécimes. A similaridade desses espectros com o das amostras NSSA e SA sugere que estas contêm teor expressivo de C-S-H pozolânico, o qual teria relação C/S igual ou superior a 1,0.

A hipótese da elevada relação C/S no C-S-H das amostras NSSA e SA é reforçada pelos espectros de Cong e Kirkpatrick (1996). A observação da Figura 26 revela que o sítio Q_3 aparece na amostra SCFUMi, a qual possui com baixa relação C/S (Tabela 6), bem como o pico Q_2 torna-se dominante. A análise da Figura 31 também revela prevalência do sítio Q_2 na amostra de menor relação C/S produzida por Kim *et al.* (2013).

A partir da Equação 7 (TAYLOR, 1997) foi possível realizar cálculo aproximado do número de átomos de silício existentes na cadeia de silicatos tetraédricos do C-S-H (Tabela 15).

Tabela 15–Estimativa do número de átomos de silício das cadeias de C-S-H

Amostras	Equação 7: $m = 3n-1$ $n=1,2...$		
	Sítios encontrados	Valor de n	Nº de átomos de Si na cadeia do C-S-H (Valor de m)
R	Q ₁	1	2
NS	Q ₁	1	2
NSSA	Q ₁ , Q _{2L} , Q ₂	2	5
SA	Q ₁ ['] , Q ₂	2	5

O estudo da Tabela 15 revela que em todas as amostras notou-se a existência de dímeros, isto é, cadeias com apenas 2 silicatos tetraédricos, uma vez aparecem sítios Q₁ em todos os espectros da RMN. No entanto, nas amostras NSSA e SA detectou-se a também presença de pentâmeros, ou seja, cadeias mais longas de C-S-H, o que sugere maior organização da estrutura. Tal hipótese é reforçada pelos espectros da jenita e da tobermorita apresentados por Cong e Kirkpatrick (1996) na Figura 26. Sabe-se que essas estruturas são mais organizadas do que o C-S-H cimentício. Todavia, para jenita e tobermorita, os sítios Q₂ são os maiores, o que não ocorre para o C-S-H cimentício de elevada relação C/S.

Segundo Ayuela *et al.* (2007) as cadeias de C-S-H estáveis possuem 2, 5 ou 8 átomos de silício. Então, a observação das Figuras 28 e 29 leva a crer que a existência do sítio Q₂ requer o aparecimento do Q_{2L}, o qual corresponde ao tetraedro de ligação. Contudo, apenas no espectro da pasta NSSA é possível supor a existência do pico Q_{2L}, o qual estaria aglutinado ao pico Q₂. Portanto, embora a Tabela 15 indique semelhança entre as amostras NSSA e SA, a forma dos espectros permite inferir que a proporção de sítios Q_{2L} pode ser um pouco maior na pasta NSSA do que na pasta SA. Logo, a quantidade de pentâmetros na amostra NSSA pode ser ligeiramente maior do que na pasta SA.

Logo, nota-se que a pasta R, aos 28 dias, caracteriza-se pela presença de C-S-H com cadeias lineares e curtas (dímeros), o que denota pouca organização da estrutura. A incorporação de nanosílica estabilizada no teor adotado (0,4%) não provocou alterações significativas nesse quadro. Por sua vez, nas amostras NSSA e SA notou-se também a existência de pentâmeros. Convém ressaltar que nestes espécimes o teor de sílica foi maior do que na pasta NS, pois empregou-se 7% de sílica ativa em solução.

Portanto, a análise dos espectros revelou que na pasta NSSA há indícios de C-S-H mais organizado do que o existente na amostra R, pois no espécime de referência foram identificados apenas dímeros, enquanto na pasta com duas pozolanas notou-se também a existência de pentâmeros.

6. CONCLUSÃO

Os resultados da reometria revelaram que todas as pastas apresentaram comportamento tixotrópico e que as pastas com menor tensão de escoamento foram NS e NSSA. A nanosílica estabilizada teve grande influência na redução dos valores dos parâmetros reológicos em relação à pasta de referência. Tal decréscimo está associado fundamentalmente à elevada eficiência do aditivo superplastificante que constitui a nanosílica estabilizada. Contudo, a sílica ativa (a qual não possui aditivo superplastificante) provocou efeito contrário na pasta de cimento, uma vez que a amostra SA apresentou maior valor de tensão de escoamento quando comparada à amostra R. Consequentemente, quando sílica ativa e nanosílica estabilizada foram empregadas conjuntamente na pasta NSSA, a tensão de escoamento apresentou valores intermediários aos encontrados para as pastas R e NS. Por outro lado, convém notar que o valor da tensão de escoamento da pasta NSSA é mais próximo do encontrado para a amostra NS do que o valor correspondente ao espécime de referência. Contudo, é notável a interferência da nanosílica estabilizada no sentido de reduzir os valores da tensão de escoamento da pasta.

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura revelaram que a adição de nanosílica estabilizada reduziu o tamanho e a quantidade de poros da pasta NS em relação à amostra de referência. Contudo, as alterações morfológicas mais expressivas ocorreram na pasta com nanosílica estabilizada e sílica ativa (amostra NSSA). Portanto, pode-se dizer que as pastas NS e NSSA são mais densas do que a pasta R. No geral, as pastas com nanosílica estabilizada apresentaram, aos 3 dias de idade, densificação da matriz cimentícia e refinamento do tamanho de poro. Tais efeitos podem ser associados à elevada reatividade da nanosílica, reação essa que produz C-S-H adicional, o qual preenche os vazios da pasta, reduzindo o tamanho dos poros. Essa densificação torna-se mais evidente aos 28 dias de idade.

A DRX revelou a existência dos mesmos compostos cristalinos e semi-cristalinos em todas as pastas, contudo na amostra NSSA ocorreu uma alteração da forma do espectro da pasta, com o aparecimento de novo pico de C-S-H(II). Tal fato reforça os resultados obtidos por meio das micrografias, acerca do efeito sinérgico dessas pozolanas sobre a microestrutura das pastas no estado endurecido.

Os resultados obtidos pela técnica $^{29}\text{SiNMR}$ CP MAS indicam que em todas as pastas as cadeias de C-S-H são lineares, porém as cadeias mais longas foram encontradas nas amostras NSSA e SA. Enquanto as demais amostras apresentaram apenas dímeros, na amostra com sílica ativa há evidências da existência de pentâmeros. Os sítios indicativos da existência de cadeias mais longas de C-S-H foram mais evidentes na pasta com maior teor de pozolana, isto é, na pasta NSSA. Não foram encontrados indícios expressivos da existência de pentâmeros na amostra NS, possivelmente em função do baixo teor de nanosílica existente na pasta.

Portanto, no estado endurecido é evidente o efeito sinérgico do emprego de nanosílica estabilizada e sílica ativa, principalmente no que concerne a densificação da matriz cimentícia e a maior organização da microestrutura. Todavia, com relação ao tamanho das cadeias de C-S-H, o elevado teor de pozolana parece ser o principal responsável pelo aparecimento de pentâmeros.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuro visam a complementação e aprimoramento desta esta pesquisa, de modo a contribuir com o desenvolvimento técnico-científico. Nesse sentido, recomenda-se a realização de estudos quantitativos de porosidade das pastas com nanosílica estabilizada e sílica ativa. Ademais, convém realizar ensaios que permitam avaliar a durabilidade das pastas produzidas com essas pozolanas.

REFERÊNCIAS

AITCIN, P.C..**Concreto de alto desempenho**. 1 ed. São Paulo: Pini, 2000.

AYUELA A.; DOLADO, S.; CAMPILLO, I.; MIGUEL, Y. R. DE; ERKIZIA, E.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; RUBIO, A.; PORRO, A.; ECHENIQUE, P. M. Silicate chain information in the nanostructure of cement-based materials. **The Journal of Chemical Physics**, n.127, 2007. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/127/16/10.1063/1.2796171>>. Acessado em: 16 nov. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 7.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland, 2002. 28p. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br>>. Acessado em 17 out. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Cimento Portland comum**: NBR 5732: 1991. Confirmada em 2014. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Cimento Portland de alta resistência inicial**: NBR 5733: 1991. Confirmada em 2014. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Cimento Portland de alto-forno**: NBR 5735: 1991. Confirmada em 2014. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Cimento Portland pozolânico**: NBR 5736: 1991. Corrigida em 1999. Confirmada em 2014. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias**: NBR 5752. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Cimento Portland composto - Especificação**: NBR 11578: 1991. Versão Corrigida: 1997. Confirmada em 2014. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Aditivos químicos para concreto de cimento Portland: Requisitos**: NBR 11768. Rio de Janeiro: 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Materiais pozolânicos — Requisitos**: NBR12653: 2014 Versão Corrigida: 2015. Rio de Janeiro, 2015.

ASSY, T.M **Mecânica dos Fluidos: Fundamentos e Aplicações**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

BACHE, H.H. Densified cement/ultra-fine particle-based materials. Second International Conference on Superplasticizers in Concrete, 1981, Canada, jun/1981, 12p, *apud in*: AITCIN, P.C. **Concreto de alto desempenho**. São Paulo: Editora Pini, 2000, 667p.

BENTUR, A.; MONTEIRO, P.J. Microstructure of High Strength Concrete. Rilem Committee Report. Paris, 1990, *apud in*: PAULON, V.A. A Microestrutura do Concreto Convencional. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações**. v.1. São Paulo: IBRACON, 2005. cap.19. p. 583-604.

BETIOLI, A.M.; JOHN, W.M.; GLEIZE, P. J.P.; PILEGGI, R.G. Caracterização reológica de pastacimentícia: associação de técnicas complementares. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v.4, n.9, p.37-48, out-dez 2009. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>>. Acessado em 11 de julho de 2016.

BLICK, R. L.; PETERSEN, C. F.; WINTER, M.E. Proportioning and Controlling High-Strength Concrete. ACI SP-46, p.141-163, *apud in*: AITCIN, P.C.. **Concreto de alto desempenho**. 1 ed. São Paulo: Pini, 2000.

CALLISTER, W.D. Jr.; RETHWISCH, D.G. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: uma abordagem integrada**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

CENTRO DE MICROSCOPIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GÉRIAS. Equipamentos: microscópios. Disponível em: <http://www.microscopia.ufmg.br/index.php?option=com_content&view=article&id=7&Itemid=135&lang=pt>. Acessado em 30 de set. 2016.

CHENG, S.; OYE, J.; SjöBLEM, J.. Effect of pH and salt on rheological properties of Aerosil suspensions. J. Dispersion Sci. Technol., v.28, 2007, p. 845-853, *apud in*:

CIMENTO NACIONAL. **Certificados de ensaios em cimento CPV-ARI MAX Cimento Portland de Alta Resistência Inicial**. Sete Lagoas: 2014.

CONG, X.; KIRKPATRICK, R.J. ²⁹Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate. **Advanced Cement Based Materials**, v.3, fs.3, p. 144-156,

1996. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acessado em 14 out 2015.

CULLITY, B.D.; SOTCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3 ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.

DAL MOLIN, D.C.C. Adições Minerais para Concreto Estrutural. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações**. v.1. São Paulo: IBRACON, 2005. cap.12. p. 345-379.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura**: Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <books.google.com.br>. Acessado em 21 fev. 2016.

DELGADO, A. Uso da nanosílica estabilizada e sílica ativa na produção de concreto de alto desempenho (CAD). Tecnosil Materiais de Construção Ltda/Silicon, 2013. 21 p. (apresentação em powerpoint).

DIAMOND, S. Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties. Cement and Concrete Association, p. 2, 1976, *apud in*: TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997.

FARMER, V.C., JEEVARATNAM, J. SPEAKMAN, K., TAYLOR, H.F.M. In: Symposium on Structure of Portland Cement Past and Concrete, p.29, Highway Research Board, Washington, DC, 1966, *apud in*: TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997.

FOX, R.W.; PRITCHARD, P.J; McDonald, A.T. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

GARD, J.A., TAYLOR, H.F.M., CLIFF, G., LORIMER, G.W. Am. Mineral 62, 365, 1977, *apud in*: TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997.

GARD, J.A., TAYLOR, H.F.M. Cem.Concr. Res., 6, 667, 1976, *apud in*: TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997.

GLEIZE, P.J.P. Nanotecnologia e materiais de construção. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Engenharia e Ciência dos Materiais**. v.2. São Paulo: IBRACON, 2007. cap.50. p. 1659-1685.

GÓMEZ, C.D. Algunos aspectos del pasado, presente y futuro del concreto. Revista IMCY Ciudad del México, v. 11, n.65, nov-dez 1973, *apud in*: ISAIA, G.C. O Concreto: da Era Clássica à Contemporânea. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações**. v.1. São Paulo: IBRACON, 2005. cap.1. p. 1-43.

GRASLEY, Z.; YAZDANBAKHS, A. The theoretical maximum achievable dispersion of nanoinclusions in cement paste. **Cement and Concrete Research**. n.42, p.798-804, 2012. Disponível em: <<http://www-periodicos-capes-gov-br>>. Acessado em 01 abril de 2015.

HEMALATHA, T.; GUNAVADHI, M.; BHUVANESHWARI, B.; SASMAL, S.; IYER, N.R. Characterization of micro- and nano-modified cementitious system using micro analytical techniques. **Cement & Concrete Composites**, v.58, p.114-128, abril de 2015. Disponível em <http://www.periodicos.capes.gov.br>. Acessado em 7 de julho de 2016.

HOPPE FILHO, J.; CINCOTTO, M.A.; PILEGGI, R. G. **Técnicas de caracterização reológica de concretos**. Concreto, ano 34, n.47, p. 108-124, jul-ago-set 2007. Disponível em: <http://www.ibracon.org.br/publicacoes/revistas_ibracon/rev_construcao/rev_construcao_47.htm>. Acessado em 04 mai 2016.

HU, C; DE LARRARD, F. The rheology of fresh high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n°2, p. 283-294, 1996, *apud in*: HOPPE FILHO, J.; CINCOTTO, M.A.; PILEGGI, R. G. **Técnicas de caracterização reológica de concretos**. Concreto, ano 34, n.47, p. 108-124, jul-ago-set 2007. Disponível em: <http://www.ibracon.org.br/publicacoes/revistas_ibracon/rev_construcao/rev_construcao_47.htm>. Acessado em 04 mai 2016.

IDORN, G. Concrete Progress. London: Thomas Telford, 1997, *apud in*: ISAIA, G.C. O Concreto: da Era Clássica à Contemporânea. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações**. v.1. São Paulo: IBRACON, 2005. cap.1. p. 1-43.

INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA. Joint Committee on Power Diffraction Data. Versão 2.2.

ISAIA, G.C. O Concreto: da Era Clássica à Contemporânea. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações**. v.1. São Paulo: IBRACON, 2005. cap.1. p. 1-43.

JENNINGS, H.M.; DALGLEISH, B.J.; PRATT, P.L. Journal of American Ceramic Society. V.64, p.567, *apud in*: TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997.

KIM, J.J.; FOLEY, E.M.; TAHA, M.M.R. Nano-mechanical characterization of synthetic calcium-silicate-hydrate (C-S-H) with varying CaO/SiO₂ mixture ratios. **Cement and Concrete Composites**, v.36, p. 65-70, 2013. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acessado em 07 abr 2016.

KOELHER, E.P.; FOWLER, D.W. Summary of concrete workability test methods. International Center for Aggregates Research – ICAR. Report n° ICAR 105-1. August 2003, *apud in*: HOPPE FILHO, J.; CINCOTTO, M.A.; PILEGGI, R. G.. **Técnicas de caracterização reológica de concretos**. Concreto, ano 34, n.47, p. 108-124, jul-ago-set 2007. Disponível em: <http://www.ibracon.org.br/publicações/revistas_ibracon/rev_construcao/rev_construcao_47.htm>. Acessado em 04 mai 2016.

KONG, D.; CORR, D.J.; HOU, P.; YANG, Y.; SHAH, S.P. Influence of colloidal silica sol on fresh properties of cement paste as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale. **Cement and Concrete Composites**, v.63, p. 30-41, outubro de 2015. Disponível em <<http://www.periodicos.capes.gov.br>>. Acessado em 5 de maio de 2016.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R.B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report, 2000.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R.D.. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, dezembro 2011. Disponível em <<http://www.periodicos.capes.gov.br>>. Acessado em 9 de junho de 2015.

MACHADO, J.C.V.. **Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria do Petróleo**. Engenho Novo: Editora Interciência, 2002.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials**. v. 1. Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, 1996.

MADANI, H. ; BAGHERI, A.; PARHZKAR, T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on hydration characteristics of Portland cement. . **Cement and Concrete Research**. n. 42, p.1563-1570, 2012. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acessado em 14 out 2015.

MAGALHÃES, A.G.de. **Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno**. 2007. 268 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br>> Acessado em 07 set 2015.

MALINOWISK, R.; GARFINKED. Prehistory of concrete. *Concrete International*. Detroit, v. 13, n. 3, p.-62-68, 1991, *apud in*: ISAIA, G.C. O Concreto: da Era Clássica à Contemporânea. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações**. v.1. São Paulo: IBRACON, 2005. cap.1. p. 1-43.

MAZZOLA, A.A.. Ressonância Magnética: princípios da formação da imagem e aplicações em imagem funcional. **Revista Brasileira de Física Médica**, v.3,n.1, p. 117-129, 2009. Disponível em:<<http://www.rbfm.org.br/index.php/rbfm/article/view/51/42>>. Acessado em 07 abr. 2016.

MC-BAUCHEMIE BRASIL. **Muraplast FK 99**. Versão 11/2015. Catálogo técnico de acesso exclusivo em meio eletrônico. Disponível em:<<http://www.mc-bauchemie.com.br>>. Acessado em 22 fev. 2016.

MEHTA, P.K; MONTEIRO, P. J. M.. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**.3 ed.New York: The MacGraw-Hill: 2006.

MOHAN, K; TAYLOR, H.F.W..J. Am. Ceram. Soc. 64, 71, 1981, *apud in*:TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997.

NEHDI, M., RAHMAN, M.A. Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction. **Cement and Concrete Research**, v.34, n. 11, p. 1993-2007, nov. 2004. Disponível em<<http://www.periodicos.capes.gov.br>>.Acessado em 4 de outubro de 2016.

NEVILLE, A. M. **Properties of Concrete**. 4 ed. London: Pearson Education Limited, 2002. Reimpresso em 6 de outubro de 2012.

NOLLI FILHO, P.R. **Propriedades mecânicas do concreto de alto desempenho com adição de nanosílica estabilizada**. 2015. 95 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Construção Civil da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015. Disponível em:< <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br>>. Acessado em 10 fev. 2016.

NONAT, A. The structure and stoichiometry of C-S-H. **Cement and Concrete Research**, v.34, n.9, p. 1521-1528, 2004. Disponível em:<<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acessado em 15 mar 2016.

PAULON, V.A. A Microestrutura do Concreto Convencional. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações**. v.1. São Paulo: IBRACON, 2005. cap.19. p. 583-604.

POMMERSHEIM, J.M.; REGOURD, M.; YOUNG, J.F. Matér. Constr., v. 17, p, 1984. *apud in*:TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997.

PORTENEUVE, C.; KORB, J-P.; PETIT, D.; ZANNI, H..Structure-texture correlation in ultra-high-performance concrete. A nuclear magnetic resonance study.

Cement and Concrete Research, v 32, n.1, p. 97-102, jan. 2002. Disponível em: <www.periodicos.capes.gov.br>. Acessado em 22 março 2016.

RANGEL, R.N. **Colóides: um estudo introdutório**. 1 ed. São Paulo: LTC Editora, 2006.

ROBERTS, W.O. Silica manufacturing and application of water-borne colloidal silica. In: BERGNA, H.E.; ROBERTS, W.O. (Eds) *Colloidal Silica, Fundamentals and applications*. Taylor and Francis group. Boca raton, 2006, p. 131-176, *apud in*: MADANI, H.; BAGHERI, A.; PARHZKAR, T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on hydration characteristics of Portland cement. . **Cement and Concrete Research**. n. 42, p.1563-1570, 2012. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acessado em 14 out 2015.

RONNEMBERG, H.; SANDVIK, M. High-Strength concrete for North Sea Platforms. *Concrete International*, v.12, n.1, jan 1990, p. 29-34, *apud in*: AITCIN, P.C. **Concreto de alto desempenho**. 1 ed. São Paulo: Pini, 2000.

SCIENCE AND TECHNOLOGY FACILITIES COUNCIL. **Inorganic Crystal Structure Database**. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acessado em 06 de dezembro 2016.

SCRIVENER, K.L. (1984). PhD thesis, University of London, *apud in*: TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997, *apud in*: TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997.

SCRIVENER, K.L.; FULLMANN, T.; GALLUCCI, E.; WALENTA, G.; BERMEJO, E. Quantitative study of Portland Cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld and independent methods. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n.9, p. 1541-1547, setembro de 2004. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>>. Acessado em 22 de dezembro de 2016.

SCRIVENER, K.; BAZZONI, A.; MOTA, B.; ROSSEN, J. E. Electron microscopy. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Org.) **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Boca Raton: CRC Press, Taylor e Francis Group, 2016.

SEFF, L.; LABRINCHA, J.A.; FERREIRA, V.M.; HORTZA, D.; REPETTE, W.L. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v.23, n.7, p.2487-2491, 2009. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acessado em 13 maio 2016.

SEFF, L.; HORTZA, D.; REPETTE, W.L. Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossilica e dispersante policarboxílico.

Revista Matéria, v. 15, n. 1, pp. 012 – 020, 2010. Disponível em: <<http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents>>. Acessado em 29 de julho de 2016.

SILICON. **Siliconnsadvanced**. Catálogo técnico de acesso exclusivo em meio eletrônico. Disponível em: <<http://www.silicon.ind.br>>. Acessado em 22 fev. 2016.

SILVA, A. L. B.B. **Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido**. 1 ed. São Carlos: André Luis Bonfim Bathista e Silva, 2005. Disponível em < <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABAbMAI/principios-basicos-ressonancia-magnetica-nuclear-estado-solido>>. Acessado em 18 nov. 2015.

SILVA, E.G. **Desenvolvimento da técnica de desacoplamento heteronuclear em banda larga para espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear**. 1994. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Departamento de Física e Informática da Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br>>. Acessado em 25 jul. 2016.

SILVA, M. G. Cimentos Portland com Adições Minererais. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. v.1. São Paulo: IBRACON, 2007, cap.23. p. 761-793.

SKIBSTED, J.. High-resolution solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of portland cement-base materials. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Boca Raton: CRC Press, Taylor e Francis Group, 2016.

SNELLINGS, R.. X-Ray power diffraction applied to cement. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Boca Raton: CRC Press, Taylor e Francis Group, 2016.

TAYLOR, H.F.W. Journal of American Ceramic Society, v.69, 1999, p. 464-467. DIAMOND, S. Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties. Cement and Concrete Association, p. 2, 1976, *apud in*: TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997.

TAYLOR, H.F.W., 1989, *apud in*: TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997.

TAYLOR, H.F.W., 1950, J.Chem.Soc. 3682, *apud in*: TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997.

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

TECNOSIL. **Sílica Ativa**. Catálogo técnico de acesso exclusivo em meio eletrônico. Disponível em:<<http://www.tecnosilbr.com.br/>>. Acessado em 22 fev. 2016.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.

VAITKEVICIUS, V.; SERELIS, E.; HILBIG, H. The effect of glass powder on the microstructure of ultra high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v.68, p.102-109, 2014. Disponível em:<<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acessado em 12 abril 2016.

WINNEFELD, F.; SCHÖLER, A.; LOTHENBACH. Sample preparation. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Boca Raton: CRC Press, Taylor e Francis Group, 2016.

YU, P.; KIRKPATRICK, R.J.; POE B.; MCMILLAN P.F., CONG, X. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. *Journal of American Ceramic Society*, v.82, n. 3, 1999, p. 742-748. *apud in*: LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R.D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, dezembro 2011. Disponível em<<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acessado em 9 de junho de 2015.

ZANG, J.; SCHERER, G. W.. Comparison of Methods for Arresting Hydration of Cement. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n.10, p. 1024-1036, 2011, *apud in*: SNELLINGS, R. X-Ray power diffraction applied to cement. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Boca Raton: CRC Press, Taylor e Francis Group, 2016.

ANEXO A – Padrões utilizados na análise qualitativa por DRX

86-0402		Wavelength= 1.54060																															
Ca3SiO5		d(A)				d(A)				C																							
Calcium Silicon Oxide		8.3348	7	0	0	1	2.6082	769	2	2	1	5.9441	97	2	0	1	2.3276	148	2	2	3												
Hatrurite, syn		5.9441	1	1	0	2.3174	103	2	0	4	5.5048	37	1	1	1	2.3174	4	0	1	5.5048	2	0	0	2.3128	70	1	1	3					
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp. Calculated		4.3687	3	2	0	2	2.2764	19	1	3	4.3687	1	1	1	2.2764	4	2	2	4.3687	18	0	0	2	2.2719	18	5	1	1					
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Corr.: 0.93		3.8782	77	1	1	2	2.1917	143	4	0	4	3.5330	64	0	2	0	2.1843	311	0	2	3	3.5330	3	1	1	2.1843	209	3	1	2			
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		3.2580	38	3	1	2	2.1792	146	5	1	3	3.2580	0	2	1	2.1722	1	3	1	3.2580	39	3	1	0	2.1722	145	4	2	0				
Ref: Mumme, W.G., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1995, 145 (1995)		3.0820	22	1	1	2	2.1669	145	4	2	0	3.0399	875	2	2	1	2.1328	11	1	1	4	3.0399	851	4	0	1	2.1272	8	2	0	3		
S.G.: Cm (β)		2.9720	219	4	0	2	2.1027	23	4	2	3	2.9720	2	2	0	2.1027	1	3	2	2.9720	2	2	0	2.1027	19	5	1	0					
a: 12.235(3) b: 7.073(2) c: 9.298(3) A: 1.7298 C: 1.3146		2.7782	999*	0	0	3	2.0950	19	5	1	0	2.7782	*	2	0	2	2.0837	13	0	0	4	2.7782	2	7524	873	2	2	2	2.0411	7	3	3	1
α: β: 116.310(5) γ: Z: 6 mp:		2.7418	699	4	0	0	2.0411	6	0	2	2.7418	699	4	0	0	2.0411	6	0	2	2.7418	44	3	1	3	1.9837	75	3	3	2				
Ref: Ibid.		2.7008	44	3	1	3	1.9837	75	3	3	2	2.7008	0	2	2	1.9837	75	3	3	2	2.6890	44	3	1	1	1.9783	75	6	0	1			
Dx: 3.154 Dm: ICSD #: 081100		2.6153	374	4	0	3	1.9391	144	2	2	4	2.6153	374	4	0	3	1.9391	144	2	2	4												

Peak height intensity, R-factor: 0.083. C.D. Cell:
a=11.632, b=7.073, c=9.298, β=109.46, a/b=1.6446,
c/b=1.3146, S.G.=Im(β), PSC: mC54. See PDF 49-442.
Structural reference: Mumme, W.G., Neues Jahrb. Mineral.,
Monatsh., 1995, 145 (1995). Mwt: 228.32. Volume[CD]:
721.28.

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
1.9391		4	2	1	1.5277	39	4	4	1	1.3687	9	7	3	1	1.2185	2	5	5	1
1.9310	84	4	0	2	1.5277		8	0	3	1.3598	1	2	4	3	1.2185	10	0	4	
1.8629	1	4	2	4	1.5199	12	4	4	2	1.3530	7	7	3	2	1.2150	1	6	2	7
1.8629	1	3	3	3	1.5171	10	8	0	2	1.3530	1	5	2		1.2101	12	2	2	7
1.8547	1	5	1	1	1.5171		2	0	6	1.3498	8	6	2	6	1.2101	6	2	3	
1.8349	59	3	3	3	1.5133	8	1	1	5	1.3498	8	2	1		1.2066	11	4	0	5
1.8349	59	1	1	4	1.5101	6	3	1	6	1.3364	3	3	5	1	1.2024	9	5	5	3
1.8279	52	4	0	5	1.5078	5	0	2	5	1.3364	6	4	2		1.2024	6	4	1	
1.8279		6	0	0	1.5050	6	3	1	4	1.3282	5	4	0	7	1.2000	21	8	0	7
1.8228	49	2	2	3	1.4937	150	7	1	5	1.3244	10	2	2	5	1.2000	10	0	2	
1.7983	5	3	1	5	1.4937		6	2	5	1.3183	11	9	1	4	1.1962	40	4	4	3
1.7952	6	0	2	4	1.4917	164	0	4	3	1.3183	11	6	4	1	1.1962	40	1	5	4
1.7913	7	3	1	3	1.4917		2	4	2	1.3076	7	8	0	6	1.1898	3	0	0	7
1.7665	591	0	4	0	1.4896	120	5	3	1	1.3076	7	1	5	2	1.1898	10	0	5	
1.7665		6	2	2	1.4877	236	6	2	1	1.3041	17	7	3	0	1.1888	3	5	5	0
1.7296	3	0	4	1	1.4877		8	0	4	1.3041		4	4	2	1.1776	5	9	3	3
1.7296		6	2	3	1.4787	18	1	3	4	1.2927	8	3	3	6	1.1638	34	4	4	6
1.7265	2	6	2	1	1.4762	13	4	2	3	1.2927	8	4	2	4	1.1587	19	8	0	2
1.7157	5	1	1	5	1.4648	85	4	4	3	1.2894	5	3	3	4		19	4	0	8
1.7120	5	2	0	4	1.4604	82	8	0	1	1.2873	4	2	0	7					
1.7018	2	5	1	5	1.4604	82	3	3	5	1.2873		6	0	3					
1.6979	2	1	3	3	1.4562	33	3	3	3	1.2827	2	7	3	5					
1.6948	3	4	2	2	1.4536	9	6	0	2	1.2827		1	5	3					
1.6948	3	5	3	2	1.4310	7	1	1	6	1.2782	2	8	2	0					
1.6825	2	7	1	3	1.4284	5	2	0	5	1.2732	5	3	5	3					
1.6825	2	5	3	1	1.4164	4	4	2	6	1.2732	5	9	1	5					
1.6669	6	0	0	5	1.4147	4	1	3	5	1.2712	11	4	4	5					
1.6479	28	6	0	5	1.4102	5	5	1	3	1.2712	11	6	4	0					
1.6479		3	3	4	1.4085	7	8	0	5	1.2658	4	8	0	1					
1.6429	57	3	3	2	1.4057	14	2	4	4	1.2434	1	4	2	7					
1.6399	34	5	3	3	1.4057		4	4	1	1.2420	2	1	3	6					
1.6399	34	2	4	2	1.4015	12	8	2	3	1.2383	2	5	1	4					
1.6354	21	7	1	1	1.4015	12	7	3	2	1.2332	1	7	1	7					
1.6305	227	2	2	5	1.3959	3	1	5	1	1.2306	1	2	4	4					
1.6305		6	2	4	1.3959		7	3	3	1.2283	1	5	3	3					
1.6277	143	0	4	2	1.3933	9	8	2	2	1.2265	3	8	2	6					
1.6244	138	4	0	3	1.3933		2	2	6	1.2247	4	1	1	7					
1.6244	138	6	2	0	1.3891	52	0	0	6	1.2247		1	5	3					
1.6092	3	7	1	4	1.3891		4	0	4	1.2233	3	2	0	6					
1.6059	2	5	3	0	1.3762	23	4	4	4	1.2233		5	5	2					
1.5458	57	4	0	6	1.3709	17	8	0	0	1.2221	4	7	3	1					
1.5410	119	2	2	4	1.3709	17	1	5	1	1.2221		10	0	3					

49-0442

Wavelength= 1.5418

		d(A)				d(A)				
		Int	h	k	l	Int	h	k	l	
Ca ₃ SiO ₅										
Calcium Silicate		5.956	5	1	1	0	1.987	8	3	3
		5.941	2	2	0	1	1.985	2	3	3
		5.514	2	1	1	1	1.975	4	6	0
		3.887	6	1	1	2	1.943	20	2	2
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: d-sp: Diff.		3.867	4	2	0	1	1.933	10	4	0
Cut off: 8.9 Int.: Diffract. I/lor.: 1/lor.:		3.548	2	0	2	0	1.838	8	3	3
Ref: Mumme, W., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1995, 145 (1995)		3.531	4	3	1	1	1.829	2	4	0
		3.248	2	3	1	0	1.827	5	2	2
Sys.: Monoclinic S.G.: Cm (8)		3.046	74	2	2	1	1.826	4	6	0
a: 12.2085(7) b: 7.0943(5) c: 9.3071(5) A: 1.7209 C: 1.3119		3.029	34	4	0	1	1.774	40	0	4
α: β: 116.158(5) γ: Z: mp:		2.968	23	4	0	2	1.765	77	6	2
Ref: Ibid.		2.784	100	0	0	3	1.647	8	3	3
Dx: Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 85(.0060 . 59)		2.756	85	2	2	2	1.646	4	6	0
		2.739	44	4	0	0	1.634	40	2	2
		2.701	3	3	1	3	1.627	20	4	0
		2.691	2	3	1	1	1.547	10	4	0
		2.614	68	2	2	1	1.544	20	2	2
		2.612	30	4	0	3	1.530	5	4	4
		2.332	17	2	2	3	1.524	3	8	0
		2.318	10	1	1	3	1.522	2	4	4
		2.318		4	0	1	1.496	26	0	4
Alite crystals were extracted from a nodule of cement clinker provided by Dr. Waller Gutteridge, British Cement Association, Wexham Springs, UK. Cell parameters generated by least squares refinement. Reference reports: a=12.2078(10), b=7.0930(6), c=9.30p2(9), =116.115(6). C.D. Cell: a=11.640, b=7.094, c=9.307.		2.190	25	4	0	4	1.493	26	6	2
β=109.71. a/b=1.6407, c/b=1.3119, S.G.=Im(8). Unit cell data determined by Rietveld or profile fit analysis. PSC: mC?. To replace 42-551. See ICSD 81100 (PDF 86-402). Mwt: 228.32. Volume[CD]: 723.54.		2.190	25	0	2	3	1.489	16	4	4
		2.189	25	2	2	2	1.488	25	6	2
		2.182	6	3	1	2	1.484	8	8	0
		2.176	8	1	3	1	1.467	18	4	4
		2.169	9	5	1	3	1.463	2	3	5
		2.168	8	4	2	0	1.458	10	8	0
		2.103	2	4	2	3	1.434	2	1	1
		2.089	2	0	0	4	1.409	2	4	4

d(A) Int h k l

1.406 1 8 0 5

1.396 2 2 2 6

1.392 12 0 0 6

1.378 6 4 4 4

1.370 3 8 0 0

1.328 2 2 2 5

1.307 4 4 4 2

© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

01-0693

wavelength= 1.54060

		d(A)			
		Int	h	k	l
MgO					
Magnesium Oxide		2.4248	115	1	1
		2.1000	999*	2	0
		1.4849	448	2	2
Periclase		1.2663	50	3	1
Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		1.2124	110	2	2
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 3.03					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)					
Ref: Schiebold, E., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 56, 430 (1927)					
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)					
a: 4.2 b: c: A: C:					
α: β: γ: Z: 4 mp:					
Ref: Ibid.					
Dx: 3.613 Dm: 3.560 ICSD #: 064930					

Peak height intensity. PSC: cF8. Calc. density unusual but tolerable. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Schiebold, E., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 56, 430 (1927). Mwt: 40.30. Volume[CD]: 74.09.

© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

86-0398

Wavelength= 1.54060

C

Ca ₂ (SiO ₄)		d(A)				d(A)				
Calcium Silicate		Int	h	k	l	Int	h	k	l	
		5.4635	1	0	1	2.4015	212	1	2	2
		4.9032	37	1	0	2.3210	23	0	0	4
		4.6420	109	0	0	2.3046	33	2	1	2
		4.2631	8	1	1	2.2821	292	2	0	2
		3.9685	4	1	1	2.2821	0	2	3	
		3.8262	62	0	1	2.1951	203	0	1	4
		3.7862	57	1	1	2.1889	556	0	3	1
		3.3787	74	0	2	2.1650	178	2	1	2
		3.2415	109	1	2	2.1529	31	1	2	3
		3.1750	66	0	2	2.1315	84	2	2	0
		3.0472	150	1	1	2.1061	20	2	2	1
		2.8781	278	1	2	2.0936	76	1	1	4
		2.8136	168	0	1	2.0841	53	1	3	0
		2.7934	999*	1	0	2.0649	6	1	2	3
		2.7821	980	1	2	2.0499	156	2	2	1
		2.7472	882	2	0	2.0411	118	2	1	3
		2.7317	345	0	2	2.0265	108	0	3	2
		2.7170	353	1	2	2.0205	172	1	3	1
		2.6087	619	1	0	1.9842	338	2	2	2
		2.5816	15	1	1	1.9131	83	0	2	4
		2.5449	142	2	1	1.8979	79	2	1	3
		2.5020	10	2	1	1.8931	168	2	2	2
		2.4932	10	1	2	1.8801	10	1	3	2
		2.4516	144	2	0	1.8471	56	2	0	4
		2.4337	73	1	1	1.8211	33	0	3	3
		2.4093	135	2	1	1.8085	109	2	2	3

Rad.: CuKα₁ λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/cor.: 0.76
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
 Ref: Mumme, W.G et al., Neues Jahrb. Mineral., Abh., 169, 35 (1995)

Sys.: Monoclinic S.G.: P2₁/n (14)
 a: 5.5121(1) b: 6.7575(1) c: 9.3138(1) A: 0.8157 C: 1.3783
 α: β: 94.581(1) γ: Z: 4 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 3.308 Dm: ICSD #: 081096

Peak height intensity, R-factor: 0.038, C.D. Cell: a=9.314, b=6.758, c=5.512, β=94.58, a/b=1.3783, c/b=0.8157, S.G.=P2₁/n(14), PSC: mp28. See PDF 49-1673. Structural reference: Mumme, W.G et al., Neues Jahrb. Mineral., Abh., 169, 35 (1995). Mwt: 172.24. Volume[CD]: 345.81.

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
1.8033	118	1	0	5	1.4861	2	3	3		1.2960	47	1	5	1	1.1633				
1.7904	119	0	1	5	1.4828	88	0	4	3	1.2908	24	2	2	6	1.1605	59	2	4	5
1.7677	41	3	1	0	1.4616	10	3	1	4	1.2844	44	2	4	3	1.1605				
1.7616	26	3	1	1	1.4498	41	2	1	5	1.2815	25	3	2	4	1.1570	33	3	2	6
1.7534	6	1	3	3	1.4451	41	1	4	3	1.2815	2	1	6		1.1559	19	4	3	2
1.7423	14	1	1	5	1.4451	2	2	5		1.2754	4	0	3	6	1.1537	27	4	3	1
1.7423	2	3	0		1.4390	21	2	4	0	1.2734	4	4	2	0	1.1523	50	4	2	4
1.7279	68	2	3	1	1.4311	13	2	4	1	1.2724	4	4	2	0	1.1523	1	5	4	
1.7179	35	1	0	5	1.4283	34	2	3	4	1.2685	2	4	1	2	1.1474	10	4	2	3
1.7124	24	3	1	1	1.4264	33	1	1	6	1.2665	1	1	0	7	1.1428	52	0	3	7
1.7067	151	2	2	3	1.4210	17	3	3	0	1.2607	10	3	2	5	1.1428	52	4	0	4
1.7067	151	1	3	3	1.4180	52	1	4	3	1.2607	1	3	0	6	1.1377	14	1	1	8
1.6964	60	2	3	1	1.4180	3	3	1		1.2547	49	3	0	5	1.1346	19	1	3	7
1.6964	3	1	2		1.4131	44	2	4	1	1.2510	38	4	2	2	1.1331	44	1	5	4
1.6893	49	0	4	0	1.4068	30	1	3	5	1.2495	38	0	4	5	1.1331	4	1	5	
1.6620	15	0	4	1	1.4068	0	2	6		1.2468	43	3	3	4	1.1305	28	1	4	6
1.6586	14	2	3	2	1.3967	53	2	0	6	1.2468	2	4	4		1.1262	25	0	6	0
1.6550	8	2	1	4	1.3910	34	3	3	1	1.2417	27	3	4	0	1.1262				
1.6344	178	3	0	3	1.3910	2	4	2		1.2396	22	3	4	1					
1.6272	97	0	2	5	1.3872	27	1	2	6	1.2396	2	3	5						
1.6207	43	2	2	4	1.3829	8	3	3	2	1.2385	22	0	5	3					
1.6147	52	0	3	4	1.3738	90	4	0	0	1.2258	6	4	0	4					
1.6147	1	4	0		1.3678	29	2	1	6	1.2241	6	1	3	6					
1.6101	119	3	1	2	1.3660	23	1	3	5	1.2241	1	2	7						
1.6101	3	2	0		1.3660	0	4	4		1.2221	11	3	4	1					
1.6055	150	3	2	1	1.3604	28	2	3	4	1.2168	42	2	2	6					
1.6055	2	3	2		1.3567	26	3	1	4	1.2168	42	3	4	2					
1.5972	25	1	4	1	1.3460	20	4	0	2	1.2135	27	2	1	7					
1.5909	33	1	2	5	1.3460	20	4	1	0	1.2115	21	3	1	6					
1.5875	71	3	1	3	1.3396	27	1	4	4	1.2087	17	4	2	3					
1.5875	0	4	2		1.3396	1	2	6		1.2087	2	5	1						
1.5846	69	1	4	1	1.3374	17	0	5	1	1.2061	10	4	1	4					
1.5746	141	1	3	4	1.3374	3	3	2		1.2004	7	4	1	3					
1.5558	67	2	1	5	1.3262	31	2	4	3	1.2004	7	1	5	3					
1.5558	3	2	2		1.3228	19	3	3	3	1.1970	28	2	5	1					
1.5519	71	2	3	3	1.3207	33	4	1	2	1.1858	9	1	2	7					
1.5473	56	0	0	6	1.3176	30	4	1	1	1.1835	15	3	4	2					
1.5363	5	1	4	2	1.3134	12	1	0	7	1.1835	2	5	2						
1.5278	71	1	3	4	1.3111	6	1	4	4	1.1798	55	3	3	4					
1.5237	116	3	0	3	1.3043	47	2	0	6	1.1762	31	3	2	5					
1.5237	2	2	4		1.3043	2	3	5		1.1746	27	3	4	3					
1.5141	40	1	4	2	1.3014	33	0	1	7	1.1679	21	0	5	4					
1.4861	57	3	1	3	1.2976	34	0	5	2	1.1633	28	3	3	5					

38-1429

Wavelength= 1.5405981

*

Ca ₃ Al ₂ O ₆		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Calcium Aluminum Oxide											
		8.7943	<1	1	1	1	1.9078	30	8	0	0
		6.8323	3	2	1	0	1.8932	3	8	1	0
		6.2360	3	2	1	1	1.8790	<1	8	1	1
		5.3958	2	2	2	0	1.8647	1	7	3	3
Rad.: CuKα ₁ λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		5.0890	4	2	2	1	1.8374	1	8	2	1
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. 1/lorr.:		4.6023	2	3	1	1	1.8244	2	6	5	3
Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA), ICDD Grant-in-Aid. (1987)		4.2349	6	2	3	0	1.7986	1	6	6	0
		4.0802	12	3	2	1	1.7864	<1	8	3	0
		3.8130	1	4	0	0	1.7737	<1	8	3	1
		3.7018	1	4	1	0	1.7631	<1	7	5	1
		3.5013	1	3	3	1	1.7395	1	8	3	2
Sys.: Cubic S.G.: Pa3 (205)		3.3311	2	4	2	1	1.7280	1	7	5	2
a: 15.2631(3) b: c: A: C:		3.2524	<1	3	3	2	1.6959	1	8	4	1
α: β: γ: Z: 24 mp:		3.1154	1	4	2	2	1.6753	1	9	1	1
Ref: Wong-Ng, W et al., Powder Diffraction, 2, 195 (1987)		3.0524	2	4	3	0	1.6554	<1	2	9	0
		2.9938	1	4	3	1	1.6457	2	9	2	1
		2.9379	<1	5	1	1	1.6270	1	6	6	4
		2.8342	5	2	5	0	1.6177	1	8	5	0
Dx: 3.028 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 121(.0065, 38)		2.7870	8	5	2	1	1.6086	<1	8	5	1
		2.6987	100	4	4	0	1.5999	<1	9	3	1
Color: Colorless		2.5787	2	5	3	1	1.5826	<1	8	5	2
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 25 C. CAS #: 12042-78-3. The sample was made by heating a 3:1 molar mixture of Ca C O ₃ and γ-Al ₂ O ₃ at 700 C for 5 hours and at 1300 C for 4 days with several intermediate grindings. Accurate methods were employed to resolve inconsistencies between previously reported patterns. There are monoclinic and orthorhombic forms of Ca ₃ Al ₂ O ₆ stabilized by small percentages of Na ₂ O (3). The structure of Ca ₃ Al ₂ O ₆ was studied by Ordway (1). It is isostructural with Sr ₃ Al ₂ O ₆ . Also called: tricalcium aluminate. Silicon, fluorophlogopite used as an internal stands. PSC: cP264. To replace 8-5 (2) and 32-149 (3). Reference to other earlier patterns will be found in reference 2. Unit cell reference: Wong-Ng, W et al., Powder Diffraction, 2, 195 (1987). Powder Pattern reference: 2, Swanson, H., Gilfrich, N., Ugrinic, G., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 5, 10 (1955). Structural reference: 1, Ordway, F., Symp. Chem. Cement, London, 1952, Cem. Conc. Assoc. 1954. Mwt: 270.20. Volume[CD]: 3555.73.		2.5101	<1	6	1	0	1.5743	1	9	3	2
		2.4758	1	6	1	1	1.5577	24	8	4	4
		2.4134	5	6	2	0	1.5189	1	10	1	0
		2.3842	4	4	5	0	1.4965	1	10	2	0
		2.3552	1	5	4	1	1.4895	1	10	2	1
		2.3282	<1	5	3	3	1.4755	1	9	5	1
		2.2751	3	6	3	0	1.4619	1	10	3	0
		2.2505	<1	6	3	1	1.4551	1	10	3	1
		2.2032	10	4	4	4	1.4357	1	8	7	0
		2.1804	2	6	3	2	1.4109	1	6	9	0
		2.1372	1	7	1	1	1.4049	<1	9	6	1
		2.0966	2	2	7	0	1.3875	1	9	6	2
		2.0768	1	7	2	1	1.3759	<1	11	1	1
		2.0395	5	6	4	2	1.3651	1	2	11	0
		2.0210	<1	7	2	2	1.3597	1	11	2	1
		1.9863	2	7	3	1	1.3489	9	8	8	0
		1.9540	3	6	5	0	1.3335	<1	11	3	1
		1.9384	1	7	3	2	1.3185	1	11	3	2

d(A)	Int	h	k	l
1.2947	1	11	3	3
1.2854	<1	11	4	2
1.2677	1	12	1	0
1.2504	<1	12	2	1
1.2460	<1	10	7	1
1.2380	1	12	2	2
1.2342	1	12	3	0
1.2181	<1	8	11	0
1.2142	<1	11	6	1
1.2066	7	12	4	0



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

01-15621		wavelength= 0.709				
Ca₃(AlO₃)₂		d(A)	Int	h	k	l
Calcium Aluminum Oxide		4.85	7	3	1	0
		4.14	2	3	2	1
		3.76	10	4	0	0
		3.12	2	4	2	2
Rad.: MoKα λ: 0.709 Filter: d-sp:		3.04	15	4	3	0
Cut off: Int.: I/lor.:		2.99	6	5	1	0
Ref: Brady, Davey, J. Chem. Phys., 9, 663 (1941)		2.70	100	4	4	0
		2.40	4	6	2	0
		2.30	6	6	2	2
		2.19	5	4	4	4
		1.93	6	7	3	2
Sys.: Cubic S.G.: Fm$\bar{3}$m (221)		1.91	37	8	0	0
a: 15.235 b: c: A: C:		1.66	6	8	4	2
α: β: γ: Z: mp: 1535		1.56	24	8	4	4
Ref: Brady, Davey, J. Chem. Phys., 9, 663 (1941)		1.52	3	8	6	0
		1.38	5	10	5	0
		1.35	20	8	8	0
		1.21	3	11	6	1
Dx: Dm: 3.000 SS/FOM: F₂₂ = 2(0.058 .188)		1.10	10	8	8	8
		1.07	2	13	5	3
Ref: Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council Bull. 107		1.05	4	11	9	3
		1.02	6	12	6	4
Color: Colorless						
Specimen was very pure and had the correct density and index of refraction. PSC: cP?. Similar to 3-807. Optical data reference: Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council Bull. 107. Unit cell reference: Brady, Davey, J. Chem. Phys., 9, 663 (1941). Structural reference: Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council Bull. 107. Mwt: 270.20. Volume[CD]: 3536.12.						

© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

10-00439		wavelength= 1.54060				
CaO		d(A)	Int	h	k	l
Calcium Oxide		2.7741	415	1	1	1
		2.4025	999*	2	0	0
		1.6968	497	2	2	0
Lime		1.4487	125	3	1	1
Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		1.3870	128	2	2	2
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 4.52		1.2012	48	4	0	0
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++		1.1023	40	3	3	1
Ref: Natta, G., Passerini, L., Gazz. Chim. Ital., 59, 129 (1929)						
Sys.: Cubic S.G.: Fm$\bar{3}$m (225)						
a: 4.805(5) b: c: A: C:						
α: β: γ: Z: 4 mp:						
Ref: Ibid.						
Dx: 3.358 Dm: 3.380 ICSD #: 061550						
Peak height intensity. Cl Na type. PSC: cF8. See PDF 43-1001.						
No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Natta, G., Passerini, L., Gazz. Chim. Ital., 59, 129 (1929). Mwt: 56.08. Volume[CD]: 110.94.						

© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

70-1499

Wavelength= 1.54060

C

Ca₂Fe_{1.28}Al_{0.72}O₅

Calcium Iron Aluminum Oxide

		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter:		7.29	227	0	2	0	1.7585	2	3	0	1
d-sp: Calculated		5.2138	23	1	1	0	1.7379	45	3	3	0
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 3.64		3.8717	25	1	0	1	1.7097	20	2	4	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		3.6656	81	1	3	0	1.7097	3	2	1	
Ref: Colville, A.A., Geller, S., Acta Crystallogr., Sec. B. 28, 3196 (1972)		3.6450	33	0	4	0	1.7056	20	1	0	3
Sys.: Orthorhombic S.G.: Ibm2 (46)		3.4194	17	1	2	1	1.6608	15	1	2	3
a: 5.583(2) b: 14.58(5) c: 5.374(5) A: 0.3829 C: 0.3686		2.7915	230	2	0	0	1.6489	4	1	8	1
α: β: γ: Z: 4 mp:		2.6870	116	0	0	2	1.5942	16	2	7	1
Ref: Ibid.		2.6539	999*	1	4	1	1.5838	107	3	4	1
Dx: 3.812 Dm: ICSD #: 002842		2.6069	7	2	2	0	1.5789	59	1	7	2
Peak height intensity, R-factor: 0.032, PSC: o136.		2.5846	67	1	5	0	1.5687	16	3	5	0
Structural reference: Colville, A.A., Geller, S., Acta Crystallogr., Sec. B. 28, 3196 (1972). Mwt: 251.07.		2.5211	3	0	2	2	1.5558	5	1	9	0
Volume[CD]: 437.44.		2.4422	86	2	1	1	1.5449	114	1	4	3
		2.3884	7	1	1	2	1.5260	36	2	8	0
		2.2162	24	2	4	0	1.5215	23	3	1	2
		2.1671	19	1	3	2	1.5141	3	2	6	2
		2.1628	12	0	4	2	1.5082	26	0	8	2
		2.0582	96	1	6	1	1.4996	11	2	1	3
		1.9358	165	2	0	2	1.4593	13	3	3	2
		1.8879	2	2	5	1	1.4593	0	10	0	0
		1.8710	73	2	2	2	1.4399	6	2	3	3
		1.8460	1	3	1	0	1.4246	21	3	6	1
		1.8328	8	2	6	0	1.3960	28	1	6	3
		1.8225	102	0	8	0	1.3960	4	0	0	0
		1.8023	30	0	6	2	1.3877	1	3	7	0

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
1.3708	21	4	2	0	1.0932	1	5	0	1
1.3644	8	1	10	1					
1.3558	7	2	9	1					
1.3558		3	5	2					
1.3451	22	4	1	1					
1.3435	28	0	0	4					
1.3392	18	2	5	3					
1.3269	46	2	8	2					
1.3212	12	0	2	4					
1.3010	1	4	3	1					
1.3010		1	1	4					
1.2923	5	2	10	0					
1.2896	3	1	11	0					
1.2815	9	0	10	2					
1.2708	3	3	2	3					
1.2654	1	3	8	1					
1.2606	1	1	3	4					
1.2606		0	4	4					
1.2453	5	1	8	3					
1.2386	7	4	0	2					
1.2330	1	3	7	2					
1.2257	2	4	5	1					
1.2212	13	2	7	3					
1.2212	13	4	2	2					
1.2165	24	3	4	3					
1.2105	18	2	0	4					
1.2105		4	6	0					
1.1942	2	2	2	4					
1.1920	2	1	5	4					
1.1757	3	0	6	4					
1.1727	4	4	4	2					
1.1686	2	2	11	1					
1.1646	22	2	10	2					
1.1626	13	1	11	2					
1.1592	18	1	12	1					
1.1488	3	2	4	4					
1.1398	11	3	6	3					
1.1334	12	4	7	1					
1.1224	1	3	10	1					
1.1122	8	3	9	2					
1.1082	14	1	10	3					
1.1082		4	8	0					
1.0995	2	1	13	0					
1.0978	4	4	1	3					



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

05-0586

Wavelength= 1.5405

*

CaCO ₃					d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	
Calcium Carbonate					3.86	12	0	1	2	.9767	3	1	2	14	
					3.035	100	1	0	4	.9655	2	3	2	4	
					2.845	3	0	0	6	.9636	4	0	4	8	
Calcite, syn					2.495	14	1	1	0	.9562	<1	0	2	16	
Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:					2.285	18	1	1	3	.9429	2	4	1	0	
Cut off: Int.: Diffract. I/Cor.: 2.00					2.095	18	2	0	2	.9376	2	2	2	12	
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 51 (1953)					1.927	5	0	2	4						
					1.913	17	0	1	8						
					1.875	17	1	1	6						
					1.626	4	2	1	1						
					1.604	8	1	2	2						
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)					1.587	2	1	0	10						
a: 4.989 b: c: 17.062 A: C: 3.4199					1.525	5	2	1	4						
					1.518	4	2	0	8						
α: β: γ: Z: 6 mp:					1.510	3	1	1	9						
Ref: Ibid.					1.473	2	1	2	5						
					1.440	5	3	0	0						
					1.422	3	0	0	12						
Dx: 2.711 Dm: 2.710 SS/FOM: F ₃₀ = 57(.0159 . 33)					1.356	1	2	1	7						
					1.339	2	0	2	10						
α ₁ : 1.487 η _{0β} : 1.659 ε _γ : Sign: - 2V:					1.297	2	1	2	8						
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142					1.284	1	3	0	6						
					1.247	1	2	2	0						
					1.235	2	1	1	12						
					1.186	<1	3	1	2						
Color: Colorless					1.179	3	2	1	10						
Pattern taken at 26 C. Sample from Mallinckrodt Chemical Works.					1.172	<1	0	1	14						
CAS #: 13397-26-7. Spectroscopic analysis: <0.1% Sr; <0.01% Ba;					1.153	3	1	3	4						
<0.001% Al, B, Cs, Cu, K, Mg, Na, Si, Sn; <0.0001% Ag, Cr, Fe, Li, Mn.					1.142	1	2	2	6						
Other form: aragonite. Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, G.,					1.124	<1	1	2	11						
North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD					1.061	1	2	0	14						
Grant-in-Aid (1992). Agrees well with experimental and calculated					1.047	3	4	0	4						
patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were					1.044	4	3	1	8						
observed. Calcite SuperGroup, calcite Group. PSC: hR10.					1.035	2	1	0	16						
See ICSD 16710, 20179, 28827, 18164, 18165 and 18166 (PDF					1.023	<1	2	1	13						
72-1214 and 72-1937); ICSD 73446 (PDF 81-2027); ICSD 79673 (PDF					1.011	2	3	0	12						
83-577); ICSD 79674 (PDF 83-578). Optical data reference:					.9895	<1	3	2	1						
Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142. Structural					.9846	1	2	3	2						
reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142.					.9782	1	[1	3	10]					
Mwt: 100.09. Volume[CD]: 367.76.															



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

02-0059

Wavelength= 0.709

Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ A ₂₆ H ₂ O		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Aluminum Calcium Sulfate Hydroxide Hydrate											
Ettringite											
Rad.: MoKa	λ: 0.709	Filter:	d-sp:								
Cut off:	Int.:		I/I _{cor.} :								
Ref: ICI Imperial Chemical Industries											
Sys.: S.G.:											
a:	b:	c:	A:	C:							
α:	β:	γ:	Z:	mp:							
Ref:											
Dx: Dm: SS/FOM: F =											
εα: η _{0β} : 1.49 εγ: Sign: - 2V:											
Ref: Elements of Optical Mineralogy											
Color: White											
Reference reports hexagonal. Delete NBS card Set 9. Deleted by											
31-251, 41-1451. Optical data reference: Elements of											
Optical Mineralogy. Structural reference: Elements of											
Optical Mineralogy. Mwt: 1255.10.											



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

74-1905

Wavelength= 1.54060

C

Ca(SO4)(H2O)2

Calcium Sulfate Hydrate

Gypsum

Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/|cor.: 1.90

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Atoji, M., Rundle, R.E., J. Chem. Phys., 29, 1306 (1958)

Sys.: Monoclinic

S.G.: I2/c

a: 5.68(8) b: 15.18(9) c: 6.52(8) A: 0.3742 C: 0.4295

α: β: 118.38(33) γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.312 Dm: 2.310 ICSD #: 027876

Peak height intensity. Specimen from Utah, USA. C.D. Cell:

a=6.290, b=15.180, c=5.680, β=114.22, a/b=0.4144.

c/b=0.3742, S.G.=C2/c(15). PSC: mC48. See PDF 6-46, 21-813.

21-816 and 33-311. No R value given. At least one TF missing.

Calc. density unusual but tolerable. Structural reference:

Atoji, M., Rundle, R.E., J. Chem. Phys., 29, 1306 (1958).

Mwt: 172.17. Volume[CD]: 494.61.

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
1.6433	20	1	6	3	1.3256		1	6	3	1.1574	8	0	12	2
1.6198	67	2	0	4	1.3238	22	2	6	2	1.1538	5	4	7	1
1.6198	67	1	8	1	1.3210	12	3	7	0	1.1527	16	4	6	4
1.5982	4	3	5	2	1.3096	3	2	10	2	1.1527	1	1	11	2
1.5982		1	9	0	1.3060	2	2	9	3	1.1440	5	0	8	4
1.5822	20	0	8	2	1.2990	2	2	1	5	1.1440	5	0	1	5
1.5822		3	3	0	1.2949	2	4	0	4	1.1400	23	3	10	3
1.5716	6	3	4	3	1.2843	2	1	7	4	1.1366	18	2	12	2
1.5534	5	2	0	2	1.2770	25	3	8	3	1.1366	18	4	8	2
1.5306	11	2	8	2	1.2770		4	2	4	1.1330	8	3	6	5
1.5242	3	1	2	3	1.2696	3	1	11	2	1.1308	2	2	11	1
1.5202	11	1	3	4	1.2650	6	0	12	0	1.1286	7	2	12	0
1.5180	6	0	10	0	1.2650	6	0	9	3	1.1255	4	3	5	2
1.5111	5	2	8	0	1.2625	3	2	3	5	1.1219	3	5	2	3
1.5065	5	1	7	2	1.2554	1	3	9	2	1.1219	5	1	2	
1.4948	9	2	7	3	1.2493	14	3	2	5	1.1202	7	4	6	0
1.4948	9	3	6	1	1.2493		4	0	0	1.1173	4	3	9	4
1.4898	6	2	4	4	1.2476	12	0	6	4	1.1173	2	2	7	5
1.4857	8	3	1	4	1.2437	6	3	6	1	1.1076	2	2	10	4
1.4593	10	3	5	0	1.2422	9	1	10	3	1.0985	3	5	1	4
1.4593		2	7	1	1.2390	23	1	2	5	1.0985	1	1	13	2
1.4567	9	1	10	1	1.2373	9	4	6	2	1.0917	1	1	12	3
1.4498	2	2	9	1	1.2327	15	4	2	0					
1.4396	27	1	4	3	1.2327		2	8	4					
1.4341	20	0	7	3	1.2288	9	3	7	4					
1.4341		0	0	4	1.2288		1	12	1					
1.4259	12	3	6	3	1.2255	3	4	4	4					
1.4259		1	8	3	1.2201	1	2	3	3					
1.4185	21	4	0	2	1.2080	1	3	1	2					
1.4091	2	0	2	4	1.2031	20	1	8	3					
1.4035	16	3	2	1	1.2020	23	2	8	2					
1.3944	4	4	2	2	1.2020		3	4	5					
1.3859	5	4	1	3	1.1969	4	1	3	4					
1.3639	35	2	6	4	1.1923	6	1	4	5					
1.3639		1	10	1	1.1866	2	4	4	0					
1.3573	3	4	1	1	1.1785	5	3	3	2					
1.3415	12	0	10	2	1.1742	5	3	10	1					
1.3415	12	0	4	4	1.1713	3	1	12	1					
1.3366	12	3	4	1	1.1713		4	7	3					
1.3302	6	1	11	0	1.1612	1	2	5	3					
1.3256	15	3	8	1	1.1612		4	1	5					

04-0733		Wavelength= 1.54056									
Ca(OH) ₂		d(A)					i				
Calcium Hydroxide		4.90	74	0	0	1	.8495	6	2	1	4
		3.112	23	1	0	0	.8140	5	3	1	2
		2.628	100	1	0	1					
Portlandite, syn		2.447	3	0	0	2					
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:		1.927	42	1	0	2					
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: 1.40		1.796	36	1	1	0					
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 58 (1953)		1.687	21	1	1	1					
		1.634	1	0	0	3					
		1.557	3	2	0	0					
		1.484	13	2	0	1					
		1.449	13	1	1	2					
Sys.: Hexagonal S.G.: P3m1 (164)		1.314	8	2	0	2					
a: 3.593	b:	c: 4.909	A:	C: 1.3663							
α:	β:	γ:	Z: 1	mp:							
Ref: Ibid.		1.228	1	0	0	4					
		1.211	1	1	1	3					
		1.176	3	2	1	0					
		1.143	11	2	1	1					
		1.127	2	2	0	3					
		1.059	12	2	1	2					
Dx: 2.242	Dm:	1.036	5	3	0	0					
		1.014	7	3	0	1					
		.9551	4	2	1	3					
		.9369	1	1	0	5					
Pattern taken at 27 C. NBS analysis shows about 0.21% MgO, 0.1% Ba and no other impurities over 0.04%. Levi, Giorn. Chim. Ind. Applicata, 6 333-7 (1924). Structure C6, Cd 12 type. Brucite Group, hydroxide Subgroup. PSC: hP5. Mwt: 74.09. Volume[CD]: 54.88.		.8979	1	2	2	0					
		.8838	2	2	2	1					
		.876	1	3	0	3					
		.8623	2	3	1	0					

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

29-0374		Wavelength= 1.54056									
Ca ₂ Si _{0.4} A ₃ H ₂ O		d(A)					i				
Calcium Silicate Hydrate		9.60	85	1	0	0	1.02	1	8	2	4
		8.00	20	1	0	2					
		4.80	12	1	0	3					
		3.58	10	0	1	1					
		3.40	12	1	1	0					
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Mono d-sp: Guinier		3.35	25	1	1	2					
Cut off: Int.: Film I/lor.:		3.29	40	3	0	1					
Ref: Taylor, H., University of Aberdeen, Old Aberdeen, Scotland, ICDD Grant-in-Aid		3.12	100	1	1	2					
		3.07	95	3	0	4					
		2.94	90	2	1	1					
		2.83	95	2	1	3					
Sys.: Monoclinic S.G.:		2.43	20	0	1	6					
a: 9.93	b: 3.64	c: 20.36	A: 2.7280	C: 5.5934							
α:	β: 106.1	γ:	Z: [4]	mp:							
Ref: Gard, J., Taylor, Cem. Concr. Res., 6, 667 (1976)		2.24	5	4	0	6					
		2.16	10b	2	1	5					
		2.09	12b	1	1	8					
		2.03	25	0	1	8					
		1.83	75	5	0	7					
		1.74	1	5	1	2					
		1.71	2	2	2	1					
Dx: 2.126	Dm:	1.63	5	5	1	7					
		1.56	20	2	0	13					
		1.41	2b	7	0	3					
Made by reaction of Ca ₃ Si _{0.5} or β-Ca ₂ Si _{0.4} with H ₂ O at room temperature. Composition somewhat variable, depending on humidity. Semi-crystalline phase giving weak diffuse patterns. Phase called C-S-H (II). C.D. Cell: a=20.025, b=3.640, c=9.930.		1.33	3	5	2	4					
β=102.35, a/b=5.5014, c/b=2.7280, S.G.=. See original PDF card for Graphical diffractometer trace. Unit cell reference: Gard, J., Taylor, Cem. Concr. Res., 6, 667 (1976). Mwt: 226.29. Volume[CD]: 707.05.		1.31	3	5	2	0					
		1.24	2	1	1	14					
		1.21	5	6	1	13					
		1.17	5	8	1	4					
		1.10	1b	5	2	13					
		1.04	2	8	1	4					

ICDD © 2001 JCPDS International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

41-1451

Wavelength= 1.5406

Ca6Al2(SO4)3(OH)12A26H2O

Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate

Ettringite, syn

Rad.: CuK α λ : 1.5406 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.

Cut off: Int.: Diffract. l/lor.: 1/lor.:

Ref: Xi, Y., China Building Materials Academy, Beijing, China, Private Communication, (1989)

Sys.: Hexagonal

S.G.: P31c (159)

a: 11.224 b: c: 21.408 A: C: 1.9073

 α : β : γ : Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 1.785 Dm: 1.770 SS/FOM: F₃₀ = 226(.0025 . 53) ω : 1.464 η ω β : 1.458 ω γ : Sign: - 2V:

Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 589 (1951)

Color: Colorless

Pattern taken at 15 C. CAS #: 12252-15-2. Sample synthesized from CaO + Al₂(SO₄)₃ in solution at 18 C. Preferred orientation enhances hk0 reflections. Ettringite SuperGroup, 2H Group. PSC: hP250. To replace 2-59, 9-414, 13-350, 31-251 and 37-1476. See ICSD 16045 (PDF 72-646). Optical data reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 589 (1951). Structural reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 589 (1951). Mwt: 1255.10. Volume[CD]: 2335.62.

d(A) Int h k l

1.427	<1	5	2	6
1.412	<1	1	0	15
1.412		2	1	14
1.388	1	5	3	0
1.357	1	4	4	4
1.339	1	6	0	9
1.314	<1	5	0	12
1.307	2	6	2	4
1.290	1	2	0	16
1.279	2	4	2	12
1.279		7	1	2
1.261	<1	3	2	14
1.252	2	7	1	4
1.225	2	5	4	3
1.225		6	3	0
1.218	<1	6	1	10
1.194	1	6	3	4
1.175	<1	4	2	14
1.175		5	4	6
1.158	<1	6	3	6
1.132	1	7	1	9
1.127	1	4	2	15
1.103	2	7	1	10
1.103		4	4	12
1.101	1	6	4	3
1.084	1	8	1	6
1.034	<1	5	5	8
1.034		4	4	14
1.029	<1	8	2	5
1.029		7	3	7

Ca6Al2(SO4)3(OH)12A26H2O**Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate****Ettringite, syn**Rad.: CuK α λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.

Cut off: 17.7 Int.: Diffract. 1/lor.:

Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 337 (1986)

Sys.: Hexagonal

S.G.: P6₃/mmc (194)

a: 11.2250(11) b: c: 21.467(4) A: C: 1.9124

 α : β : γ : Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 1.779 Dm: SS/FOM: F₃₀ = 46(.0106 . 61)

Color: Colorless

Peak height intensity. The mean temperature of the data collection was 24.2 C. CAS #: 12252-15-2. The compound was made at NBS by L.J. Struble by dissolving 13.63 g Al₂(SO₄)₃ in 40 ml H₂O and 13.4 g CaO in 890 ml of an aqueous 10% sugar solution. The two solutions were mixed and stirred for several hours and filtered. References to other earlier patterns will be found in Swanson et al. (3). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.04$. The structure was determined by Moore and Taylor (1,2). Ettringite SuperGroup, 2H Group.

* Reflections 5.758 (l=22) and 3.617 (l=17) are not recorded on other patterns.

Silver, fluorophlogopite used as an internal stands. PSC: hP250. To replace 9-414. Swanson et al. (3). PDF 31-251. Murdoch (4).

Deleted by 41-1451; lower FN; Bayliss 6/90. Powder Pattern

reference: (3) Swanson, H.E et al., Natl. Bur. Stand.

(U.S.). Circ. 539, B, 3 (1959). Structural reference: (1)

Moore, A.E., Taylor, H.F.W., Nature (London), 218, 1085

(1968). Mwt: 1255.10. Volume[CD]: 2342.47.

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
10.7047	12	0	0	2	1.9389	15	2	2	8
9.7208	92	1	0	0	1.9016	5	4	1	5
8.8753	6	1	0	1	1.8704	3	3	3	0
5.7583	22	1	0	3	1.8530	13	2	1	10
5.6139	85	1	1	0	1.8427	10	3	3	2
4.9812	30	1	1	2	1.8276	6	5	0	4
4.8672	13	2	0	0	1.8104	7	4	2	2
4.7034	62	1	0	4	1.8051	6	3	2	7
4.0247	12	2	0	3	1.8019	4	4	0	8
3.8805	100	1	1	4	1.7888	5	0	0	12
3.6767	12	2	1	0	1.7662	7	3	3	4
3.6173	17	2	1	1	1.7604	10	1	0	12
3.6038	24	2	0	4	1.7447	2	4	1	7
3.4770	47	2	1	2	1.7232	3	5	1	2
3.2684	17	2	1	3	1.7048	9	2	2	10
3.2409	27	3	0	0	1.6794	11	3	1	10
3.0179	15	1	1	6	1.6637	13	4	1	8
2.8070	21	2	2	0	1.6605	18	5	1	4
2.7740	65	3	0	4	1.6203	10	6	0	0
2.6972	16	3	1	0	1.5979	2	4	3	0
2.6834	19	0	0	8	1.5808	7	3	1	11
2.6147	29	3	1	2	1.5744	12	5	0	8
2.5634	86	2	1	6	1.5669	3	3	0	12
2.5230	6	3	1	3	1.5156	3	6	0	5
2.4866	6	2	2	4	1.5082	9	2	2	12
2.4198	8	1	1	8					
2.4093	15	3	1	4					
2.3501	8	2	0	8					
2.2299	26	3	2	0					
2.2077	69	2	2	6					
2.1827	13	3	2	2					
2.1524	38	3	1	6					
2.1465	14	0	0	10					
2.1221	10	4	1	0					
2.0813	7	4	1	2					
2.0592	10	3	2	4					
2.0090	5	4	0	6					
1.9732	6	4	1	4					
1.9435	14	5	0	0					

