

Thiago Melanda Mendes

**EFEITO DA NANOSSÍLICA EM MATRIZES CIMENTÍCIAS DE  
ULTRA ALTA RESISTÊNCIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Wellington Longuini Repette

Florianópolis

2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Mendes, Thiago Melanda

Efeito da nanossilica em matrizes cimentícias de ultra alta resistência / Thiago Melanda Mendes ; orientador, Wellington Longuini Repette - Florianópolis, SC, 2016. 113 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Inclui referências

1. Engenharia Civil. 2. nanossilica. 3. matrizes cimentícias. 4. ultra-alta resistência. I. Repette, Wellington Longuini. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

**THIAGO MELANDA MENDES**

**“EFEITO DA NANOSSÍLICA EM MATRIZES CIMENTÍCIAS  
DE ULTRA ALTA RESISTÊNCIA”**

Esta Tese foi julgada adequado para a obtenção do Título de DOUTOR em Engenharia Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC da Universidade Federal de Santa Catarina .

Florianópolis, 12 de Agosto de 2016

---

Prof. Dr. Glicério Trichês (coordenador PPGEC)

Comissão Examinadora:

---

Prof. Wellington Longuini Repette, Dr. – Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Antônio Domingues de Figueiredo, Dr.  
Universidade de São Paulo (Videoconferência)

---

Prof. Fernando Pelisser, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Janaíde Cavalcanti Rocha, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Romildo Dias Toledo Filho, Dr.  
Universidade Federal do Rio de Janeiro (Videoconferência)

Dedico este trabalho à  
minha família, minha esposa  
Juliana, meu filho Joaquim,  
meus pais e irmãos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, a minha esposa Juliana e ao meu filho Joaquim, pela compreensão e pelo incentivo que me motivaram nos momentos mais difíceis. Aos meus pais, e aos meus irmãos pelo apoio durante este período.

Agradeço ao Prof. Wellington pela orientação, pela sua grande paciência, e pelos conselhos que me ajudaram na realização do trabalho, e no amadurecimento pessoal durante estes anos. Agradeço aos colegas de estudo Ronaldo Pilar, Lucas Ognhero, Cézár Casagrande e Débora Carlesso pela ajuda, pelas conversas e pelos momentos descontraídos.

Agradeço as empresas: Votorantim Cimentos S.A. pela doação do clínquer, Elkem pela doação da microssílica, Akzo Nobel pela doação da nanossílica, e a Rheotherm pela realização dos ensaios de granulometria das nanossílicas.

Agradeço ao Laboratório de Nanotecnologia da UFSC pela infraestrutura disponibilizada, ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Universidade de São Paulo pela realização dos ensaios de fluorescência, difração, granulometria laser e microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço ao Laboratório de Microestrutura da Universidade de São Paulo pela realização dos ensaios de área superficial específica. Ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada e ao Laboratório de Microscopia e Microanálise da Universidade Estadual de Londrina.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UFSC pela oportunidade, e as secretárias Marínea e Priscila pela grande ajuda que prestam aos alunos e a admirável dedicação com a qual realizam seu trabalho. Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina pelo período de afastamento concedido, à Fundação Araucária pela concessão da bolsa durante este período. A FAPESC, ao CNPq e a CAPES pelos recursos disponíveis no Laboratório de Nanotecnologia Aplicada aos Materiais de Construção Civil da UFSC – NanoTech.

## RESUMO

Os concretos de ultra alta resistência são materiais com elevada eficiência estrutural, os quais permitem a execução de estruturas mais leves. Pesquisas recentes têm demonstrado que o uso de nanossílica contribui para o ganho de desempenho destes materiais cimentícios. O objetivo desta Tese é avaliar o efeito da nanossílica em matrizes cimentícias de ultra alta resistência. Foram analisadas a resistência à compressão, a resistência à tração na flexão e o módulo de elasticidade dinâmico. A cinética de reação foi analisada por meio de calorimetria isotérmica de condução, e o comportamento reológico foi avaliado por meio dos ensaios de reometria rotacional e mini slump. A distribuição do tamanho dos poros das matrizes foi determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio. Os produtos de hidratação foram identificados e quantificados por meio dos ensaios de difratometria de raios-X e termogravimetria. A microestrutura foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados demonstram que nanossílica reduz o tempo de indução, acelerando o processo de hidratação em função do teor de nanossílica. A fluidez das matrizes se reduz pela utilização da nanossílica, em decorrência do aumento da viscosidade e da tensão de escoamento das suspensões. Para teores de 0,2% de nanossílica em massa, foram obtidos ganhos na resistência à compressão. Todavia para teores em massa superiores a 0,8% de nanossílica, tem-se uma perda de desempenho das matrizes. Verificou-se o aumento na porosidade aberta das misturas. A utilização da nanossílica aumenta o consumo dos silicatos dicálcicos e tricálcicos do cimento, conforme atestaram os resultados de difratometria de raios-X. Pôde-se observar também um aumento na quantidade dos produtos de hidratação para as amostras formuladas com nanossílica: silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, assim como do hidróxido de cálcio. A aglomeração das nanopartículas de sílica foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura. Pode-se concluir que, dependendo do teor utilizado, a nanossílica contribui para o ganho de resistência, sem comprometer o comportamento reológico e a cinética de reação das matrizes cimentícias. A nucleação e pozolanicidade são os principais efeitos da nanossílica na microestrutura das matrizes cimentícias de ultra alta resistência.

Palavras-chave: nanossílica, matrizes cimentícias, ultra alta resistência, cinética de reação, reologia, microestrutura.

## ABSTRACT

Ultra high performance concretes are structural composites, which exhibit a higher structural efficiency, allowing the implementation of lighter structures. Recent researches have demonstrated that the use of nanossilica contributes to the gain on mechanical performance of these cementitious materials. This thesis evaluated the effect of nanossilica in ultra high strength matrix, for which mechanical properties were measured, such as: compression strength, flexure strength and dynamic elastic modulus. The reaction kinetics was analyzed using adiabatic calorimetry and rheological behavior of suspensions was evaluated through rotational rheometry and mini-slump tests. The pore size distribution was measured by mercury intrusion porosimetry. And the hydration products were identified and quantified by X-ray diffractometry and thermogravimetry. Scanning Electron Microscopy was employed in order to evaluate the microstructure of matrix and chemical analysis was obtained using backscattered electron probe. The results show that nano-silica changes the reaction kinetics of mixtures, reducing induction period and accelerating the hydration process according to the content of nano-silica. The rheological behavior of mixtures was also influenced by the use of nano-silica, reducing the paste spread due to the increased viscosity and yield stress of suspensions. For mixtures containing 0,2% of nano-silica, gains ranging from 12 to 16% were obtained on compression strength. However, for nano-silica content exceeding 0,8%, a reduction in mechanical performance was achieved. It was found that nano-silica increases the open porosity of the mixtures. Hydration of cementitious matrix also changes due the incorporation of nano-silica, increasing the consumption of di and tri-calcium silicates of Portland cement, measured through X-ray diffraction. As consequence, an increasing on aluminates and silicates calcium hydrates, and calcium hydroxide can be observed for mixtures formulated with nanoparticles of silica. It can be concluded that, depending on content used, nano-silica contributes to the resistance gain, without compromising rheological behavior and reaction kinetics of cementitious matrix. Nucleation and pozzolanic are the main effects of nano-silica on microstructure of ultra high strength cementitious matrix.

keywords: nano-silica, cementitious matrix, ultra high strength, reaction kinetics, rheology, microstructure.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mars Hill Bridge, Iowa, USA. Fonte: Lafarge, 2012.....	20
Figura 2 - Resistência mecânica de concretos em função da relação água/aglomerante. Aictin (2000).....	22
Figura 3 - Resistência mecânica de concretos em função da relação água/cimento. Adaptado de Sobolev (2004).....	23
Figura 4 - Resistência mecânica de concretos em função da razão microssilica/cimento. Adaptado de Park (2008).....	24
Figura 5 - Resistência mecânica de concretos em função da razão filer/cimento. Adaptado de Park (2008).....	24
Figura 6 – Representação esquemática da distância inter planar dos silicatos de cálcio hidratados. Fonte: Bannacorsi et al. (2005).....	25
Figura 7 – Efeito da nanossilica na resistência à compressão de concretos. Fonte: Qing et al. 2007 e Saloma et al. (2013).....	28
Figura 8 – Efeito da nanossilica na resistência à compressão de concretos. Fonte: Yu et al. (2014) e Amin e El-hassan (2015).....	29
Figura 9 – Efeito da nanossilica na cinética de reação. Adaptado de Rong et al. (2015) .....	32
Figura 10 – Efeito da nanossilica na hidratação das fases C <sub>3</sub> A e C <sub>4</sub> AF. Adaptado de Land e Stephan (2012).....	33
Figura 11 - Efeito da nanossilica na (a) tensão de escoamento e (b) espalhamento ( <i>flow-table</i> ) de argamassas.....	34
Figura 12 - Efeito da nanossilica no ar incorporado e na densidade aparente de concretos de ultra alta resistência. Adaptado de Sennf. et al. (2009).....	35
Figura 13 – Efeito da nanossilica no consumo de aditivo dispersante .....	36
Figura 14 – Efeito da nanossilica na porosidade aberta de concretos de ultra alta resistência.....	37
Figura 15 – Efeito da nanossilica na porosidade aberta e absorção de água de concretos de ultra alta resistência .....	38
Figura 16 – Porosimetria de concretos de ultra alta resistência. Adaptado de Korpa e Trettrin (2004).....	39

Figura 17 - Análise termogravimétrica. Adaptado de Senff et al. (2009).....	40
Figura 18 - Efeito da nanossílica na quantidade de hidróxido de cálcio. Adaptado de Said et al. (2012).....	41
Figura 19 – Efeito da nanossílica na hidratação e no conteúdo das fases $C_2S/C_3S$ e $C_3A/C_4AF$ .....	41
Figura 20 - Efeito da nanossílica nos produtos de hidratação (a) Portlandita (b) silicato de cálcio hidratado (CSH).....	42
Figura 21 - Micrografia obtidas por microscopia eletrônica de varredura (a) sem nanossílica (b) com nanossílica. Fonte: Yu et al. (2014).....	43
Figura 22 – Distribuição do tamanho das partículas .....	46
Figura 23 – Distribuição do tamanho das partículas do aditivo superplastificante à base de policarboxilato .....	47
Figura 24 - Difratoograma Padrão Si e Alumina ( $Al_2O_3$ ).....	49
Figura 25 - Difratoograma do Cimento Puro.....	50
Figura 26 – Difratoograma do Fíler de Quartzo (FQ) .....	50
Figura 27 – Difratoograma da microssílica (MS).....	51
Figura 28 – Difratoograma da nanossílica 1 ( $nS_1$ ).....	51
Figura 29 – Difratoograma da nanossílica 2 ( $nS_2$ ).....	52
Figura 30 – Difratoograma da nanossílica 3 ( $nS_3$ ).....	52
Figura 31 – Espectro de infravermelho do aditivo superplastificante a base de policarboxilato com secagem a $120^\circ C$ .....	53
Figura 32 – Representação esquemáticas dos corpos de prova (a) Resistência à compressão. (b) Microestrutura .....	59
Figura 33 – Calorimetria das matrizes M1-0nS, M6-0,8nS, M7-1,7nS e M8-3,2nS – água/finos = 0,30 .....	62
Figura 34 – Calorimetria das matrizes M3-0,1nS, M6-0,8nS, M7-1,7nS e M8-3,2nS – água/finos = 0,25 .....	63
Figura 35 – Calorimetria das matrizes M3-0,1nS, M6-0,8nS, M7-1,7nS e M8-3,2nS – água/finos = 0,25 e 0,30 .....	66

Figura 36 (a) Representação esquemática do processo de difusão (b) Efeito da distância de separação entre as partículas na taxa de reação – Adaptado de Berodier e Scrivener (2014) .....	67
Figura 37 – Reogramas das matrizes M1-0nS, M3-0,1nS, M4-0,2nS e M5-0,4nS com relação água/finos 0,25 .....	69
Figura 38 - Reogramas das misturas com relação água/finos 0,25 e teores de nanossílica entre 0 e 3,2% .....	69
Figura 39 – Efeito da distância de separação entre as partículas (IPS) na tensão de escoamento das matrizes .....	73
Figura 40 – Efeito da distância de separação entre as partículas .....	73
Figura 41 – Efeito do teor de nanossílica no espalhamento das matrizes .....	75
Figura 42 – Efeito da nanossílica no ar incorporado e na densidade aparente das matrizes .....	75
Figura 43 - Efeito da nanossílica na resistência à compressão ( $f_c$ ) ...	77
Figura 44 – Efeito da nanossílica na resistência à tração na flexão ..	78
Figura 45 – Efeito da nanossílica no módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ) .....	79
Figura 46 – Representação esquemática do endurecimento por precipitação. Adaptado de Callister (2006) .....	80
Figura 47 – Efeito da nanossílica na distribuição do tamanho dos poros – Matrizes com relação $a/f = 0,25$ .....	83
Figura 48 – Efeito da nanossílica na distribuição do tamanho dos poros – matrizes com relação $a/f = 0,30$ .....	83
Figura 49 – Efeito da nanossílica na distribuição do tamanho dos poros – matrizes com relação $a/f = 0,30$ .....	85
Figura 50 – Efeito da nanossílica nos produtos de hidratação água/finos = 0,25 .....	88
Figura 51 – Efeito da nanossílica nos produtos de hidratação água/finos 0,30 .....	91
Figura 52 – Difratoograma da matriz hidratada M1-0nS com relação água/finos 0,25 .....	94

Figura 53 – Difratoograma da matriz hidratada M6-0,8nS com relação água/finos 0,25.....	94
Figura 54 – Difratoograma da matriz hidratada M7-1,7nS com relação água/finos 0,25.....	95
Figura 55 – Difratoograma da matriz hidratada M8-3,2nS com relação água/finos 0,25.....	95
Figura 56 – Difratoograma da matriz hidratada M9-6,4nS com relação água/finos 0,25.....	96
Figura 57 – Difratoograma da matriz hidratada M1-0nS com relação água/finos 0,30.....	96
Figura 58 – Difratoograma da matriz hidratada M6-0,8nS com relação água/finos 0,30.....	97
Figura 59 – Difratoograma da matriz hidratada M7-1,7nS com relação água/finos 0,30.....	97
Figura 60 – Difratoograma da matriz hidratada M8-3,2nS com relação água/finos 0,30.....	98
Figura 61 – Difratoograma da matriz hidratada M9-6,4nS com relação água/finos 0,30.....	98
Figura 62 – Micrografias (MEV) – Matriz M2-0,05nS e relação água/finos 0,25 (a) 5000x (b) 20000x.....	100
Figura 63 - Micrografia (MEV) – matriz M2-0,05nS com relação água/finos 0,25 (a) 60000x (b) Espectro da análise química (EDS) .....	101
Figura 64 – Micrografias (MEV) – Matriz M2- 0,05nS e relação água/finos 0,30 (a) 5000x (b) 20000x.....	102
Figura 65 - Micrografia (MEV) – Matriz M2-0,05nS e relação água/finos 0,30 (a) 60000x (b) Espectro da análise química (EDS) .....	102
Figura 66 - Micrografias (MEV) – Matriz M9-6,40nS e relação água/finos 0,25 (a) 5000x (b) 20000x.....	103
Figura 67 - Micrografia (MEV) – Matriz M9-6,4nS e relação água/finos 0,25 (a) 60000x (b) Espectro da análise química (EDS) .....	104

Figura 68 - Micrografias (MEV) – Matriz M9-6,40nS e relação água/finos 0,30 (a) 5000x (b) 20000x.....	104
Figura 69 - Micrografia (MEV) – Matriz M9-6,4nS com relação água/finos 0,30 (a) 60000x (b) Espectro da análise química (EDS) .....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades de concretos de ultra alta resistência. Fontes: CRC Tech (2013), Ductal - Lafarge Young (1993) e Guerrini (2000) .....	21
Tabela 2 – Referências bibliográficas e propriedades mecânicas de concretos de alta e ultra alta resistência com nanossílica .....	26
Tabela 3 - Propriedades físicas das matérias-primas .....	45
Tabela 4– Características do aditivo a base de policarboxilato (PC) .....	47
Tabela 5 - Composição química do cimento puro (CP) .....	48
Tabela 6 - Composição porcentual em massa das matrizes .....	55
Tabela 7 – Calor acumulado, período de indução e taxa de reação das matrizes .....	64
Tabela 8 – Propriedades reológicas das suspensões .....	72
Tabela 9 – Propriedades mecânicas das matrizes .....	76
Tabela 10 – Efeito da nanossílica na porosimetria .....	84
Tabela 11 – Densidade, Absorção de água e porosidade total .....	86
Tabela 12 – Perda de massa das matrizes .....	89
Tabela 13 – Fases identificadas por difração de raios-X .....	99

**LISTA DE SÍMBOLOS**

Afm – ferroaluminatos de cálcio hidratados  
Ca(OH)<sub>2</sub> – hidróxido de cálcio  
CaCO<sub>3</sub> – carbonato de cálcio  
CP - cimento puro  
C<sub>3</sub>A – aluminato de tricálcico  
C<sub>4</sub>AF – ferroaluminato tetracálcico  
C<sub>2</sub>S – silicato dicálcico  
C<sub>3</sub>S – silicato tricálcico  
C-S-H – silicatos de cálcio hidratado  
C-A-H – aluminatos de cálcio hidratados  
d<sub>s</sub> – densidade dos sólidos  
d<sub>a</sub> – densidade aparente  
d<sub>p</sub> – diâmetro do poro;  
d<sub>50</sub> – diâmetro médio dos poros;  
DRX – difração de raios-X  
E<sub>d</sub> – módulo de elasticidade dinâmico  
e<sub>0</sub> – empacotamento  
EDS – sonda de elétrons retro espalhados  
f<sub>c</sub> – resistência à compressão  
f<sub>t</sub> – resistência à tração na flexão  
FQ – filer de quartzo  
FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier  
IPS – distância de separação entre as partículas  
MEV – microscopia eletrônica de varredura  
MIP – porosimetria de intrusão de mercúrio  
MS – microssílica  
nS<sub>1</sub> – nanossílica CEMBINDER 8 – Akzo Nobel  
nS<sub>2</sub> – nanossílica CEMBINDER 30 – Akzo Nobel  
nS<sub>3</sub> – nanossílica CEMBINDER 75 – Akzo Nobel  
P<sub>0</sub> – porosidade;  
PC – superplastificante de base policarboxilato  
SSA<sub>BET</sub> – área superficial específica (B.E.T)  
TGA – análise termogravimétrica  
VSA – área superficial volumétrica  
τ<sub>0</sub> – tensão de escoamento  
η - viscosidade

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	18
1.2	ORIGINALIDADE .....	18
1.3	OBJETIVO GERAL .....	18
1.4	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
1.5	ESTRUTURA DA TESE .....	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
2.1	CONCRETO DE ULTRA ALTA RESISTÊNCIA .....	20
2.2	MATRIZ CIMENTÍCIA DE ULTRA ALTA RESISTÊNCIA 21	
2.3	EFEITO DA NANOSSÍLICA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	26
2.4	EFEITO DA NANOSSÍLICA NO CALOR DE HIDRATAÇÃO .....	31
2.5	EFEITO DA NANOSSÍLICA NO ESTADO FRESCO .....	34
2.6	EFEITO DA NANOSSÍLICA NA MICROESTRUTURA .....	36
<b>3</b>	<b>PROGRAMA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>44</b>
3.1	MATERIAIS .....	44
3.1.1	<i>Caracterização física .....</i>	45
3.1.2	<i>Caracterização química e mineralógica .....</i>	48
3.2	MÉTODOS .....	54
3.2.1	<i>Composição e preparo das matrizes .....</i>	55
3.2.2	<i>Calorimetria .....</i>	56
3.2.3	<i>Comportamento reológico.....</i>	57
3.2.4	<i>Propriedades mecânicas .....</i>	58
3.2.5	<i>Microestrutura .....</i>	59
<b>4</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>62</b>
4.1	CALORIMETRIA .....	62
4.2	COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	68
4.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	76

4.4	MICROESTRUTURA.....	82
4.4.1	<i>Porosimetria de intrusão de mercúrio.....</i>	82
4.4.2	<i>Densidade aparente, absorção de água e porosidade .</i>	85
4.4.3	<i>Termogravimetria.....</i>	87
4.4.4	<i>Difração de raios-X.....</i>	92
4.4.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	100
5	CONCLUSÕES .....	106
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	108

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de nanossílica, em materiais à base de cimento é uma prática recente, os primeiros trabalhos foram desenvolvidos por Dirten (2000), Li et al. (2004) e Li et al. (2006). Para os concretos de ultra alta resistência, os primeiros estudos foram publicados por Korpa e Tetrin (2004) e Qing et al. (2007), totalizando pouco mais de uma dezena de referências. O uso de nanossílica, possui um efeito positivo no desempenho mecânico dos concretos de ultra alta resistência, promovendo um aumento na resistência à compressão (Yu et al. 2014), na resistência à tração na flexão (Rong, et al. 2015) e também no módulo de elasticidade (Amin e el-hassan, 2015).

Esse ganho de resistência, observado nos concretos de ultra alta resistência formulados com nanossílica, está associado a aspectos microestruturais importantes das matrizes cimentícias: o efeito de empacotamento, o efeito de nucleação, e a reação pozzolânica. Avaliando o efeito da nanossílica na porosidade, os resultados de porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP) publicados por Rong, et al. (2015), demonstram a redução na porosidade dos concretos de ultra alta resistência dosados como nanopartículas de sílica. Resultados semelhantes são apresentados por Ghafari, et al. (2014) considerando a absorção de água de misturas com nanossílica.

A reação pozzolânica da nanossílica foi observada por Rong et al. (2015) analisando o aumento nos produtos de hidratação (C-S-H), determinado por meio de análise termogravimétrica (TGA). E o consumo de hidróxido de cálcio (CH), ponderando a redução dos picos de Portlandita (CH), determinada por meio de difração de raios-X (DRX). Avaliando a microestrutura de concretos de ultra alta resistência formulados com nanossílica, Yu et al. (2014) apresentam micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), nas quais os autores relatam a ocorrência de produtos de hidratação secundária (C-S-H) decorrentes da reação pozzolânica.

A área superficial específica das nanopartículas, possui uma influência direta na cinética de reação, resultados publicados por Land e Stephan (2012) demonstram o efeito da superfície específica e do teor de nanossílica na cinética de reação de matrizes cimentícias, acelerando a reação de hidratação (Yu et al. 2014, Rong et al. 2015). A fluidez dos concretos de ultra alta resistência, também é alterada pelo emprego de nanopartículas (Yu et al. 2015). Resultado do aumento na tensão de

escoamento e na viscosidade da suspensão, como publicado por Senff et al. (2010).

## **1.1 JUSTIFICATIVA**

Os estudos sobre o uso de nanossílica em concretos de ultra alta resistência foram desenvolvidos para composições com fibras (Yu et al. 2014, Sharameshenko et al. 2012) ou agregados (Ghafari et al. 2014, Saloma et al. 2013, Bastami et al. 2014, Said et al. 2012, Rao, Silva e Brito 2015, Gesoglu et al. 2015, Rong et al. 2014, Amin e el-Hassan 2014). Os trabalhos de Qing et al. (2007) e Korpa e Tetrin (2004), tratavam somente da matriz cimentícia. Assim, verificou-se uma lacuna sobre o conhecimento do efeito da nanossílica em matrizes cimentícias de concretos de ultra alta resistência.

## **1.2 ORIGINALIDADE**

A contribuição desta tese está em proporcionar um melhor entendimento sobre o efeito da nanossílica nas propriedades no estado fresco e endurecido, assim como na microestrutura, de matrizes cimentícias de ultra alta resistência. Eliminando o efeito das fibras, dos agregados e das interfaces matriz-agregado e matriz-fibra.

## **1.3 OBJETIVO GERAL**

O objetivo desta Tese é avaliar o efeito da nanossílica em matrizes cimentícias de ultra alta resistência.

## **1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar o efeito da nanossílica na cinética de reação e no comportamento reológico de matrizes cimentícias de ultra alta resistência;
- Avaliar o efeito da nanossílica nas propriedades mecânicas e na microestrutura de matrizes cimentícias de ultra alta resistência;

## 1.5 ESTRUTURA DA TESE

Para tanto, esta Tese foi dividida em sete capítulos, conforme a descrição que segue:

Capítulo 1, no qual são apresentados o tema, a justificativa, a originalidade e os objetivos desta Tese. No Capítulo 2, têm-se a revisão da literatura referente aos concretos de ultra alta resistência, e sobre a matriz cimentícia destes concretos. Assim como, sobre os efeitos da nanossílica no desempenho mecânico, na cinética de reação, no comportamento reológico e na microestrutura de concretos de ultra alta resistência.

O Capítulo 3 trata sobre o programa experimental, no qual são descritos e caracterizados os materiais utilizados nesta pesquisa, assim como os métodos empregados para avaliar o efeito da nanossílica na cinética de reação, no comportamento reológico, no desempenho mecânico e na microestrutura das matrizes cimentícias de ultra alta resistência.

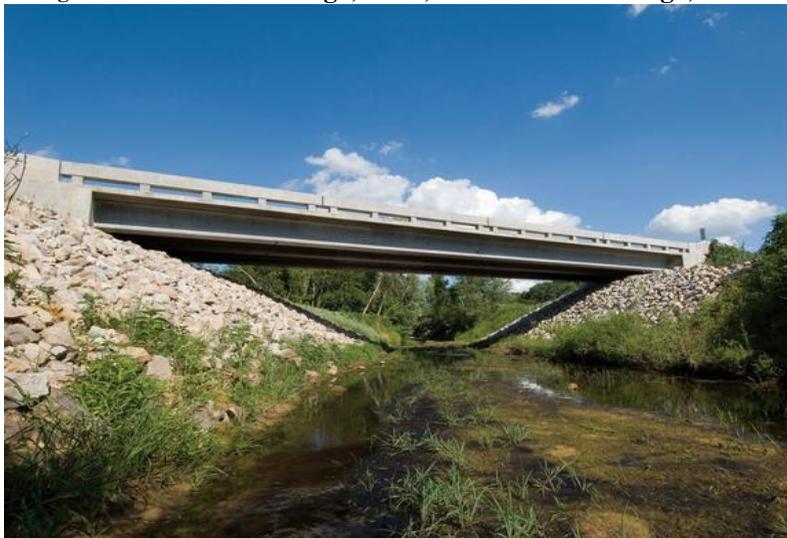
No Capítulo 4 são apresentados os resultados e a análise dos dados obtidos experimentalmente. No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas. No Capítulo 6 são feitas sugestões para trabalhos futuros. E o Capítulo 7 lista as referências bibliográficas empregadas neste trabalho.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 CONCRETO DE ULTRA ALTA RESISTÊNCIA

Segundo a norma técnica brasileira ABNT NBR 8953 (2015) os concretos estruturais podem ser divididos em dois grupos: os concretos convencionais, cuja resistência característica à compressão varia entre 20 e 50 MPa, e os concretos de alta resistência, cuja resistência característica varia de 55 a 100 MPa. Deste modo, superado o limite de 100 MPa, os concretos serão aqui descritos como concretos de ultra alta resistência. Este material vem se viabilizando técnica e economicamente, para a produção de elementos estruturais como vigas e estacas, revestimento para pisos e tubulações, mobiliário urbano e decoração. Devido a sua elevada resistência, que reduz consideravelmente o peso próprio da estrutura e, conseqüentemente, o consumo de matérias-primas e energia. Além de proporcionar uma maior durabilidade, que aumenta significativamente a vida útil das estruturas, contribuindo para obtenção de um material estrutural mais sustentável para construção civil. Na Figura 1 são apresentadas vigas de uma ponte, produzidas com concreto de ultra alta resistência.

**Figura 1 - Mars Hill Bridge, Iowa, USA. Fonte: Lafarge, 2012.**



Segundo Russel e Graybeal (2013), pesquisadores da Federal High Way Administration, uma série de termos podem ser empregados para descrever os concretos de ultra alta resistência, incluindo as seguintes descrições: *Densified Small-particle concrete* (DSP) ou concreto densificado com partículas pequenas; *Compact Reinforced Composite* (CRC) ou compósito reforçado compacto; *Reactive Powder Concrete* (RPC) ou concreto de pós reativos; *Multi-scale Cement Composite* (MSCC) ou compósito de cimento multi-escala; *Macro Defect Free* (MDF) ou concreto livre de macro-defeitos. Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades dos compósitos reforçados compactos (CRC), disponíveis no site da empresa CRC-Tech; dos concretos de pós reativos (CPR), disponíveis no site da empresa Lafarge; e os dados dos concretos sem macro defeitos (MDF) extraídos das publicações de Young (1993) e Guerrini (2000).

**Tabela 1 Propriedades de concretos de ultra alta resistência. Fontes: CRC Tech (2013), Ductal - Lafarge Young (1993) e Guerrini (2000)**

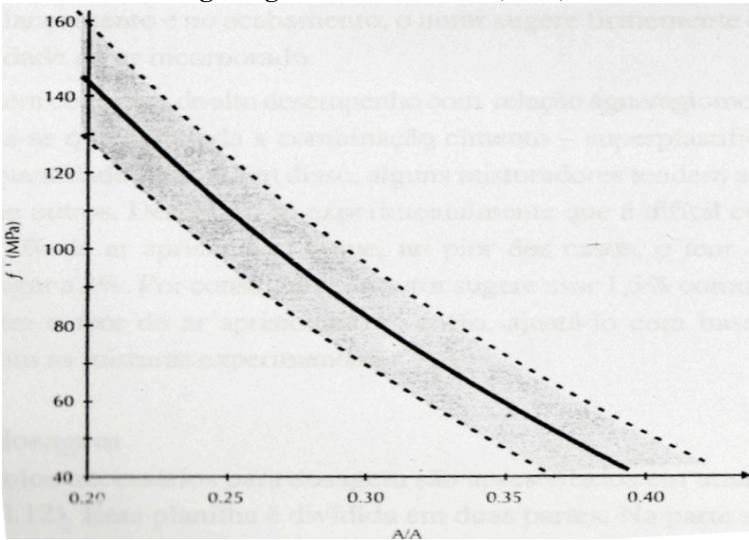
Propriedades	CRC	RPC	MDF
Resistência à compressão (MPa)	140-400	150-200	300
Resistência à tração na flexão (MPa)	30-200	20-40	58-150
Módulo de Elasticidade (GPa)	40-80	45-55	45
Densidade (ton./m <sup>3</sup> )	2,6-3,0	> 2,5	2,4

## 2.2 MATRIZ CIMENTÍCIA DE ULTRA ALTA RESISTÊNCIA

A matriz cimentícia de um concreto de ultra alta resistência pode ser definida como uma suspensão de partículas, contendo uma fase coloidal, imersas em uma solução aquosa de íons e moléculas. A matriz geralmente é composta por cimento Portland, microssilica, escória de alto forno, pozolana, fíler e aditivos. Segundo Aictin (2000), a matriz cimentícia pode ser abordada como um tipo de “cerâmica fria” para a qual a resistência guarda estreita relação com a porosidade. Segundo o método proposto por Aictin (2000) para a dosagem de concretos de alta e ultra alta resistência: “a relação água/aglomerante ( $a/a$ ) pode ser encontrada na Figura 2, para uma dada resistência à compressão aos 28 dias (medida em cilindros faceados de 100 mm x 200 mm). Devido a variações da eficiência da resistência de diferentes materiais cimentícios suplementares, a curva da Figura 2 mostra uma larga faixa de valores da

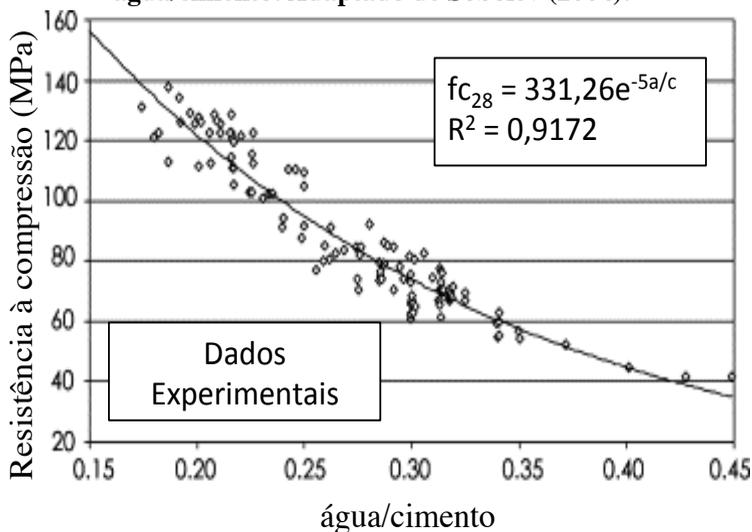
relação água/aglomerante para uma dada resistência. Se a eficiência dos diferentes materiais cimentícios suplementares não é conhecida de experiências anteriores, a curva média pode ser usada para uma estimativa inicial do traço.”

**Figura 2 - Resistência mecânica de concretos em função da relação água/aglomerante. Aictin (2000).**



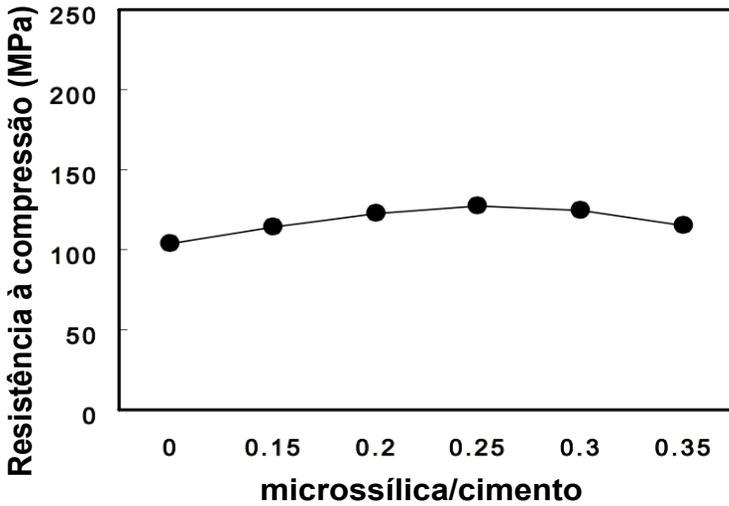
Deste modo, para a dosagem de matrizes cimentícias, cuja a resistência à compressão supere os 100 MPa, deverão ser utilizadas relações água/água/aglomerantes ( $a/a$ ) entre 0,25 e 0,30, como ilustra a Figura 2. Na Figura 3, estão ilustrados os resultados publicados por Sobolev (2004), para concretos com 10, 15 e 20% de microssílica, curados à 20°C durante 28 dias. E cuja a resistência à compressão, foi determinada em corpos de prova prismáticos de 100 mm. Analisando esta Figura, pode-se concluir que para concretos com resistência à compressão superior a 100 MPa deverão ser utilizadas relações água/cimento inferiores a 0,25.

**Figura 3 - Resistência mecânica de concretos em função da relação água/cimento. Adaptado de Sobolev (2004).**

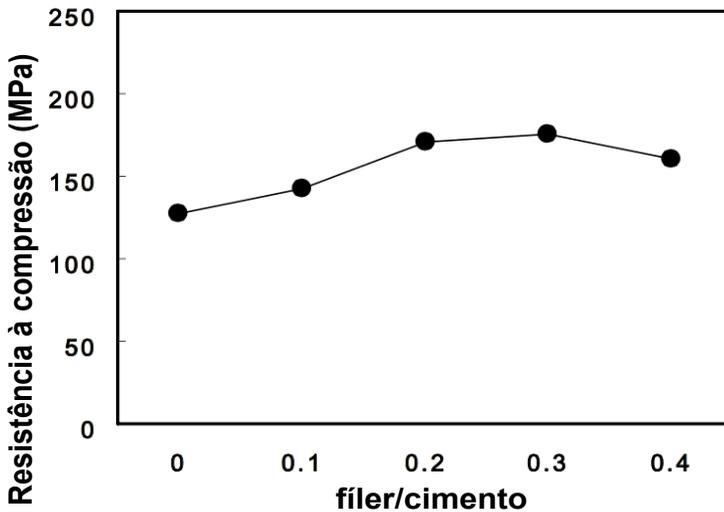


A composição da matriz, é outro aspecto importante no que diz respeito à resistência à compressão dos concretos de ultra alta resistência. Principalmente, as quantidades empregadas de material cimentício suplementar (microsílica, escória ou pozolana) e de fíler. Na Figura 4, são apresentados os resultados publicados por Park et al. (2008), para concretos com relação água/aglomerante de 0,20. E resistência à compressão superior a 100 MPa, medida em corpos de prova cúbicos de 50 mm, curados à 90°C durante 3 dias. Os autores demonstram haver um teor ótimo de microsíllica em torno de 25% da massa cimento Portland. A Figura 5, ilustra o efeito da quantidade de fíler na resistência à compressão dos concretos avaliados por Park et al. (2008). Para as mesmas relação água/aglomerante, geometria e condição de cura dos corpos de prova, os autores relatam um teor ótimo de 25% de fíler em relação à massa de cimento. Assim, conclui-se que uma matriz contendo 50% em massa de cimento, 25% de microsíllica e 25% de fíler de quartzo pode ser adotada como sendo referência. Uma vez que, não serão utilizados outros materiais cimentícios suplementares como cinza volante ou escória.

**Figura 4 - Resistência mecânica de concretos em função da razão microssilica/cimento. Adaptado de Park (2008)**



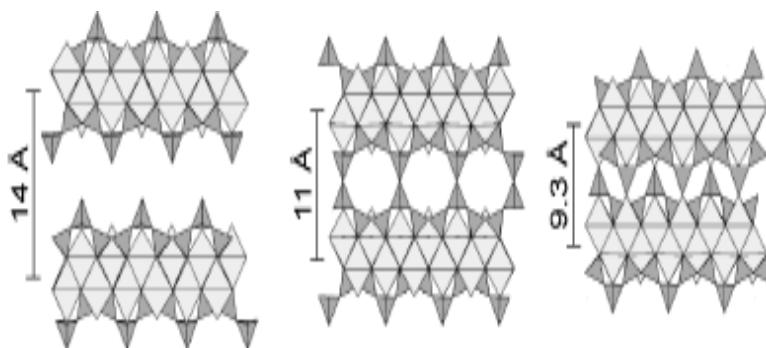
**Figura 5 - Resistência mecânica de concretos em função da razão filer/cimento. Adaptado de Park (2008)**



Por fim, outro aspecto importante no que diz respeito à resistência à compressão dos concretos, são as condições de cura as

quais estes materiais serão submetidos. De acordo com Banaccorsi et al. (2005) diferentes tipos de silicato de cálcio hidratado podem ser obtidos por meio de tratamentos térmicos, cujas diferenças se dão em relação a distância inter planar, como ilustra a Figura 6. Acima de 80°C Tobermorita 14 Å se transforma em Tobermorita 11 Å ou Jenita, e acima de 300°C a Tobermorita 11 Å se transforma em Tobermorita 9,3 Å ou Xolonita (Aictin, 2000). A Figura 6 ilustra esquematicamente esta transição entre a distância inter planar dos silicatos de cálcio hidratados.

**Figura 6 – Representação esquemática da distância inter planar dos silicatos de cálcio hidratados. Fonte: Bannacorsi et al. (2005)**



Além da temperatura, o tempo de cura e a relação Ca/Si são fatores que determinam a formação das fases Tobermorita 14 Å ou Jenita 11 Å. Hara e Inoue (1980) obtiveram estas fases, e fases com distâncias inter planares intermediárias, para suspensões de microssílica e cal aquecidas à 80°C de 10 a 100 dias, cujas relações Ca/Si variaram de 0,9 a 2,0. Avaliando os resultados, verificou-se que a fase Jenita ocorre para períodos de hidratação maiores do que 10 dias a 80°C, para composições com relação Ca/Si maior do que 1,1. Como consequência, conclui-se que fatores como a composição química (Ca/Si), a temperatura e o período de cura das matrizes, devem ser controlados ou mantidos constantes a fim de se evitar a modificação na estrutura cristalina dos silicatos de cálcio hidratados.

## 2.3 EFEITO DA NANOSSÍLICA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

A Tabela 2 apresenta as referências, os teores de nanossílica e as propriedades mecânicas de concretos de ultra alta resistência.

**Tabela 2 – Referências bibliográficas e propriedades mecânicas de concretos de alta e ultra alta resistência com nanossílica**

Referência	nS (%)	f <sub>c</sub> (MPa)	f <sub>t</sub> (MPa)	E <sub>c</sub> (GPa)
Amin e el-Hassan (2014)	0-1-2-3-4-5*	82-122	9-13	33-52
Bastami et al. (2014)	0-1,42-2,82-4,2**	82-91	7,7-8,6	n.d.
Ghafari et al. (2012)	0-5*	135-143	14-16	n.d.
Ghafari et al. (2014)	0-1-2-3-4*	120-140	n.d.	n.d.
Gesoglu et al. (2015)	0-0,5-1-2-3	125-135	8,5-10,5	41-44
Korpa Tetrim (2004)	1-7**	120-150	20-30	n.d.
Li, et al. (2015)	0-0,5-1-1,5-2**	140-146	23-32	n.d.
Qing et al. (2007)	0-1-3-5*	94-108	5,8-10,1	n.d.
Rao, Silva e de Brito (2015)	0-0,75-1,5-3**	106-94	14,2-13,7	n.d.
Rong et al. (2015)	0-1-3-5**	70-100	20	n.d.
Said et al. (2012)	0-3-6**	90-120	5-7	n.d.
Saloma et al. (2013)	0-2,5-5-7,5-10**	89-112	8,7-12,1	40-44
Shakhmenko et al. (2012)	0-1***	162-176	n.d.	n.d.
Yu et al. (2014)	0-1-2-3-4-5**	78-91	9-13	n.d.
Wu et al. (2016)	0-0,5-1-1,5-2**	120-140	20-24	n.d.

\* Em pó - \*\* Em Suspensão - \*\*\* Em pó e suspensão

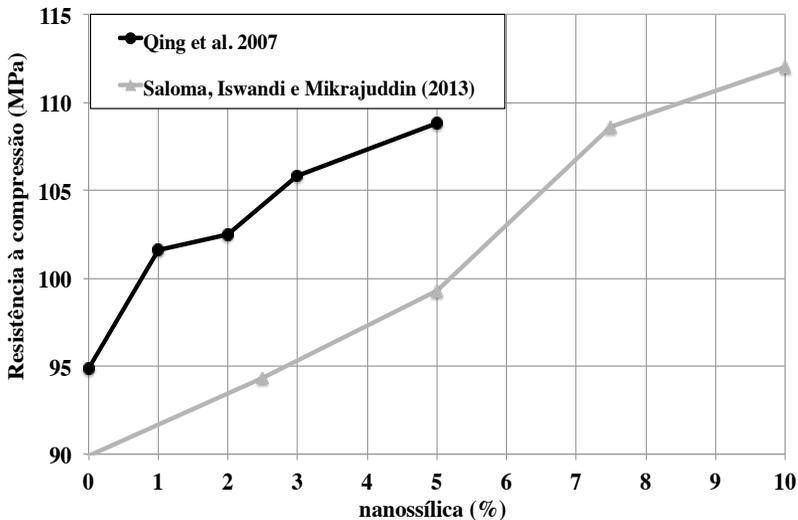
Para misturas dosadas com adição de 5% de nanossílica em relação à massa de cimento, microssílica, agregados e sem fibras. Os resultados publicados Ghafari et al. (2012), apresentam um ganho de cerca de 6% na resistência dos concretos formulados com nanossílica. Os resultados obtidos referem-se à corpos de prova cúbicos de 40 mm, curados a 20°C durante 7 e 28 dias. Para a resistência à tração na flexão, os autores indicam um aumento de 14% para as misturas formuladas com nanossílica. Para os concretos dosados com 1% de nanopartículas de sílica em relação à massa de cimento, agregados e fibras de aço. Os resultados publicados por Shakhmenko et al. (2012), apresentam ganhos de até 8,8% na resistência à compressão. Neste estudo, os autores utilizaram corpos de prova cúbicos com 100 mm, curados a 20°C durante 7 dias e a 90°C por mais 3 dias.

Para concretos sem microssílica, dosados com teores entre 2,5 e 10% de nanossílica em substituição à massa de cimento. Os resultados publicados por Saloma et al. (2013), demonstram um aumento na resistência à compressão em função do teor de nanopartículas, como ilustra a Figura 7. Os resultados apresentados são referentes a corpos de prova cilíndricos, com 150 mm de diâmetro e 300 mm de altura, curados a 20 °C durante 28 dias. Neste trabalho, os autores analisam também a influência da nanossílica na resistência à tração por compressão diametral e no módulo de elasticidade estático dos concretos. A mesma tendência, de aumento da resistência em função do teor de nanossílica, foi observada pelos autores para a tração e para o módulo de elasticidade. No trabalho, os autores não deixam claro se os valores do módulo de elasticidade são referentes à reta tangente ou à reta secante, obtidas a partir da curva tensão x deformação.

Na Figura 7 também estão representados os resultados publicados por Qing et al. 2007, para pastas sem microssílica, e teores de 0, 1, 2, 3 e 5% de nanossílica em substituição à massa de cimento. Os valores obtidos foram determinados em corpos de prova cúbicos com 25 mm, curados a 20°C durante 60 dias. Para corpos de prova prismáticos de 40x40x160 mm, que continham uma placa de vidro com 39,8x39,8x3 mm posicionada no meio do corpo de prova. Os autores determinaram a resistência à tração na flexão, que foi admitida como sendo a resistência de aderência matriz-agregado. Os resultados obtidos, apresentam a mesma tendência de aumento na resistência de aderência em função da quantidade de nanossílica, como observou-se para a resistência à compressão.

Para concretos formulados com 0, 3 e 6% de nanossílica em adição à massa de cimento, e agregados. Os resultados publicados por Said et al. (2012), apresentam uma tendência semelhante de aumento na resistência em relação a quantidade de nanossílica. Os dados deste trabalho, foram determinados em amostras com geometria cilíndrica, curados a 23°C durante 3, 7, 28, 90 e 365 dias. Neste trabalho, os autores indicam a mesma tendência de aumento na resistência a tração por compressão diametral em função da quantidade de nanossílica.

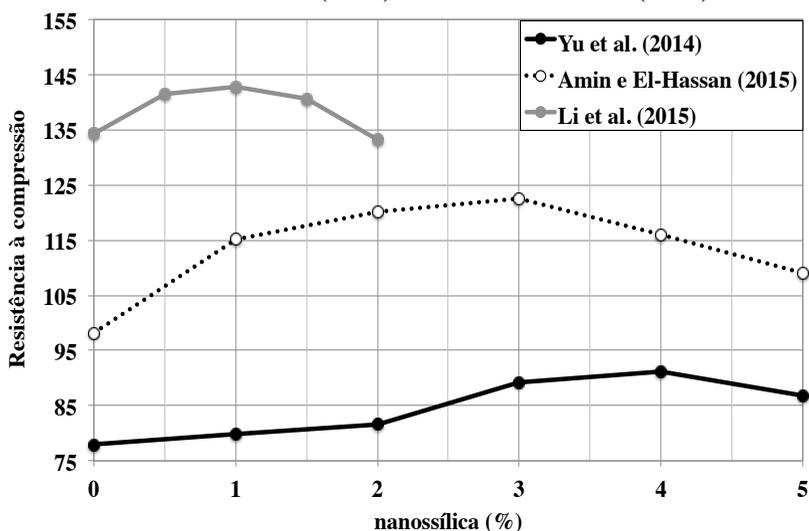
**Figura 7 – Efeito da nanossílica na resistência à compressão de concretos. Fonte: Qing et al. 2007 e Saloma et al. (2013)**



Contraopondo este ganho de resistência observados pelos autores citados. Os resultados publicados por Rao, Silva e Brito (2015), apresentam uma redução na resistência à compressão em função do teor de nanossílica. Para concretos de ultra alta resistência dosadas com teores entre 0,75 e 3% de nanossílica em adição à massa de cimento, 30% de cinza volante em substituição à massa de cimento, e agregados. Os resultados foram obtidos a partir de corpos de prova prismáticos de 40x40x160 mm, curados a 23°C durante 7, 28 e 91 dias. A resistência à compressão, foi determinada nas metades resultantes dos ensaios de tração na flexão. A resistência à tração na flexão, também apresenta a mesma tendência de redução com o aumento nos teores de nanossílica.

Na Figura 8 são apresentados os resultados publicados por Yu et al. (2014) para concretos de ultra alta resistência formuladas sem microssílica, com agregados, fibras metálicas, e com 0, 1, 2, 3, 4 e 5% de nanossílica em substituição à massa de cimento. Verifica-se um teor ótimo de 4% de nanopartículas, considerando a resistência à compressão aos 28 dias. Para resistência à tração na flexão, os autores indicam um teor ótimo entre 3 e 4%. Os dados publicados, referem-se a corpos de prova prismáticos com 40x40x160 mm, curados a 23°C e 90% de umidade. Cujas resistências à compressão, foi determinada a partir das metades resultantes dos ensaios de tração na flexão.

**Figura 8 – Efeito da nanossílica na resistência à compressão de concretos. Fonte: Yu et al. (2014) e Amin e El-hassan (2015).**



Na Figura 8, também são apresentados os resultados de resistência à compressão de concretos de ultra alta resistência, publicados por Amin e el-Hassam (2015). Para formulações com microssílica, agregados e 0, 1, 2, 3, 4 e 5% de nanossílica. Os valores foram determinados em corpos de prova cilíndricos, com diâmetro de 150 mm e altura de 300 mm, mantidos a temperatura ambiente em cura submersa durante 1, 7, 28 e 90 dias. Avaliando a influência do teor de nanopartículas na resistência à compressão aos 28 dias, verifica-se a ocorrência do valor máximo para um teor de 3% de nanossílica. Neste trabalho, os autores também avaliaram o efeito da nanossílica na

resistência à tração por compressão diametral e na flexão, assim como no módulo de elasticidade. Estas propriedades também atingem seu valor máximo para uma quantidade de 3% de nanopartículas de sílica.

Para composições contendo areia, 35% de cinza volante em relação à massa de cimento, e 0, 1, 3 e 5% de nanossílica em adição à massa de material cimentício. Os resultados publicados por Rong et al. (2015), apresentam um teor ótimo de 3% de nanossílica. Tanto para a resistência à compressão, quanto para a resistência à tração na flexão. Estes valores foram obtidos à partir de corpos de prova prismáticos de 40x40x160 mm, curados a 23 °C e 90% de umidade por 3, 7, 28 e 90 dias. Resultados semelhantes foram publicados por Bastami et al. (2014) para concretos formulados com microssílica, agregados, e teores de nanossílica entre 0 e 4,2%. Neste trabalho, os autores indicam que a maior resistência à compressão se deu para amostras contendo 2,82% de nanopartículas. A resistência à compressão dos concretos foi determinada em corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 150 mm e altura de 300 mm, mantidos a temperatura ambiente durante 28 dias, sob cura submersa.

Para concretos de ultra alta resistência, formulados com microssílica, agregados e teores entre 0 e 3% de nanossílica. Os resultados publicados por Gesoglu et al. (2016), apresentam o maior ganho de resistência à compressão aos 28 dias, para as misturas dosadas com 2% de nanopartículas de sílica. Para corpos de prova cúbicos com 50 mm. Neste mesmo trabalho, para o módulo de elasticidade determinado aos 90 dias em corpos de prova cúbicos de 150 mm, os autores relatam a ocorrência do valor máximo desta propriedade para a mistura contendo 2% de nanossílica. Idem para a resistência a tração na flexão, determinada em amostras prismáticas com 70x70x280 mm. Todavia, para matrizes cimentícias de concretos de ultra alta resistência, formulados com teores entre 0 e 2% de nanossílica. Os resultados publicados por Li, et al. (2015), demonstram que a resistência à compressão atinge seu valor máximo para as matrizes formuladas com 1% de nanossílica. Neste trabalho, foram utilizados corpos de prova cúbicos de 50 mm, curados a 90°C durante 2 dias e 26 dias à 23°C.

Assim frente aos trabalhos consultados, pode-se concluir que não há um consenso no que diz respeito ao efeito da incorporação da nanossílica no desempenho mecânico dos concretos de ultra alta resistência. Tanto no que tange ao ganho ou à perda de desempenho mecânico em função da quantidade de nanossílica, quanto à porcentagem para a qual o material apresentara o maior ganho de

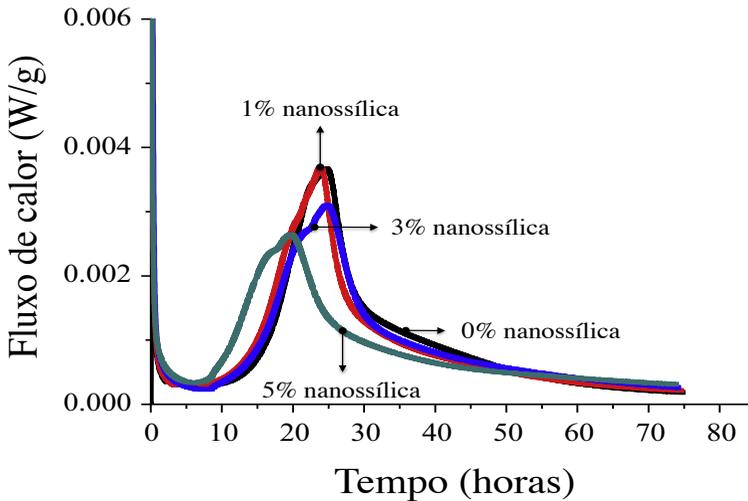
resistência. Todavia, fica evidente que o módulo de elasticidade, a resistência à tração na flexão, ou por compressão diametral, apresentam as mesmas tendências observadas para a resistência à compressão.

## 2.4 EFEITO DA NANOSSÍLICA NO CALOR DE HIDRATAÇÃO

Na Figura 9, são apresentados os resultados publicados por Rong et al. (2015). Para matrizes cimentícias com 0, 1, 3 e 5% de nanossílica, 2% de aditivo dispersante, 35% de cinza volante em substituição ao cimento Portland, e relação água/aglomerante de 0,20. Inicialmente tem-se uma grande quantidade de calor liberado, relacionado a molhagem do cimento. Nesta etapa, assim que as fases  $C_3S$  e  $C_3A$  entram em contato com a água, inicia-se a solubilização de íons Ca, Al e Si (Ramachandran, 1996). Em seguida, inicia-se o período de indução ou período dormente, controlado pela adição de gesso e aditivos.

Nesta Figura, nota-se que somente a formulação com 5% de nanopartículas de sílica, apresenta uma redução no período de indução. E que para esta mesma formulação, contendo 5% de nanossílica, o terceiro estágio da reação, ou período de aceleração, é antecipado. Durante o terceiro estágio da reação, no qual tem-se a precipitação dos produtos de hidratação, as suspensões possuem um pico secundário de hidratação. Este pico, torna-se mais perceptível para amostras contendo 3 e 5% de nanossílica. Segundo Land e Stepham (2012), este pico está associado a formação de monossulfato-aluminatos, assim como a reação do aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) com o sulfato em solução.

**Figura 9 – Efeito da nanossílica na cinética de reação. Adaptado de Rong et al. (2015)**

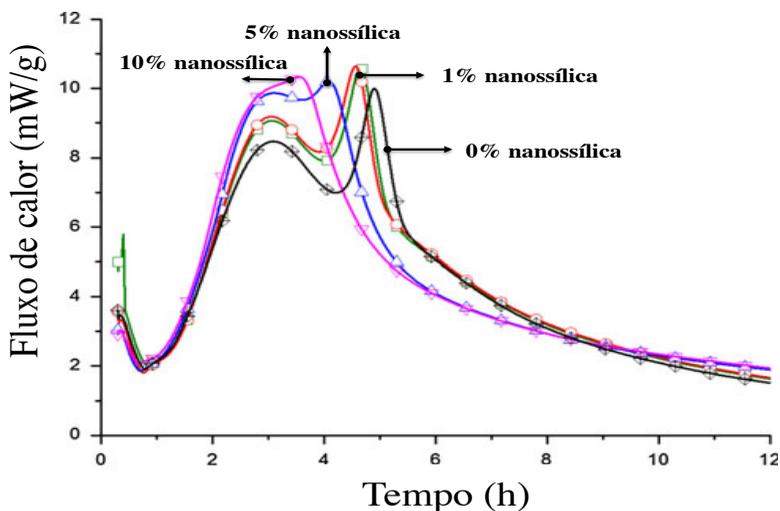


Na Figura 10, são apresentadas as curvas de calorimetria publicadas por Land e Stephan (2012). Para composições diferentes teores de nanossílica e com relação água/cimento de 0,50. Neste trabalho, os autores utilizaram cimento branco com baixo teor de ferro, 0,16% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 4,48% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conforme composição química determinada por fluorescência de raios-X. De acordo com a composição química, o teor da fase  $\text{C}_3\text{A}$ , calculado pelas equações propostas por Bogue (Gobbo, 2003), é de  $[(2,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + (1,692 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)] = 12,14\%$ . Todavia, os autores demonstram que a nanossílica apresenta uma influência direta na hidratação das fases  $\text{C}_3\text{A}$ . Comparando o efeito de nanopartículas de quartzo e alumina, Land e Stephan (2015) apresentam um efeito diferente na cinética de reação para estas nanopartículas. Logo, o efeito da nanossílica na cinética de não se restringe ao efeito filler, observado para nanopartículas inertes.

Para concretos de ultra alta resistência formulados sem microssílica, com 0, 1, 3, 4 e 5% de nanossílica, relação água/aglomerante 0,40, e cerca de 10% de aditivo a base de policarboxilato. Os resultados de calorimetria publicados por Yu et al. (2014), demonstram que a elevada quantidade de aditivo dispersante, altera significativamente a cinética de reação das misturas. Como consequência, o período de indução da matriz sem nanossílica é superior

a 10 horas. Todavia, a adição das nanopartículas de sílica reduz o período de indução, para todos os teores avaliados. Sendo que, para as misturas contendo 3, 4 e 5% de nanossílica, o período dormente apresenta valores muito próximos. No terceiro estágio da reação, a nanossílica acelera a formação dos produtos de hidratação, para todos os teores avaliados. Porém, nenhuma das misturas estudadas, apresentou o pico secundário de hidratação.

**Figura 10 – Efeito da nanossílica na hidratação das fases  $C_3A$  e  $C_4AF$ . Adaptado de Land e Stephan (2012)**

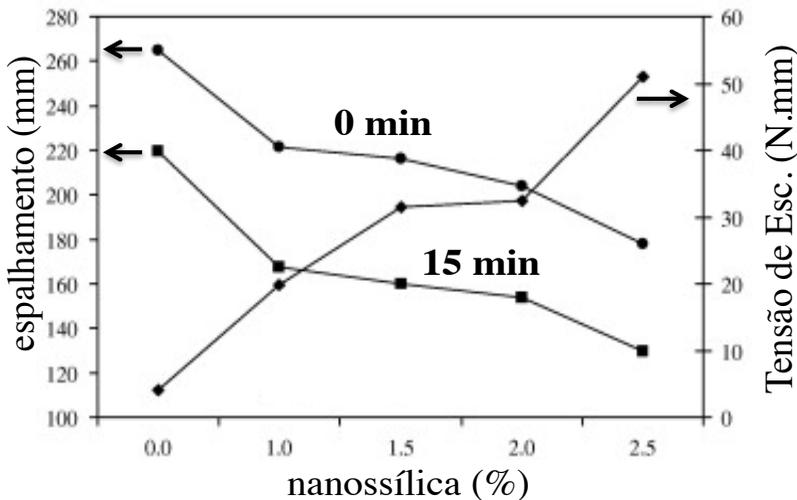


Frente ao exposto, pode-se concluir que a nanossílica apresenta uma influência direta na cinética de reação das matrizes cimentícias. Considerando os resultados de calorimetria, fica evidente que as nanopartículas de sílica reduzem o período de indução, aceleram a formação dos produtos de hidratação, e alteram a reação das fases  $C_3A$ ,  $C_4AF$  e da etringita.

## 2.5 EFEITO DA NANOSSÍLICA NO ESTADO FRESCO

Para argamassas com teores entre 0 e 2,5% de nanopartículas de sílica, relação água/aglomerante 0,35, e 2% de aditivo dispersante. Os resultados publicados por Senff et al. (2009), apresentam um aumento na tensão de escoamento em função da quantidade de nanossílica. Como pode ser visto na Figura 11. Todavia, a viscosidade destas suspensões não se altera significativamente, para os diferentes conteúdos de nanossílica. Neste trabalho, estas propriedade reológicas foram calculadas a partir do modelo de Bingham. Avaliando a fluidez destas argamassas, por meio do ensaio de *flow-table*, os autores demonstram que a adição de nanossílica reduz o espalhamento destas suspensões, para determinações obtidas logo após a mistura (0 min) e quinze minutos após do início da mistura (15 min).

**Figura 11 - Efeito da nanossílica na (a) tensão de escoamento e (b) espalhamento (*flow-table*) de argamassas**

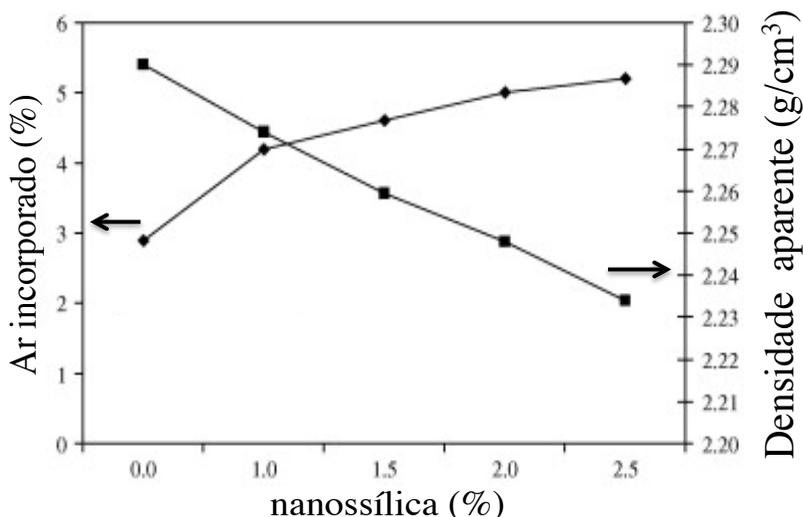


Para concretos com 0, 1, 2, 3 e 5% de nanossílica, relação água/aglomerantes 0,40, e 10% de dispersante em relação à massa de aglomerantes. Os resultados publicados por Yu et al. (2014), demonstram uma perda linear de abatimento, determinado pelo ensaio de slump, em função da quantidade de nanopartículas. Para argamassas

formuladas com teores entre 0 e 1,5% de nanopartículas de sílica, os resultados publicados por Rao, Silva e Brito (2015), demonstram a redução na fluidez destas suspensões, avaliada pelo ensaio de mini-slump. E o aumento do tempo de fluxo, determinado pelo ensaio de mini-funil.

Considerando o ar incorporado e a densidade das argamassas no estado fresco, os resultados publicados por Senff et al. (2009), para as formulações descritas anteriormente, indicam um aumento do ar incorporado em função do conteúdo de nanopartículas de sílica. Como pode ser visualizado na Figura 12. No que diz respeito a densidade aparente das argamassas no estado fresco, observou-se uma redução desta propriedade em função do teor de nanossílica. Para os concretos de ultra alta resistência estudados por Yu et al. (2014), pôde-se notar a mesma tendência, do aumento no teor de ar incorporado em função da quantidade de nanossílica.

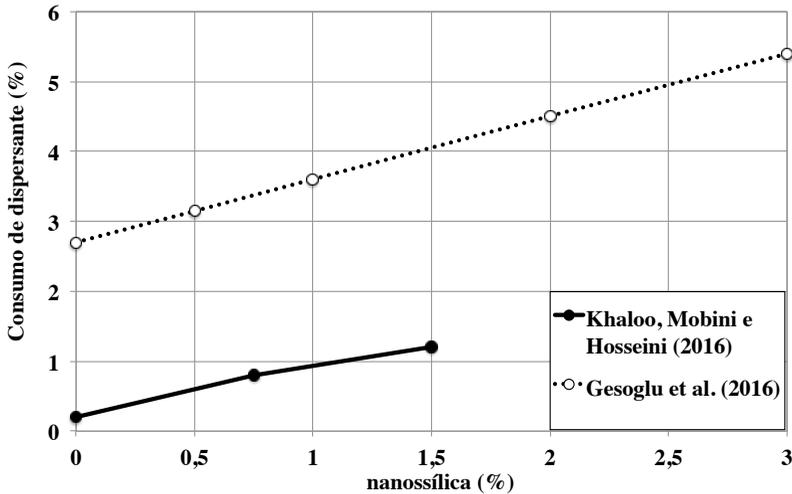
**Figura 12 - Efeito da nanossílica no ar incorporado e na densidade aparente de concretos de ultra alta resistência. Adaptado de Senff. et al. (2009)**



Para concretos auto-adensáveis, com 0,75 e 1,5% de nanossílica em substituição à massa de cimento, e relações água/aglomerante 0,35, 0,30 e 0,25. O consumo de aditivo dispersante a base de policarboxilato variou entre 0,2 e 2,3% da massa de cimento, como pode ser visto na

Figura 13, conforme os resultados publicados por Kalhoo et al. (2016). Demonstrando assim, que a incorporação das nanopartículas de sílica, resulta no aumento do consumo de aditivo. Para concretos com teores de nanossílica entre 0,5 e 3%, em relação à massa de cimento, e relação água/aglomerante 0,20. Os resultados publicados por Gesoglu et al. (2016), confirmam o aumento no consumo de aditivo em função da quantidade de nanossílica.

**Figura 13 – Efeito da nanossílica no consumo de aditivo dispersante**

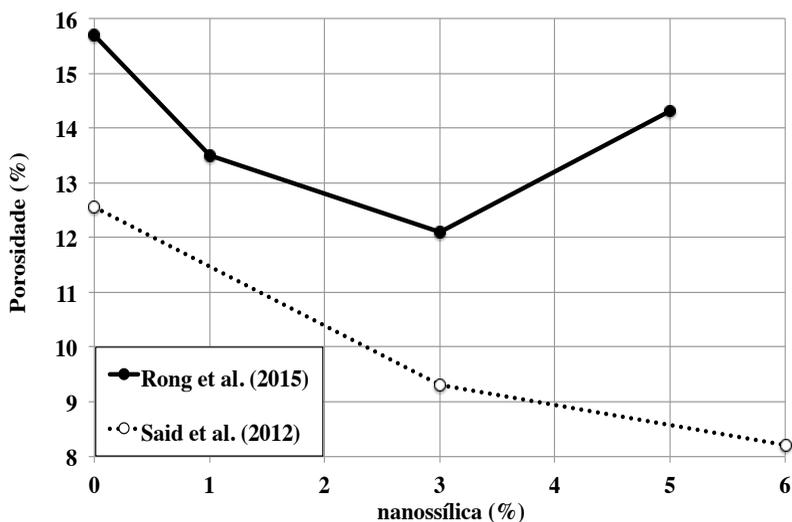


Deste modo, considerando os dados disponíveis na literatura, pôde-se concluir que a utilização de nanossílica em concretos de alta e ultra alta resistência, aumenta a tensão de escoamento e a viscosidade destas suspensões. Consequentemente, têm-se a redução da fluidez e o aumento do ar incorporado. Que por sua vez, reduz a densidade aparente dos materiais no estado fresco. Além disso, para manter a suspensão em condições aplicáveis de moldagem, faz-se necessário o aumento no consumo de aditivo dispersante, que apresenta uma relação linear com o teor de nanossílica.

## 2.6 EFEITO DA NANOSSÍLICA NA MICROESTRUTURA

A Figura 14 ilustra o efeito da nanossílica da porosidade aberta ou conectada de concretos de ultra alta resistência, determinada por meio de porosimetria de intrusão de mercúrio. Para concretos formulados com cimento Portland, 35% de cinza volante em substituição à massa de cimento, e relação água/aglomerante 0,20. Os resultados publicados por Rong et al. (2015), apresentam uma redução na porosidade aberta, cujo o valor mínimo se deu para uma dosagem de 3% de nanopartículas de sílica. Para misturas dosadas com 0, 3 e 6% de nanossílica, 30% de cinza volante em substituição à massa de cimento e relação água/aglomerante de 0,40. Os resultados publicados por Said et al. (2012), apresentam uma redução na porosidade aberta dos concretos em função da quantidade de nanopartículas. Neste mesmo trabalho, os autores relatam o refinamento dos poros para as misturas dosadas com nanossílica, em comparação a matriz de referência.

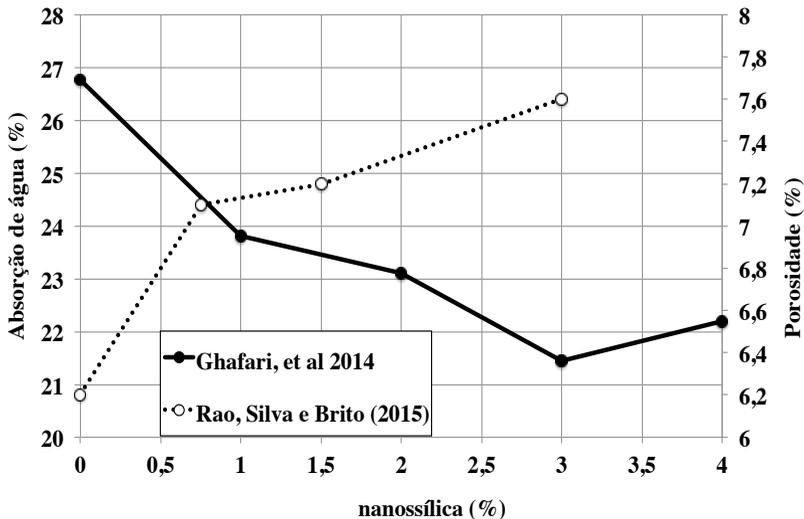
**Figura 14 – Efeito da nanossílica na porosidade aberta de concretos de ultra alta resistência**



Considerando a porosidade aberta, determinada aos 28 dias por meio da absorção de água. Para concretos de formulados com 43% de cinza volante em adição à massa de cimento, teores de nanossílica entre 0,75 e 3%, em relação à massa de aglomerantes, e relação

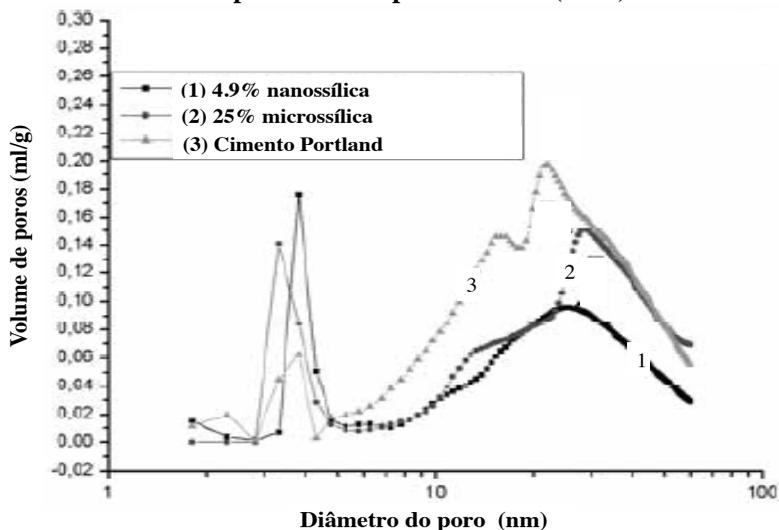
água/aglomerante de 0,30. Os resultados publicados por Rao, Silva e Brito (2015), indicam o aumento na absorção de água em função do teor de nanopartículas de sílica, como pode ser visualizado na Figura 20. Avaliando o coeficiente de absorção de água. Para concretos formulados com 26% de microssílica, em adição à massa de cimento, 1, 2, 3 e 4% de nanossílica, em substituição à massa de cimento, e relação água/aglomerante de 0,18. Os resultados publicados por Ghafari (2014), mostram uma redução na absorção de água dos concretos formulados com nanossílica. Atingindo um valor mínimo para as misturas contendo 3% de nanopartículas de sílica. Como ilustra a Figura 15.

**Figura 15 – Efeito da nanossílica na porosidade aberta e absorção de água de concretos de ultra alta resistência**



Na Figura 16, são apresentados os resultados de porosimetria de intrusão de mercúrio, publicados por Korpa e Trettin (2004). Comparando a distribuição do tamanho dos poros de formulações contendo 4,9% de nanossílica e 20% de microssílica (1), 25% de microssílica (2), e cimento Portland (3). Avaliando a distribuição do tamanho dos poros, pode-se notar uma redução da porosidade entre 10 e 100 nm e o aumento dos poros menores que 10 nm para a formulação contendo nanopartículas de sílica.

**Figura 16 – Porosimetria de concretos de ultra alta resistência.  
Adaptado de Korpa e Trettrin (2004)**

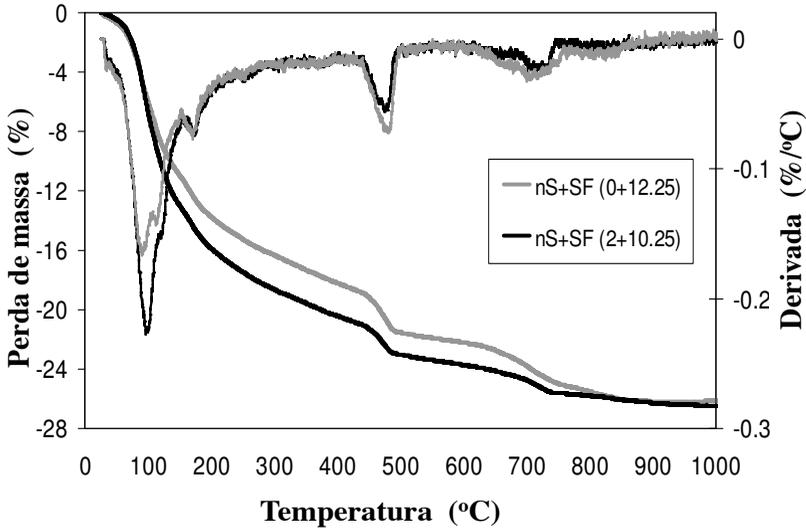


Além de influenciar na porosidade e na distribuição do tamanho dos poros dos concretos de ultra alta resistência, a nanossílica aumenta a quantidade dos produtos de hidratação. Como pode ser visto na Figura 17. Analisando os resultados publicados por Senff et al. (2009), para temperaturas de até 400°C, pode-se observar o efeito das nanopartículas de sílica na quantidade silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). Na faixa de temperatura entre 400 e 600°C, nota-se uma quantidade menor de hidróxido de cálcio (CH), para a mistura formulada com nanossílica. Fato associado pelos autores ao consumo da portlandita na reação pozzolânica com a nanossílica.

Para amostras formuladas com cimento Portland (A-0) ou cinza volante (B-0), com 3 (A-1/B-1) e 6% de nanossílica (A-2/B-2). Os resultados publicados por Said et al. (2012), e ilustrados na Figura 18, apresentam uma redução na quantidade portlandita em relação à amostra sem nanossílica. Para as composições formuladas com cimento, tem-se um aumento na quantidade de hidróxido de cálcio, da amostra com 3% de nanopartículas, para a amostra com 6% de nanossílica. Para as amostras contendo cinza volante, tem-se uma quantidade equivalente de portlandita para as amostras com 3 e 6% de nanossílica. Estes resultados indicam que, apesar do consumo da portlandita na reação pozzolânica,

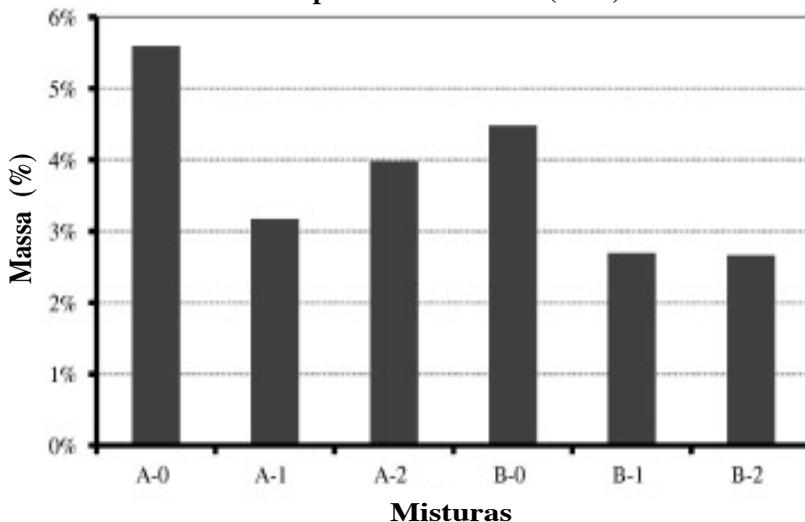
as nanopartículas podem atuar como pontos de nucleação, favorecendo a formação de cristais de hidróxido de cálcio.

**Figura 17 - Análise termogravimétrica. Adaptado de Senff et al. (2009)**

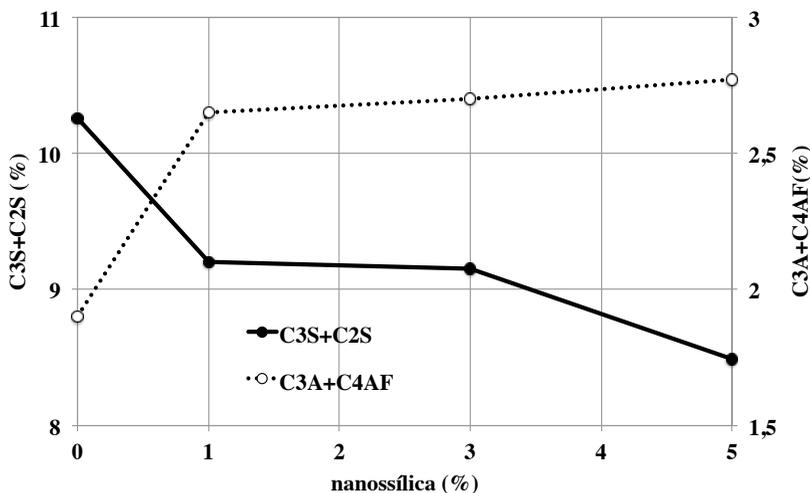


A Figura 19 ilustra os resultados publicados por Rong et al. (2014), empregando o método de Ritveld para quantificar as fases presentes. Nesta Figura, são apresentadas as quantidades das fases silicato de dicálcico e tricálcico ( $C_2S+C_3S$ ), aluminato tricálcico e ferro aluminato tetracálcico ( $C_3A+C_4AF$ ). Após 28 dias de hidratação, verifica-se a redução na quantidade das fases  $C_2S+C_3S$  em função do teor de nanossílica. E que o consumo das fases  $C_3A$  e  $C_4AF$  é contido pela presença das nanopartículas de sílica. Convergindo com a hipótese levantada por Land & Stephan (2012), a partir dos dados de calorimetria. Segundo estes autores, as nanopartículas de sílica adsorvem os íons sulfato em suspensão, modificando a reação desta fases, e alterando assim o pico secundário de hidratação das matrizes.

**Figura 18 - Efeito da nanossilica na quantidade de hidróxido de cálcio. Adaptado de Said et al. (2012)**



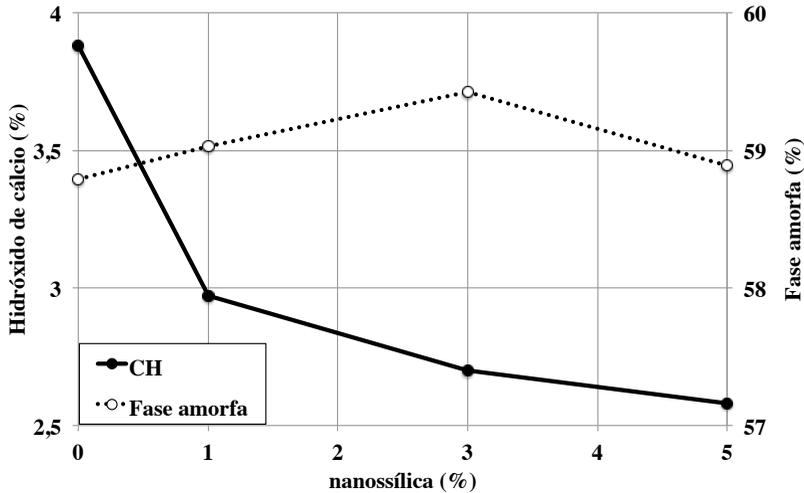
**Figura 19 – Efeito da nanossilica na hidratação e no conteúdo das fases  $C_2S/C_3S$  e  $C_3A/C_4AF$**



Avaliando os produtos de hidratação, com os resultados publicados por Rong et al. (2014), e ilustrados na Figura 20. Pode-se constatar o consumo do hidróxido de cálcio (CH), em decorrência do

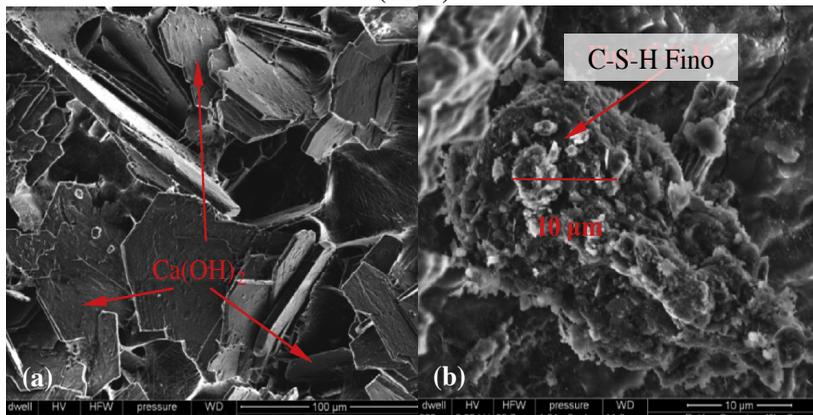
aumento nos teores de nanossilica. Estes resultados confirmam a influência das nanopartículas na reação pozolânica. Este efeito da nanossilica nos produtos secundários de hidratação, pode ser verificado pelo aumento na quantidade da fase amorfa (C-S-H). A qual atinge um valor máximo para 3% de nanossilica.

**Figura 20 - Efeito da nanossilica nos produtos de hidratação (a) Portlandita (b) silicato de cálcio hidratado (CSH)**



Na Figura 21 são apresentadas as micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e publicadas por Yu et al. (2014). Para as composições formuladas sem micro e nanossilica, Figura 21 (a), pode-se notar a presença de grandes plaquetas de hidróxido de cálcio. A Figura 21 (b) apresenta a microestrutura das amostras formuladas com nanossilica, na qual não se observa a presença de plaquetas de portlandita. Nesta mesma Figura, os autores descrevem a ocorrência de cristais finos e homogêneos de silicato de cálcio hidratado.

**Figura 21 - Micrografia obtidas por microscopia eletrônica de varredura (a) sem nanossílica (b) com nanossílica. Fonte: Yu et al. (2014)**



Diante das referências citadas, pôde-se concluir que a nanossílica apresenta um efeito direto na microestrutura dos concretos de ultra alta resistência. Considerando os resultados de porosimetria de intrusão de mercúrio, verifica-se a redução na porosidade total em função do teor de nanopartículas. E o refinamento dos poros para as composições contendo nanossílica. Por outro lado, analisando os resultados de absorção de água, não há consenso sobre o efeito da nanossílica na porosidade aberta.

No que diz respeito ao efeito da nanossílica na hidratação dos concretos de ultra alta resistência, os dados de difratometria de raios-X permitem concluir que: as nanopartículas de sílica aumentam o consumo das fases  $C_3S$  e  $C_2S$ , interferem na reação das fases  $C_3A$  e  $C_4AF$ , favorecem a formação do silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), e reduzem a quantidade de cristais de hidróxidos de cálcio (CH). Por outro lado, os resultados de análise termogravimétrica, confirmam a influência das nanopartículas de sílica na hidratação, tanto pela reação pozolânica, quanto pelo efeito de nucleação da nanossílica.

Por fim, a utilização de nanossílica na dosagem dos concretos de ultra alta resistência, favorece a formação de uma estrutura mais compacta e homogênea do C-S-H e o consumo da portlandita.

### 3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS

- cimento puro (CP): optou-se por trabalhar com o clínquer puro para anular a variabilidade do fosfogesso, controlando a pega com o aditivo dispersante. Evitar as alterações nas propriedades físicas e químicas do cimento em função do tempo, empregando-se uma única batelada. E atenuar o consumo da água pela formação da etringita. O cimento puro foi obtido a partir da moagem de 10 kg de clínquer fornecido pela empresa Votorantim Cimentos. A moagem foi realizada em moinho de bolas, com esferas de aço, durante 90 minutos. Do material obtido, foi descartada a fração retida na malha 1,2 mm. A fração passante na malha com abertura de 1,2 mm, foi submetida a peneiramento na malha 200 (0,075 mm).
- filer de quartzo (FQ): optou-se pelo emprego do quartzo a outros minerais como basalto ou calcário, pela disponibilidade desta matéria-prima em qualquer região. Para evitar a sobreposição de picos na análise difratométrica, e a decomposição do carbonato ou de argilominerais nos ensaios de termogravimetria. A obtenção desta matéria-prima se deu a partir de areia fina de quartzo, empregando o mesmo procedimento moagem e peneiramento utilizado para o clínquer.
- microssílica (MS): dentre os materiais cimentícios suplementares comumente utilizados na formulação de concretos de ultra alta resistência, como cinza volante, escória ou pozolana. Optou-se em trabalhar com a microssílica, por sua elevada reatividade. Além de apresentar uma maior homogeneidade, frente aos outros materiais cimentícios suplementares.
- nanossílica (nS): optou-se em trabalhar com a nanossílica na forma de suspensão, por ser esta a condição de fornecimento do material pelo fabricante (Akzo-Nobel). Dentre os produtos disponíveis, foram selecionadas três nanossílicas: Cembinder 8, Cembinder 30 e Cembinder 75, denominadas nanossílica 1 (nS<sub>1</sub>), nanossílica 2 (nS<sub>2</sub>) e nanossílica 3 (nS<sub>3</sub>), respectivamente. Com área superficial específica de 80, 300 e 750 m<sup>2</sup>/g, conforme a especificação do fabricante.
- superplastificante a base de policarboxilato (PC): este foi o aditivo utilizado por Rao, Silva e Brito (2016), Yu et al. (2014), Gesoglu et al. (2016), Amin e el-Hassan (2015) e Kalhoo et al. (2016).

### 3.1.1 Caracterização física

Na Tabela 3 são apresentados os valores da área superficial específica e da densidade real das matérias-primas utilizadas neste trabalho. A densidade real do cimento puro (CP), da microssílica (MS) e do fíler de quartzo (FQ), foi determinada por meio de picnometria de líquidos conforme ABNT NM 23 (2001). A densidade real das nanossílicas 1, 2 e 3 ( $nS_1$ ,  $nS_2$ ,  $nS_3$ ) foi calculada a partir da densidade e concentração em massa das suspensões 1,4 g/cm<sup>3</sup> e 50%, 1,2 g/cm<sup>3</sup> e 30%, 1,1 g/cm<sup>3</sup> e 15%, respectivamente. A área superficial específica das matérias-primas, foi determinada pelo método de adsorção de gases (B.E.T). Para isso, as amostras foram secas em estufa a 105°C, e mantidas sob vácuo de 68,9 Pascal, a 60°C durante 24 horas. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se um equipamento BELSORP MAX, no Laboratório de Microestrutura da Universidade de São Paulo (LME/USP).

**Tabela 3 - Propriedades físicas das matérias-primas**

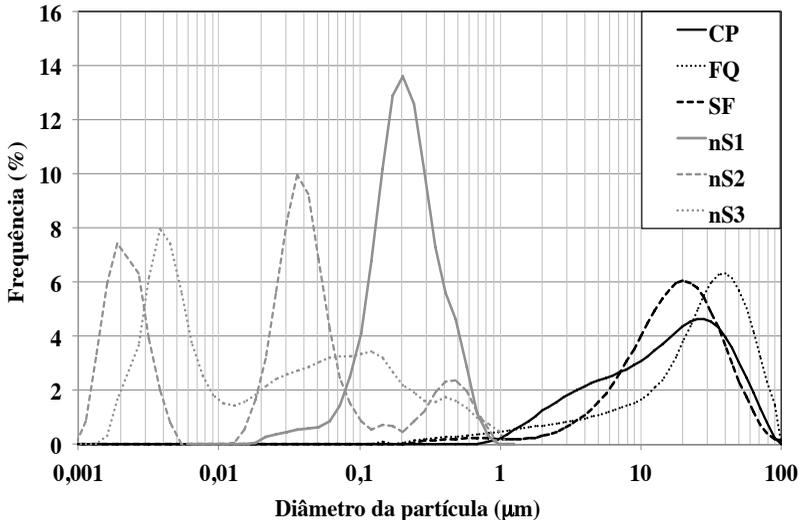
Matérias-primas	SSA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
cimento puro Votorantim (CP)	0,95	3,15
microssílica Elkem 920U (MS)	14,4	2,2
fíler de quartzo (FQ)	0,62	2,65
nanossílica CEMBINDER 8 ( $nS_1$ )	47,39	2,33
nanossílica CEMBINDER 30 ( $nS_2$ )	88,98	2,25
nanossílica CEMBINDER 75 ( $nS_3$ )	44,65	2,54

A distribuição do tamanho das partículas do cimento puro (CP), da microssílica (MS) e do fíler de quartzo (FQ), foi determinada por granulometria a laser. Todas as amostras foram dispersas em álcool isopropílico. As medidas foram realizadas empregando-se um granulômetro a laser MALVERN METASIZER 2000, no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Universidade de São Paulo (LCT/USP). A distribuição granulométrica das nanossílicas 1, 2 e 3 ( $nS_1$ ,  $nS_2$ ,  $nS_3$ ) e do aditivo superplastificante à base de policarboxilato, foi determinada por dispersão dinâmica de luz (Dynamic Light Scattering – DLS). Foram realizadas três repetições para cada amostra de nanossílica, sem a diluição das mesmas. Após cada medida, limpeza da sonda foi feita com

água deionizada. As medidas foram realizadas utilizando equipamento Microtac Nano-Flex.

A Figura 22 apresenta os resultados de distribuição do tamanho das partículas do cimento puro (CP), do filer de quartzo (FQ), da microssílica (MS) e das nanossílicas 1, 2 e 3 ( $nS_1$ ,  $nS_2$ ,  $nS_3$ ). O cimento puro (CP) possui uma população de partículas entre 100 e 10  $\mu\text{m}$ , e outra população de partículas entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ . Para esta matéria-prima, as partículas menores que 1  $\mu\text{m}$  representam um pequeno volume. O filer de quartzo (FQ) apresenta um volume significativo de partículas menores que 1  $\mu\text{m}$ . A microssílica apresenta um volume considerável de partículas menores que 1  $\mu\text{m}$ .

**Figura 22 – Distribuição do tamanho das partículas**



A nanossílica 1 ( $nS_1$ ) apresenta uma distribuição granulométrica com uma população de partículas entre 1  $\mu\text{m}$  e 0,1  $\mu\text{m}$  (100 nm), e outra população de partículas menores que 0,1  $\mu\text{m}$  (100 nm). A nanossílica 2 ( $nS_2$ ) possui uma distribuição granulométrica composta por três populações de partículas. Destacando-se uma população de partículas com diâmetros entre 0,1  $\mu\text{m}$  (100nm) e 0,01  $\mu\text{m}$  (10 nm), seguida das partículas com diâmetro entre 0,01  $\mu\text{m}$  (10 nm) e 0,001  $\mu\text{m}$  (1 nm), e um volume menor de partículas entre 0,1  $\mu\text{m}$  (100 nm) e 0,01  $\mu\text{m}$  (10 nm). Por fim, a nanossílica 3 ( $nS_3$ ) constitui-se de uma população partículas

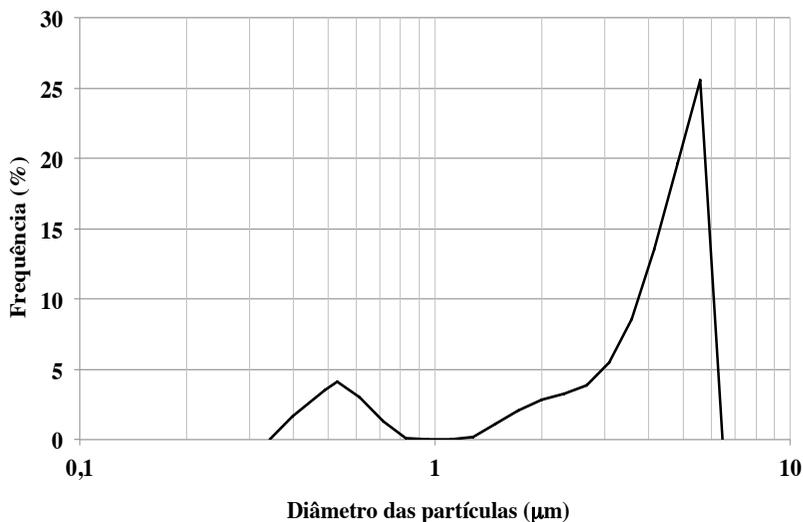
cujos diâmetros variam entre 0,1  $\mu\text{m}$  (100 nm) e 0,01  $\mu\text{m}$  (10 nm), e outra com partículas entre 0,01 e 0,001  $\mu\text{m}$  (1 nm).

A densidade do superplastificante foi determinada pela pesagem de 50 ml do aditivo a 23°C, com balança de precisão de 0,01g e provetas de vidro de 50 ml. O teor de sólidos do aditivo, foi determinado pela pesagem do aditivo antes e após a secagem a 120°C durante 24 horas. Os valores informados na Tabela 4, referem-se a média de três determinações. A Figura 23, apresenta a distribuição do tamanho das partículas do aditivo superplastificante à base de policarboxilato. Composta por uma população de partículas maiores do que 1  $\mu\text{m}$ , e uma população de partículas menores do que 1  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 4– Características do aditivo a base de policarboxilato (PC)**

Densidade da suspensão	1,06 g/cm <sup>3</sup>
Teor de sólidos à 120°C	35,42 %

**Figura 23 – Distribuição do tamanho das partículas do aditivo superplastificante à base de policarboxilato**



### 3.1.2 Caracterização química e mineralógica

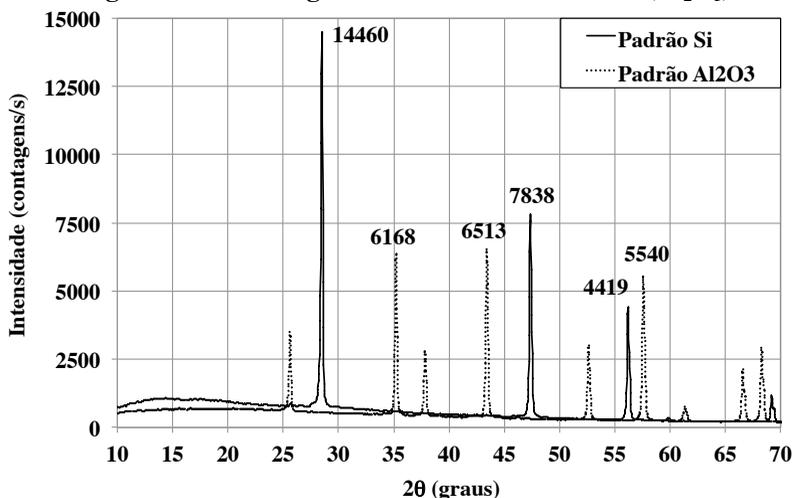
A composição química do cimento puro (CP) foi determinada por meio de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). Em amostra fundida com meta e tetraborato de lítio, empregando-se um equipamento Philips P'ANALYTICAL Axios Advanced, no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Universidade de São Paulo (LCT/USP). As quantidades, em massa, dos óxidos principais são informadas na Tabela 5. A quantidade das fases  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ , foram estimadas a partir da composição química e das equações propostas por Bogue (Gobbo, 2009). Resultando nos seguintes teores: 53,95%  $C_3S$ , 16,65%  $C_2S$ , 18,69%  $C_3A$  e 10,16%  $C_4AF$ .

**Tabela 5 - Composição química do cimento puro (CP)**

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.
20,0	4,92	3,34	59,9	6,13	1,42	0,19	0,92	0,15	3,05

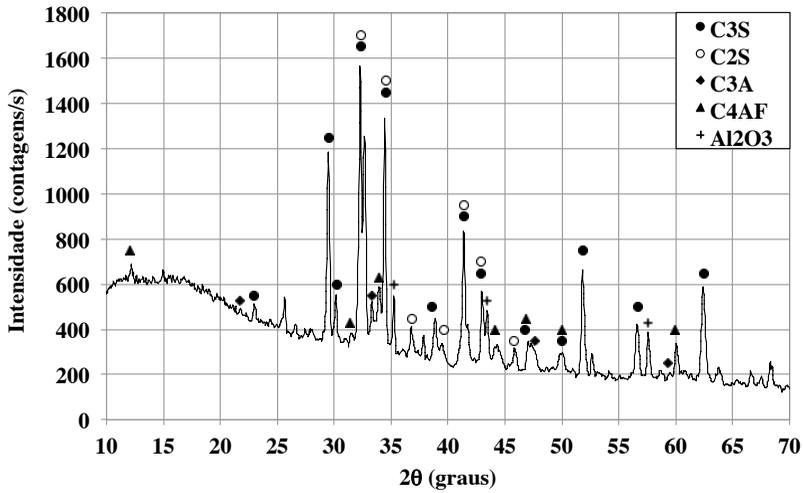
A caracterização mineralógica do cimento puro (CP), da microsilica (MS) e do filler de quartzo (FQ) foi determinada por meio de difratometria de raios-X (DRX). As medidas foram realizadas em amostras dispostas aleatoriamente. Os dados foram coletados empregando-se um difratômetro Philips Panalytical X'Pert PRO MPD, com tubo de cobre (Cu), potência de 40 kV, corrente de 30 mA, passo angular de 0.2°/s, ângulo de varredura ( $2\theta$ ) 5-70°, e tempo por passo de 50 s. Foi utilizado como padrão interno alumina pura (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), adicionada às amostras em uma proporção de 1:9. As medidas foram realizadas no Laboratório de difração de raios-X da Universidade Estadual de Londrina. Na Figura 24 são apresentados os difratogramas da amostras de Si, utilizado como padrão de calibração do equipamento, e da alumina pura (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Para o padrão de calibração do silício, os picos principais podem ser identificados em  $2\theta = 28,48^\circ - 47,36^\circ - 56,15^\circ$ . Para a alumina, os picos principais ocorrem em  $2\theta = 43,43^\circ - 35,19^\circ - 57,55^\circ$ .

**Figura 24 - Difratoograma Padrão Si e Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**



Nas Figuras de 25 a 30 são apresentados os difratogramas das amostras do cimento puro (CP), do filer de quartzo (FQ), da microssílica (MS) e das nanossílicas (nS<sub>1</sub>, nS<sub>2</sub>, nS<sub>3</sub>). Para o cimento puro foram identificadas as seguintes fases: Alita - C<sub>3</sub>S (3CaO.SiO<sub>2</sub>), Belita - C<sub>2</sub>S (2CaO.SiO<sub>2</sub>), aluminato tricálcico - C<sub>3</sub>A (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e ferroaluminato tetracálcico - C<sub>4</sub>AF (4CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Não foram identificados na amostra de cimento puro, picos de gipsita, etringita ou carbonato de cálcio. Para a amostra de filer de quartzo, foram identificados os picos principais do quartzo. Para a amostra de micro e nanossílica, verifica-se um halo amorfo, característico dos materiais vítreos. Na amostra de microssílica (MS) observa-se a presença de uma pequena quantidade de quartzo, para as amostras de nanossílica este pico associado a cristalização da sílica não está presente. A identificação das fases foi realizada por meio de comparação, com padrões difratométricos disponíveis na base de dados de estruturas cristalinas (BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS). Empregando-se os dados disponibilizados pelo FIZ Karlsruhe ICDS (FIZ Karlsruhe ICDS). Em todas as amostras analisadas pôde-se identificar os picos característicos da alumina.

**Figura 25 - Difratoograma do Cimento Puro**



**Figura 26 – Difratoograma do Fíler de Quartzo (FQ)**

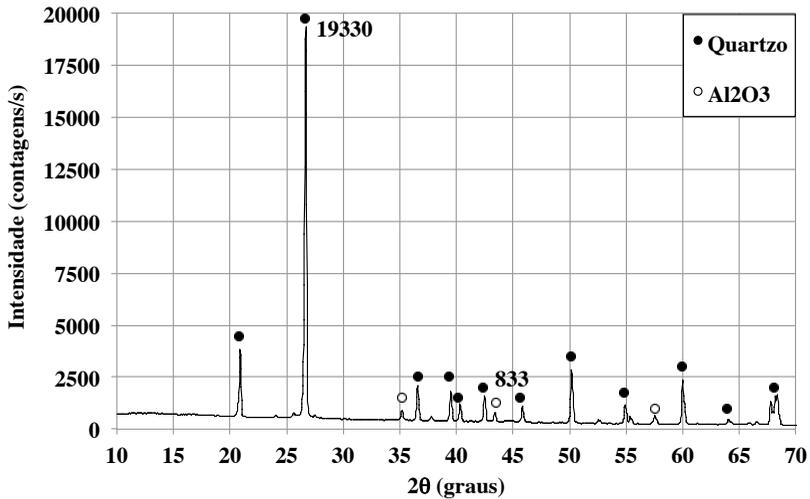
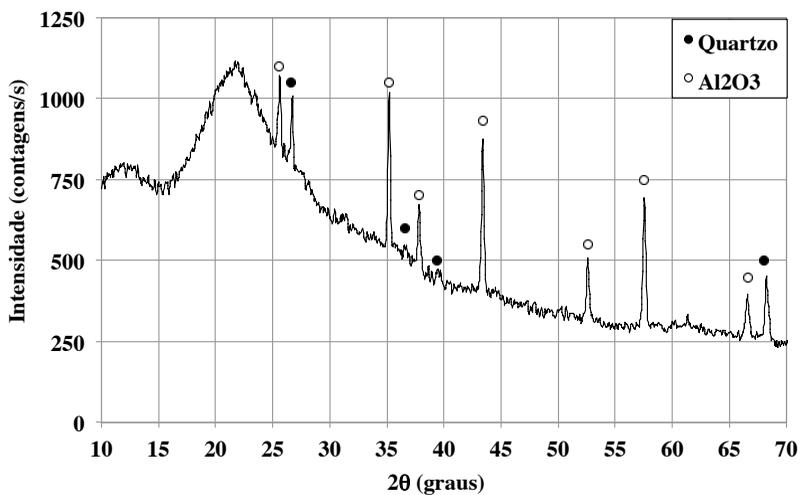
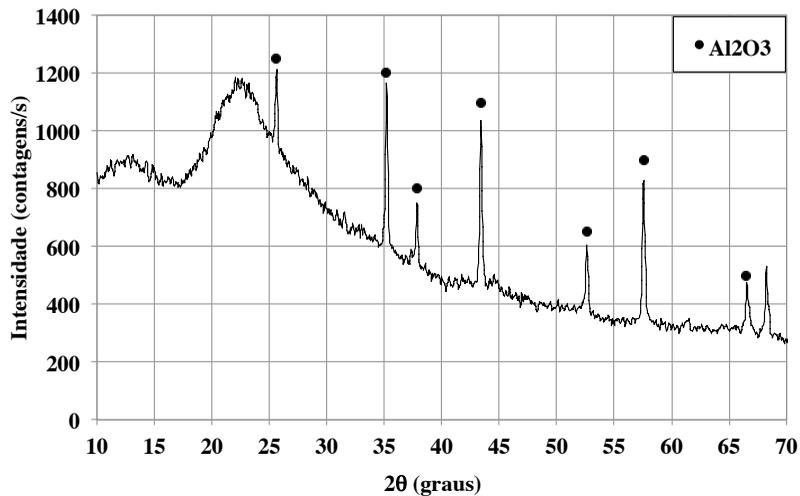
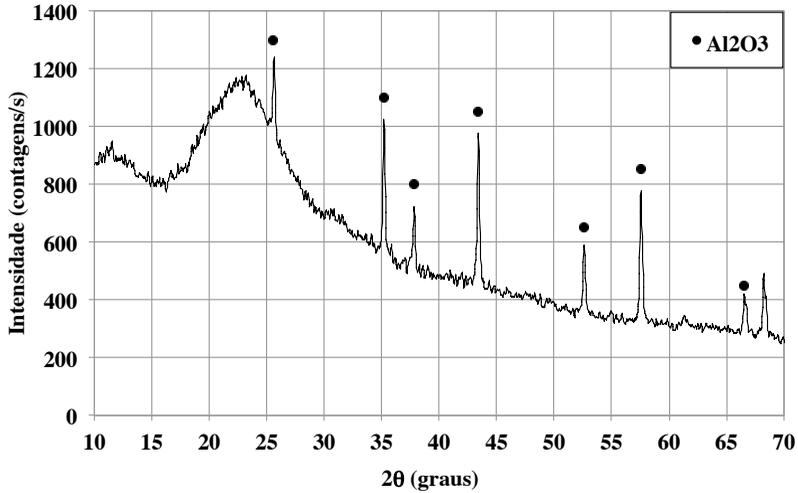
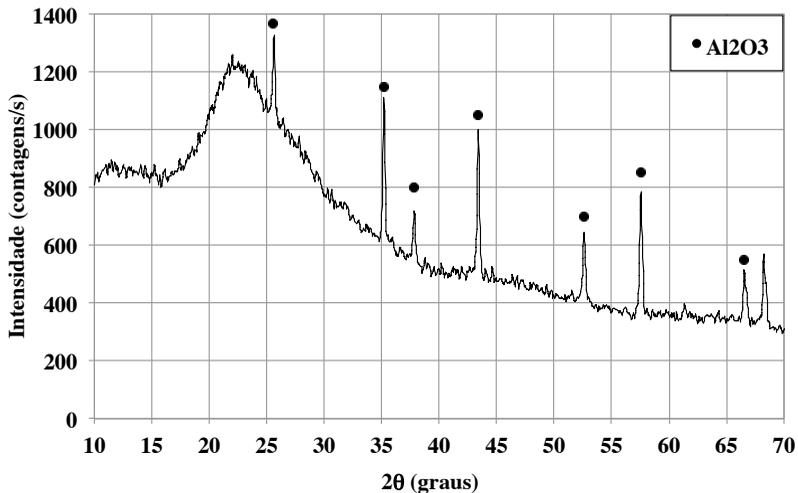


Figura 27 – Difratoograma da microsilica (MS)

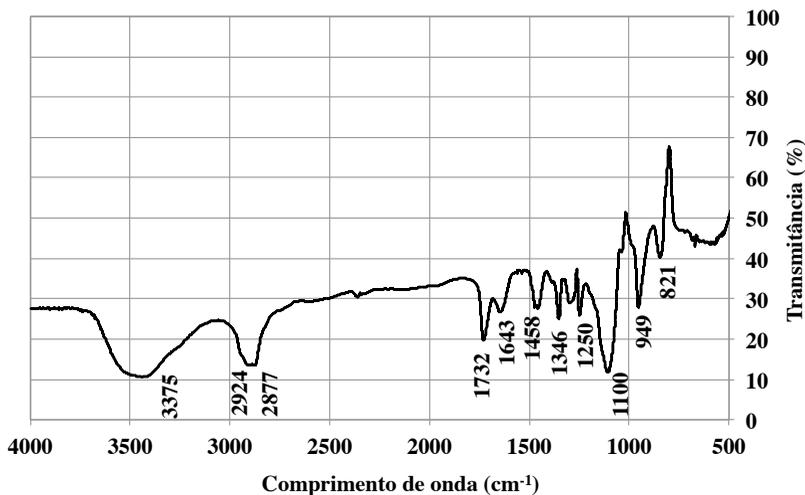
Figura 28 – Difratoograma da nanossilica 1 ( $\text{nS}_1$ )

**Figura 29 – Difratoograma da nanossílica 2 (nS<sub>2</sub>)****Figura 30 – Difratoograma da nanossílica 3 (nS<sub>3</sub>)**

Na Figura 31 é apresentado o espectrograma de infravermelho do aditivo superplastificante a base de policarboxilato (PC). As medidas foram realizadas em amostras com secagem prévia a 120°C durante 24

horas. Os dados foram obtidos com um espectrômetro de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se um equipamento Tensor Burke 27. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Controle de Processos Poliméricos da Universidade Federal de Santa Catarina (LCP/UFSC). Segundo Saraya e Bark (2011), Ma e colaboradores (2013), Pizzolatti (2012) apud Carlesso (2015) o estiramento da ligação C-H apresenta um pico característico no comprimento de onda de  $2877\text{ cm}^{-1}$ . E o estiramento da ligação C=O, apresenta um pico característico para um comprimento de onda de  $1732\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento do grupo C-O do éster, apresenta um pico no comprimento de onda de  $1100\text{ cm}^{-1}$ . E os grupos sulfônicos apresentam picos na banda de  $1346\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 31 – Espectro de infravermelho do aditivo superplastificante a base de policarboxilato com secagem a  $120^{\circ}\text{C}$**



## 3.2 MÉTODOS

Seguem abaixo, descrições sucintas dos métodos utilizadas para o desenvolvimento do programa experimental. O detalhamento dos métodos empregados, pode ser verificado nos itens que seguem.

- Resistência à compressão: avaliada em 6 corpos de prova cilíndricos (20x40mm), curados a 100°C durante 18 horas;
- Resistência à tração na flexão: determinada em 3 corpos de prova prismáticos (20x20x100mm), curados a 100°C durante 18 horas;
- Módulo de elasticidade: determinado em 3 corpos de prova prismáticos (20x20x100 mm), curados a 100°C durante 18 horas.
- Calorimetria: avaliada por calorimetria isotérmica de condução, para as matrizes a 23°C durante 48 horas de hidratação, sem repetições.
- Comportamento reológico: avaliado por meio de reometria rotacional e ensaio de mini-slump, após 10 minutos do início da mistura, sem repetições;
- Densidade aparente: no estado fresco, determinada por pesagem dos moldes cilíndricos, e no estado endurecido, pela pesagem e determinação do volume dos corpos-prova prismáticos;
- Difração de raios-X: determinada para amostras em pó, com partículas menores do que 75 µm, congeladas em nitrogênio líquido, liofilizadas durante 18 horas, e secas em estufa a 100°C. Sem repetições;
- Análise termogravimetria: realizada em amostras pulverizadas, com partículas menores do que 75 µm, congeladas em nitrogênio líquido, liofilizadas durante 18 horas, e secas em estufa a 100°C. Sem repetições.
- Porosimetria de intrusão de mercúrio: realizada em amostras prismáticas (6x10x10mm), retiradas do interior do corpo de prova cilíndrico. Liofilizadas durante 18 horas e secas em estufa a 100°C. Sem repetições
- Microscopia eletrônica de varredura: realizada em fragmentos de um prisma (10x10x20mm), retirados do interior dos corpos de prova cilíndricos. Receberam tratamento superficial com ouro.

### 3.2.1 Composição e preparo das matrizes

A Tabela 6 apresenta as matrizes estudadas nesta tese. A matriz M1, sem nanossílica, foi utilizada como referência. A composição desta matriz foi estabelecida considerando os resultados publicados por Park et al. (2008). Com teores de 25% de microssílica e 25% de filer de quartzo. Considerando os teores entre 0,5 e 10% de nanossílica, citados na Tabela 1. Optou-se pelo uso de teores entre 0,05 e 6,4% de nanossílica, em substituição à massa total de finos.

**Tabela 6 - Composição porcentual em massa das matrizes**

Matriz	CP(%)	FQ(%)	MS(%)	nS <sub>1</sub> (%)	nS <sub>2</sub> (%)	nS <sub>3</sub> (%)
M1-0nS	50,00	25,00	25,00	0,00	0,00	0,00
M2-0,05nS	49,99	24,98	24,98	0,03	0,01	0,01
M3-0,1nS	49,98	24,98	24,96	0,04	0,04	0,02
M4-0,2nS	49,95	24,92	24,92	0,08	0,10	0,03
M5-0,4nS	49,80	24,89	24,89	0,16	0,20	0,06
M6-0,8nS	49,52	24,82	24,82	0,31	0,40	0,13
M7-1,7nS	49,10	24,49	24,49	0,65	0,81	0,26
M8-3,2nS	48,40	24,2	24,2	1,99	0,95	0,26
M9-6,4nS	46,89	23,49	23,49	3,99	1,88	0,52

A composição das matrizes com nanossílica, foi estabelecida empregando-se a Equação 1 (Funk e Dinger, 1994).

$$CPFT = \frac{D_p^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q}$$

#### Equação 1

onde:

CPFT – porcentagem passante;

D<sub>L</sub> – diâmetro da maior partículas (µm);

D<sub>S</sub> – diâmetro da menor partículas

$D_p$  – diâmetro da partícula ( $\mu\text{m}$ );  
 $q$  – coeficiente de distribuição;

Nesta equação, foram fixados os valores de  $D_L = 75 \mu\text{m}$  e de  $D_S = 0,001 \mu\text{m}$  (1 nm). Os coeficientes de  $q$  assumiram os valores de 0,50, 0,55 e 0,61 para as matrizes M9-6,4nS, M8-3,2nS e M7-1,7nS, respectivamente. Para a matriz M6-0,8nS, os teores das nanossílicas 1, 2 e 3 ( $nS_1$ ,  $nS_2$ ,  $nS_3$ ), foram estabelecidos como a metade dos valores empregados na matriz M7-1,7nS. O mesmo procedimento foi replicado para as matrizes M5-0,4nS, M4-0,2nS, M3-0,1nS e M2-0,05nS. Os teores de cada matéria-prima, foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Para que a composição granulométrica das matérias-primas, se aproximasse o máximo possível da granulometria calculada pela Equação 1 (Yu et al. 2014).

Para todas as matrizes foram empregadas duas relações água/finos ( $a/f$ ) = 0,25 e 0,30, em massa. O teor de superplastificante em suspensão, foi mantido fixo e representa 4% da massa de finos. Este valor foi estabelecido, considerando os dados publicados por Kalho et al. (2016) para concretos de ultra alta resistência com relações água/aglomerante entre 0,35 e 0,25. A quantidade de água presente no aditivo, foi descontada da água da mistura. Para o teor de sólidos determinado, a quantidade de aditivo representa 1,42% da massa total de finos.

No preparo das misturas, foram homogeneizados previamente o aditivo, as suspensões de nanossílica e a água deionizada. Para a mistura dos pós (cimento puro + filler de quartzo + microssílica) e da suspensão (aditivo + nanossílicas + água), foi utilizado um misturador de bancada. Empregando-se uma haste tipo *cawles* de fluxo axial, com 6 cm de diâmetro. As misturas foram conduzidas a uma velocidade de 586 rpm. Aos pós contidos no recipiente de mistura, foram acrescentados 2/3 da massa da suspensão (aditivo + nanossílicas + água), e feita a homogeneização durante 2 minutos (120s). Em seguida, o 1/3 restante da massa da suspensão (aditivo + nanossílicas + água), e uma nova homogeneização foi feita por mais 2 minutos (120s). Resultando num tempo total de mistura de 4 minutos. Para cada batelada, foram misturados entre 625 e 650 g de material.

### 3.2.2 Calorimetria

A cinética de reação das matrizes foi determinada por meio de calorimetria isotérmica, utilizando-se um Calorímetro TAM-AIR TA Instruments. As medidas foram feitas no Laboratório de Aplicação de Nanotecnologia em Construção Civil (NanoTech/UFSC), após 10 minutos do início da mistura. A uma temperatura de 23°C, durante 48 horas.

### 3.2.3 Comportamento reológico

A caracterização reológica das matrizes apresentadas na Tabela 6, foi realizada para as duas relações água/finos estudadas, 0,25 e 0,30. As propriedades reológicas das matrizes, foram determinadas empregando-se uma geometria do tipo placa-placa serrilhada, em amostras com 1,00 mm de espessura (gap). Foram determinados os reogramas para taxas entre 10 a 100 rpm com intervalos de 10 rpm (trecho ascendente). As suspensões foram mantidas a 100 rpm durante 30 segundos, e em seguida, determinados os reogramas para o taxas entre 100 e 10 rpm, com intervalos de 10 rpm (trecho descendente). A suspensão foi mantida 30 segundos em cada rotação, e os dados foram coletados a uma taxa de 1 ponto por segundo. Considerando os 3 últimos valores de cada patamar. Todos os ensaios de reometria rotacional, foram realizados após 10 minutos da adição de água à mistura. As medidas foram conduzidas para amostras a 23°C, utilizando-se um reômetro Rheoterm Mars 2.

A fluidez das matrizes também foi avaliada por meio do ensaio de mini-slump. Empregando-se um aparato de acrílico, placa de vidro plano e papel milimetrado. Todas as medidas foram realizadas a 23°C, após 30 segundos de fluxo. Decorridos 11 minutos da adição de água à mistura. A densidade das matrizes no estado fresco, foi determinada pela pesagem dos moldes cilíndricos preenchidos. Decorridos cerca de 15 minutos do início da mistura. O ar incorporado foi calculado a partir da razão entre a densidade determinada experimentalmente, e a densidade teórica das suspensões. Sendo a densidade teórica da argamassas, calculada conforme a Equação 2.

$$ds = \left[ \frac{(CP) + (FQ) + (MS) + (nS) + \left(\frac{a}{f}\right)}{(CP) + (FQ) + (MS) + (nS) + \left(\frac{a}{f}\right)} \right]$$

### Equação 2

onde:

- CP – é a porcentagem de cimento puro;
- $d_{CP}$  – é a densidade do cimento puro ( $\text{g/cm}^3$ );
- FQ – é a porcentagem de filer de quartzo;
- $d_{FQ}$  – é densidade do filer de quartzo ( $\text{g/cm}^3$ );
- MS – é a porcentagem de microssilica;
- $d_{MS}$  – é a densidade da microssilica ( $\text{g/cm}^3$ );
- nS – é a porcentagem da nanossilica.
- $d_{nS}$  – é a densidade da nanossilica ( $\text{g/cm}^3$ );
- a/f – é a relação água/finos;

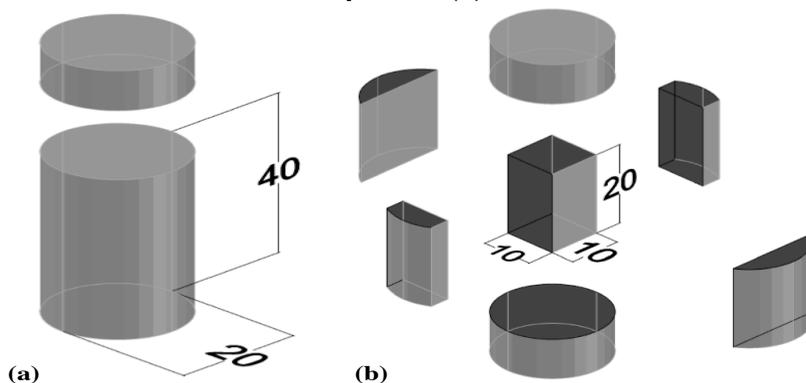
#### 3.2.4 Propriedades mecânicas

Foram moldados 8 corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 20 mm e altura de 50 mm, e 3 corpos de prova prismáticos (20x20x100 mm), mantidos durante 24 horas a temperatura ambiente (23°C). Após desmoldagem, foram imersos em solução de água saturada de hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$ . Para a cura dos corpos de prova, foi tomada como referência a norma técnica ABNT NBR 8045 (1993) Concreto - Determinação da resistência acelerada à compressão – Método da água em ebulição. Entretanto, as amostras foram mantidas a 100°C durante 18 horas, ao invés de 3 horas, como preconiza a norma. O período de cura foi estendido, a fim de se obter um valor mais próximo a resistência final das amostras. E por representar, aproximadamente, o tempo entre dois dias de trabalho. Considerando-se uma jornada diária de 8 horas, comumente empregada em processos industriais.

A resistência à compressão foi medida em 6 corpos de prova cilíndricos. Cujas faces superiores foram aparadas, por corte com serra sob refrigeração com água. Resultando em amostras com diâmetro de 20 mm e 40 mm de altura, como ilustra a Figura 32 (a). Os ensaios de resistência à compressão foram realizados empregando-se uma máquina universal de ensaios Instron 5569. Sob taxa de carregamento de 1,0 MPa/s, utilizando-se uma célula de carga de 50 kN. A resistência à

tração na flexão e o módulo de elasticidade dinâmico das amostras prismáticas foram determinados conforme ASTM C674 (2013) e ASTM 1876 (2009), respectivamente. Para determinação da resistência à tração na flexão, foi utilizada uma célula de carga de 5 kN.

**Figura 32 – Representação esquemáticas dos corpos de prova (a) Resistência à compressão. (b) Microestrutura**



### 3.2.5 Microestrutura

Para a porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP), um corpo de prova foi cortado como ilustra a Figura 32 (b). A distribuição do tamanho dos poros, foi determinada no terço médio do prisma com 10x10x20 mm. As amostras foram liofilizadas durante 18 horas, e secas a 100°C antes do ensaio. As amostras foram mantidas sob vácuo de 6,6 kPa, durante 5 minutos. A pressão aplicada no mercúrio variou de 3,5 kPa a 227 MPa, com tempo de estabilização de 5 minutos para cada patamar. O diâmetro dos poros foi calculado aplicando o modelo modificado de Washburn, conforme a Equação 3.

$$dp = \frac{-\phi\gamma_{\infty} \cos \theta}{p} + 4b \cos \theta$$

### Equação 3

onde:

$\phi$  – é o coeficiente de forma do poro (3);

$\gamma$  – é a tensão superficial do mercúrio (0,485 N/m);

$\theta$  - é o ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro ( $130^\circ$ );  
P - é a pressão aplicada no mercúrio (6,6 kPa – 227 MPa);  
b - é o raio atômico do mercúrio (270 picômetros);

A absorção de água, a densidade aparente, a porosidade aparente, e a densidade real das misturas foram determinadas conforme ASTM C373 (2014). Estas propriedades foram medidas nas seis metades, resultantes da ruptura dos corpos de prova prismáticos.

Para determinação dos produtos de hidratação, duas partes do prisma ilustrado na Figura 32 (b) foram moídas. O pó obtido foi peneirado na peneira de malha #200 (0,075 mm). As amostras foram imersas em nitrogênio líquido, liofilizadas durante 18 horas e secas a  $100^\circ\text{C}$ . A identificação das fases presentes na matriz cimentícia hidratada, foi realizada por meio de difratometria de Raios-X (DRX). As medidas foram realizadas em amostras dispostas aleatoriamente. Os dados foram coletados empregando-se um difratômetro Philips Panalytical X'Pert PRO MPD, com tubo de cobre (Cu), potência de 40 kV, corrente de 30 mA, passo angular de  $0.2^\circ/\text{s}$ , ângulo de varredura ( $2\theta$ )  $5-70^\circ$ , e tempo por passo de 50 s. Foi utilizado como padrão interno alumina pura ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), adicionada às amostras em uma proporção de 1:9. As medidas foram realizadas no Laboratório de difração de raios-X da Universidade Estadual de Londrina. A água quimicamente combinada e o dióxido de carbono presente no carbonato de cálcio, foram quantificados por meio de análise termogravimétrica. Para temperaturas entre  $100$  e  $990^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , em cadinho de alumina. Para amostras de 45 a 50 mg, sob fluxo de nitrogênio de 20 ml/min. As medidas de difratometria e análise termogravimétrica, foram realizadas no Laboratório de Nanotecnologia Aplicada a Construção Civil (NanoTech/UFSC).

O resíduo insolúvel das matrizes foi determinado conforme ASTM C114 (2013). Primeiramente, as amostras foram dispersas em 25 ml de água deionizada, em seguida foram diluídos na suspensão 5 ml de ácido clorídrico ( $\text{HCl} = 37\%$ ) e adicionados 50 ml de água deionizada a  $90^\circ\text{C}$ . A suspensão foi mantida sob agitação a  $90^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. O resíduo insolúvel foi obtido por meio da filtração da suspensão, com papel filtro descrição. O papel filtro e o resíduo insolúvel foram imersos em solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH} = 10\text{g/l}$ ). O resíduo insolúvel foi removido do papel filtro com água deionizada. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica a  $90^\circ\text{C}$ , durante 15 minutos. Após novo

processo de filtração, o resíduo insolúvel foi seco em estufa a 105°C e calcinado em forno mufla à 950 °C durante 1 hora.

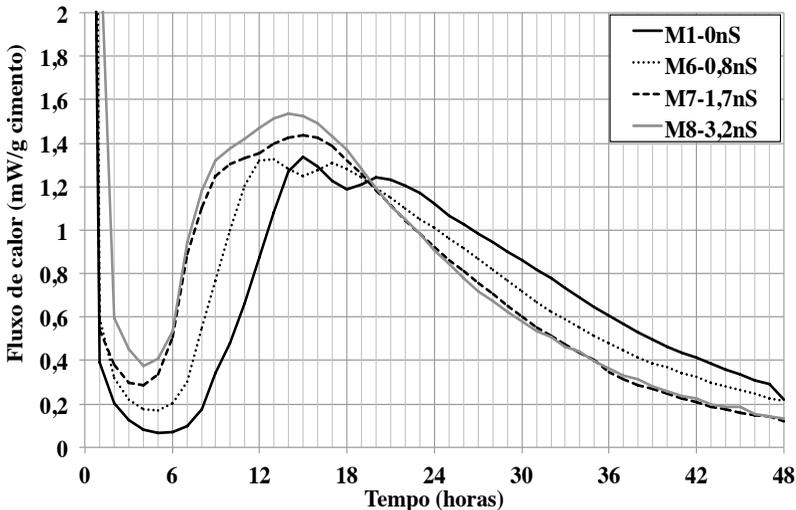
Para os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram utilizadas as matrizes M9-6,4nS e M2-0,05nS. Os prismas com (10x10x20mm) foram quebrados, sendo selecionado um dos fragmentos da parte interna. Estes pequenos fragmentos, receberam tratamento superficial com ouro. As micrografias e análises químicas foram obtidas empregando um microscópio eletrônico de varredura Philips Quanta FEI 600. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microscopia e Microanálise da Universidade Estadual de Londrina (LMEM/UEL).

## 4 RESULTADOS

### 4.1 CALORIMETRIA

Nas Figuras 33 e 34 são apresentadas as curvas de calorimetria das matrizes M1-0nS, M6-0,8nS, M7-1,7nS e M8-3,2n, para a relação água/finos de 0,30 e 0,25, respectivamente. O fluxo de calor medido, refere-se a massa de cimento puro. A Tabela 7 apresenta os valores do calor total liberado, do tempo de indução e da taxa de reação durante o período de aceleração, para as duas relações água/finos estudadas.

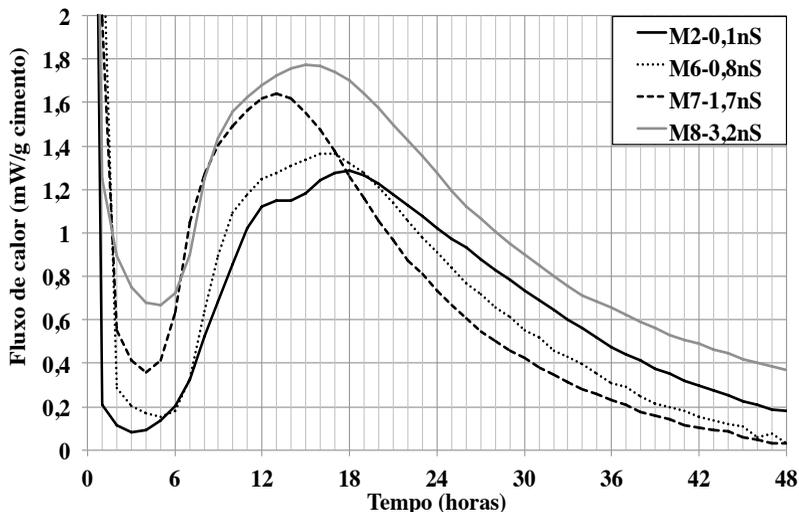
**Figura 33 – Calorimetria das matrizes M1-0nS, M6-0,8nS, M7-1,7nS e M8-3,2nS – água/finos = 0,30**



Nota-se que o calor total desprendido, apresenta uma tendência de aumento em função da quantidade de nanossilica. Considerando os dados publicados por Wu, et al. 2016 o calor acumulado se reduz cerca de 10% quando a quantidade de nanopartículas, em pó, atinge um teor de 2% em massa. Para os dados publicados por Yu et al. (2014), o calor acumulado aumenta cerca de 10% quando a quantidade de nanossilica, em suspensão, varia de 0 para 5% em massa. Avaliando os resultados publicados por Rong, et al. (2014), nota-se que o calor acumulado se

reduz, somente para as composições contendo 5% de nanossilica, em suspensão.

**Figura 34 – Calorimetria das matrizes M3-0,1nS, M6-0,8nS, M7-1,7nS e M8-3,2nS – água/finos = 0,25**



O período de indução teve uma duração de seis horas para as matrizes com teores entre 0,1 e 0,4% de nanossilica. Para as matrizes com 0,8, 1,7 e 3,2% de nanossilica, o período de indução tem a duração de aproximadamente cinco, quatro e meia e quatro horas, respectivamente. No que diz respeito a velocidade de reação, nota-se que a taxa de reação aumenta consideravelmente para teores acima de 0,8% de nanossilica. Para Taylor (1990) a duração do período de indução: “é controlada pela nucleação e crescimento do C-S-H formado na reação principal”. Thomas et al. 2009 considera que: “o período de indução ocorre porque o tamanho e o número de regiões de crescimento são pequenos, e que a taxa de reação é proporcional a área superficial de contato entre produtos de hidratação e a solução”. Senff et al. 2013 demonstram que a substituição da microssilica pela nanossilica, e conseqüentemente o aumento na área superficial específica destas sílicas amorfas, reduz o período de indução e aumenta a taxa de reação durante a precipitação dos produtos de hidratação. Com o aumento do teor de nanossilica, têm-se o aumento na superfície específica dos materiais particulados, o que favorece a velocidade de dissolução e precipitação,

reduzindo assim o tempo de indução. Para Rong et al. (2015) este efeito se torna perceptível para um teor de 5% de nanossílica, enquanto para Wu et al. (2016) e Yu et al. (2014) a nanossílica reduz o período de indução, para teores acima de 1%. Estas diferenças podem ser atribuídas principalmente ao tipo e a condição de uso das nanossílicas, suspensão ou pó, e consequentemente à área específica das nanopartículas de sílica.

**Tabela 7 – Calor acumulado, período de indução e taxa de reação das matrizes**

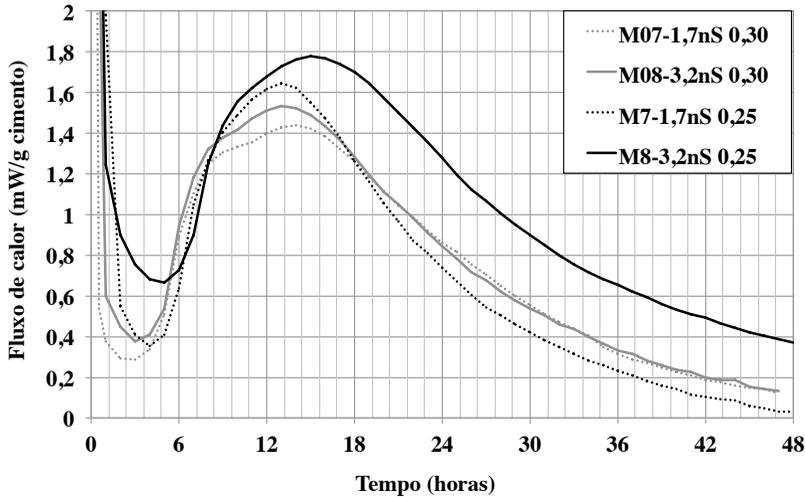
Matrizes	Calor acumulado (mW.h/g)	Período de indução (horas)	Taxa de reação (mW/h.g)
$a/f = 0,25$			
M01-0nS	41,1	6	0,22
M03-0,1nS	35,2	5,5	0,16
M04-0,2nS	38,0	5,5	0,17
M05-0,4nS	37,9	5	0,20
M06-0,8nS	57,2	4,5	0,25
M07-1,7nS	42,3	4	0,31
M08-3,2nS	53,4	3,5	0,26
$a/f = 0,30$			
M01-0nS	37,2	6	0,18
M03-0,1nS	41,7	6	0,15
M04-0,2nS	46,8	6	0,17
M05-0,4nS	34,9	6	0,21
M06-0,8nS	41,3	5,5	0,19
M07-1,7nS	38,7	4,5	0,24
M08-3,2nS	54,6	4	0,26

Quando adicionada na forma de partículas amorfas, como a micro e a nanossílica, têm-se a solubilização dos íons Si na solução, reduzindo assim o tempo necessário para a saturação e precipitação do C-S-H. Quando adicionadas na forma cristalina, as partículas de quartzo apresentam baixa solubilidade. Para nano-quartzo, Land e Stephan (2015) apresentam resultados para os quais o tempo de indução e a taxa de reação se mantêm inalterados, para teores de até 10% de nano-quartzo. Comparando partículas amorfas, sílica coloidal e microssílica, e partículas de quartzo, Thomas et al. (2009) demonstram que a adição das

partículas cristalinas não alteram a cinética de reação das matrizes cimentíceas. E que a adição das partículas vítreas reduzem o período de indução e aumentam a velocidade de reação no período de aceleração. Assim, pode-se inferir que a nanossílica amorfa possui dois efeitos na cinética de reação, atuando ao mesmo tempo como ponto de nucleação devido sua elevada área superficial específica e como uma fonte de íons Si.

Durante o terceiro estágio da reação, nota-se o pico secundário de hidratação, relacionado as reações das fases aluminato, ferro aluminato com o sulfato em suspensão. Para a matriz M6-0,8nS, nota-se o aumento do pico secundário em relação ao pico primário. Aumentando os teores de nanossílica para matrizes M7-1,7nS e M8-3,2nS, têm-se a antecipação destas reações, e a sobreposição do pico secundário ao pico primário de reação. Tornando difícil a distinção entre o pico primário e o pico secundário para a matriz M8-3,2nS. Ao solubilizar-se, as fases  $C_2S/C_3S$  e  $C_3A/C_4AF$  fornecem íons Ca, Si, Al e Fe que precipitam na forma de C-S-H, C-A-H, Afm e CH. Considerando a possibilidade da nanossílica atuar como uma fonte de íons Si, levanta-se a hipótese de uma redução na dissolução das fases  $C_2S/C_3S$ . Assim sendo, não haveria uma interferência direta na dissolução das fases  $C_3A$  e  $C_4AF$ , que precipitariam na forma de C-A-H, Afm e C-S-H, consumindo os íons Si solubilizados pela nanossílica. Como consequência, a disponibilidade de íons Al e Fe aumentaria, pois parte dos íons Ca foram consumidos na formação do C-S-H, e não na formação das fases C-A-H e Afm. Segundo Land e Stephan a intensidade e posição do pico secundário está associado ao teor de sulfatos. Thomas et al. 2009 demonstram a inexistência deste pico em sistemas contendo  $C_3S$  e nanossílica. Logo, tanto a quantidade de íons sulfato, quanto de íons Al e Fe são os fatores determinantes para o ocorrência do pico secundário. Explicando assim a interferência da nanossílica na cinética de reação das fases  $C_3A$  e  $C_4AF$ .

**Figura 35 – Calorimetria das matrizes M3-0,1nS, M6-0,8nS, M7-1,7nS e M8-3,2nS – água/finos = 0,25 e 0,30**



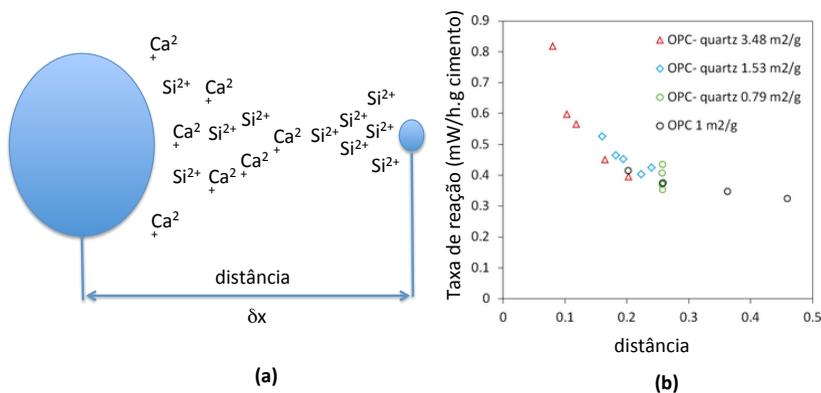
Comparando as curvas de calorimetria das matrizes M7-1,7nS e M8-3,2nS, para as duas relações água/finos estudadas, Figura 35 e Tabela 7. Nota-se que o calor total liberado é maior para as relações água/finos 0,25. Os períodos de indução são maiores para a relação água/finos 0,30. Segundo Aictin (2000): “como existe menos água disponível, a água torna-se mais rapidamente saturada como os íons responsáveis pelo desenvolvimento dos produtos de hidratação”. Considerando a taxa de reação das matrizes, nota-se que as matrizes com relação água/finos 0,25 apresentam valores maiores do que os determinados para a relação água/finos 0,30.

Para matrizes cimentícias dosadas cimento branco, 1% de aditivo policarboxilato, e relação água/cimento entre 0,20 e 0,30. Justus *et al.* (2014) apresenta resultados que indicam o aumento da cinética de reação em função da relação água/cimento. Avaliando os resultados publicados por Bentz *et al.* (2009), para matrizes cimentícias com relações água/cimento entre 0,325 e 0,45, e Quarcioni (2009) para misturas com relações água/cimento de 0,4 e 0,45. A relação água/cimento apresenta pequena influência no calor liberado, e as matrizes com menor quantidade de água, apresentam valores ligeiramente superiores. Kirby & Biernark (2012) indicam que o calor de hidratação se reduz em função da quantidade de água, para misturas com relações água/cimento entre 0,3 e 0,77. Assim como para

argamassas com relação água/cimento 0,3 e 0,6, como atestam os resultados publicados por Hu et al. (2014).

Segundo Aictin (2000): “a hidratação subsequente das porções não hidratadas das partículas grandes é um processo lento através de reações no estado sólido”. Segue o autor: “a hidratação vai se reduzindo porque é controlada predominantemente pela difusão das moléculas de água através das camadas de hidratos”. Considerando que a hidratação ocorre por meio de um processo de difusão, no qual os íons tem que percorrer uma distância ( $\delta x$ ), pode-se inferir que a distância de entre as partículas terá uma influência direta na taxa desta reação, como ilustra a Figura 36 (a). Na Figura 36 (b) Berodier e Scrivener (2014) apresentam resultados que demonstram esta influência da distância entre as partículas (IPS) na taxa de reação de matrizes cimentícias.

**Figura 36 (a) Representação esquemática do processo de difusão (b) Efeito da distância de separação entre as partículas na taxa de reação – Adaptado de Berodier e Scrivener (2014)**



Disto conclui-se que a relação água/finos influência de modo diferente a hidratação das matrizes cimentícias. Para grandes distâncias a taxa de reação tende a se estabilizar. Aproximando as partículas a taxa tende a aumentar. Todavia há uma quantidade mínima de água, para que a hidratação ocorra.

## 4.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

Para o cálculo das propriedades reológicas das matrizes foi utilizado o modelo de Bingham, descrito na Equação 4. As propriedades reológicas, foram calculadas para os dados obtidos no trecho descendente do reograma. Para taxas de 100 a 10 rpm, com intervalos de 10 rpm.

$$\tau = \tau_0 + \eta\gamma$$

Equação 4

onde:

$\tau$  – é a tensão cisalhante (Pa);

$\tau_0$  – é a tensão de escoamento aparente (Pa);

$\gamma$  - é a taxa de cisalhamento da amostras (1/s);

$\eta$  - é a viscosidade plástica da suspensão (Pa.s);

Os reogramas das matrizes M1-0nS, M3-0,1nS, M4-0,2nS e M5-0,4nS com relação água/finos 0,25 são apresentados na Figura 37. Verifica-se que as matrizes M3-0,1nS e M4-0,2nS apresentam comportamento reológico muito semelhante a matriz M1-0nS. Somente a matriz M5-0,4nS, apresenta um comportamento reológico diferente das demais suspensões. Na Figura 38 são apresentados os reogramas das matrizes M1-0nS, M6-0,8nS, M7-1,7nS e M8-3,2nS com relação água/finos 0,25. Para a matriz M6-0,8nS, nota-se uma pequena diferença em relação à matriz M1-0nS.

Para a matriz M7-1,7nS, nota-se um aumento significativo na tensão cisalhante, quando comparadas à matriz M1-0nS. Para a matriz M8-3,2nS, verifica-se que ao dobrar a quantidade de nanopartículas, as tensões aumentam quase quatro vezes. Avaliando os trechos ascendente e descendente dos reogramas, para as matrizes M7-1,7nS e M8-3,2nS, nota-se uma grande área entre estes os trechos. Esta área ou diferença, representa a condição de aglomeração das partículas. Para as matrizes com relação água/finos de 0,25, fica evidente que as nanopartículas passam a influenciar o comportamento o comportamento reológico, para teores acima de 0,8% (M6-0,8nS).

Figura 37 – Reogramas das matrizes M1-0nS, M3-0,1nS, M4-0,2nS e M5-0,4nS com relação água/finos 0,25

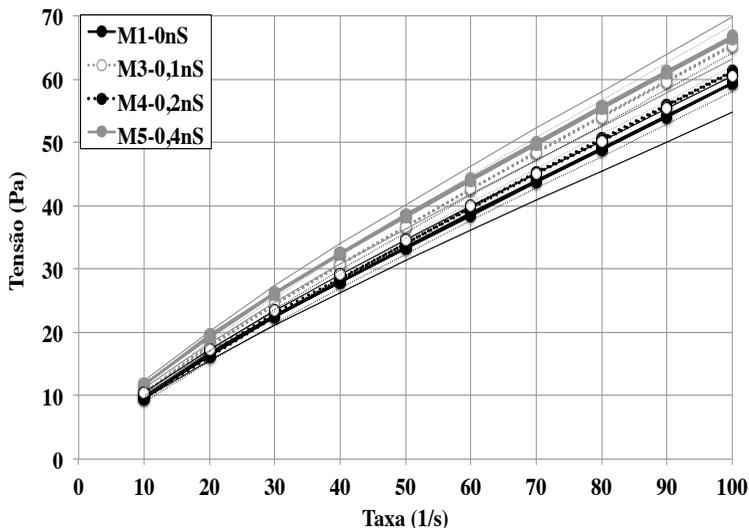
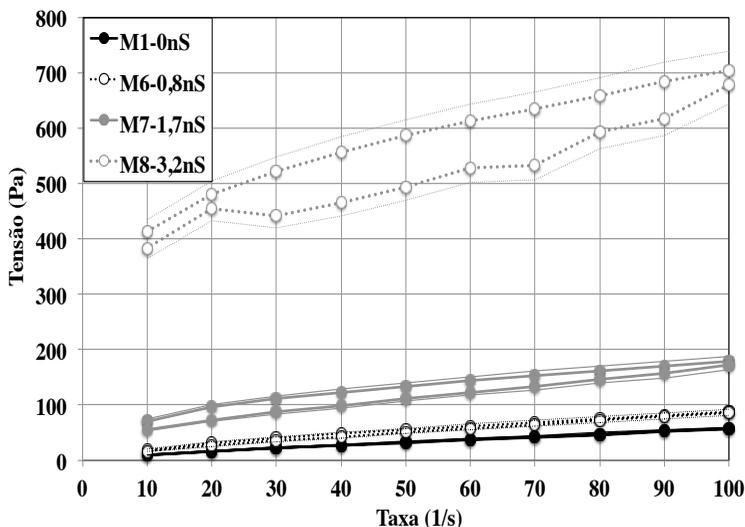


Figura 38 - Reogramas das misturas com relação água/finos 0,25 e teores de nanossilica entre 0 e 3,2%



Na Tabela 8 estão listados os valores da tensão de escoamento aparente ( $\tau_0$ ) e da viscosidade ( $\eta$ ), calculados a partir do modelo de Bingham. Também são apresentados o espalhamento, obtido pelo ensaio

de mini-slump, e os valores da área superficial volumétrica (VSA), da concentração volumétrica ( $V_s$ ) ou teor de sólidos, da porosidade teórica entre as partículas ( $P_0$ ) e da distância de separação entre as partículas (IPS). A área superficial volumétrica (VSA) foi determinada conforme a Equação 5 (Funk e Dinger, 1994).

$$VSA = SSA \times d_s$$

### Equação 5

onde:

SSA – é a área superficial das partículas ( $m^2/g$ );

$d_s$  – é densidade das partículas ( $g/cm^3$ );

A porosidade teórica ( $P_0$ ) das partículas foi estimada a foi estimada a partir da distribuição do tamanho das partículas, empregando-se o modelo proposto por Yu e Standish (1991) e Yu e Standish (2003). Por fim, a distância de separação entre as partículas (IPS) foi calculada por meio da Equação 6, proposta por Funk e Dinger (1994).

$$IPS = \frac{2}{VSA} \left[ \left( \frac{1}{V_s} \right) - \left( \frac{1}{1 - P_0} \right) \right]$$

### Equação 6

onde:

VSA – é a área superficial volumétrica ( $m^2/cm^3$ );

$V_s$  – é a concentração volumétrica (%);

$P_0$  – é a porosidade teórica calculada (%);

A influência da distância de separação entre as partículas (IPS) na tensão de escoamento ( $t_0$ ) e na viscosidade ( $\eta$ ) das matrizes pode ser visualizada na Figura 39, para as duas relações água/finos estudadas. Com a adição da nanossílica, têm-se um aumento na área superficial, e consequentemente, uma redução na distância de separação entre as partículas. Para as matrizes com relação água/finos 0,30 a tensão de escoamento vai de 2 para 12 Pa, cerca de seis vezes, quando o teor de nanossílica varia de 0 para 3,2%. Para pastas de cimento com nanossílica e relação água/aglomerante de 0,41, Hou et al. (2013) apresentam um aumento de cerca de quatro vezes na tensão de

escoamento das suspensões. Senff et al. (2009) relatam um aumento de cerca de cinco vezes, para argamassas com 2,5% de nanossílica. Enquanto, para as matrizes com relação água/finos 0,25 a tensão de escoamento varia de 5 para 360 Pa, quando o teor de nanossílica varia de 0 para 3,2%.

Flatt & Bowen (2006) restringiram às forças de Van der Waals o modelo para determinação da tensão de escoamento de uma suspensão, que pode ser calculada a partir da Equação 7. Esta condição demonstra que a tensão de escoamento de uma suspensão será inversamente proporcional ao quadrado da distância de separação entre as partículas ( $1/IPS^2$ ), explicando esta diferença, entre as tensões de escoamento para as matrizes com e sem nanossílica, assim como para as duas relações e relação água/finos.

$$F_{VDW} = A_0/(12s^2)$$

### **Equação 7**

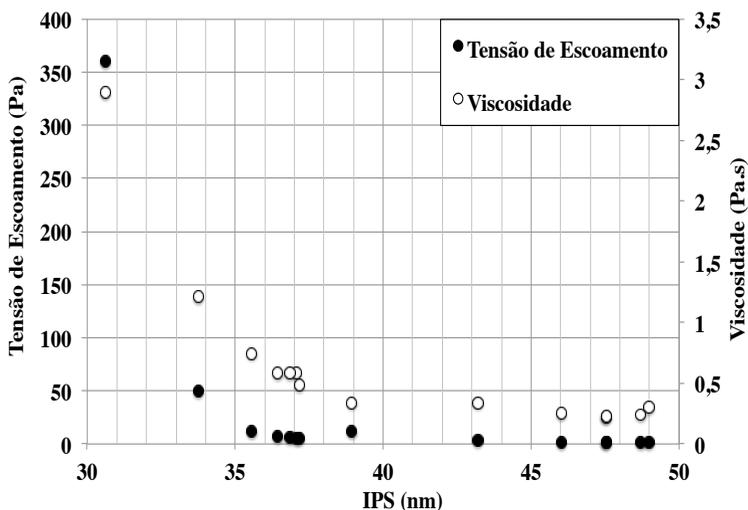
onde:

$A_0$  – é a constante de Hamaker –  $6,5 \cdot 10^{-20}$  para esferas de vidro;  
 $s$  – é a distância de separação entre as partículas (IPS);

**Tabela 8 – Propriedades reológicas das suspensões**

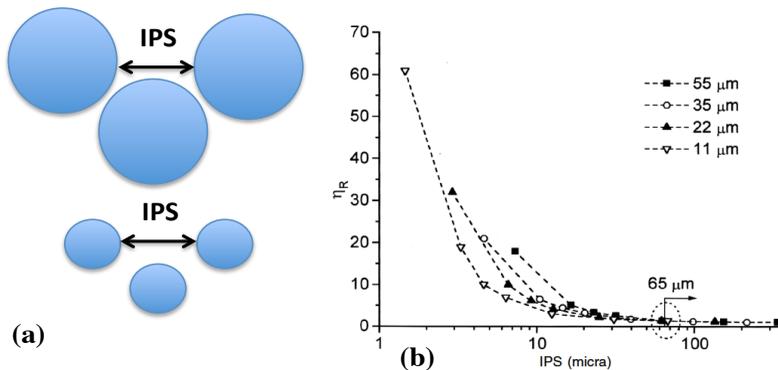
	VSA (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	V <sub>s</sub> (%)	P <sub>0</sub> (%)	IPS (nm)	τ <sub>0</sub> (Pa)	η (pa.s)	Mini- slump (mm)
água/finos = 0,25							
M1-0nS	11,50	59,4	20,1	37,19	5,06	0,49	158,77
M2-0,05nS	11,61	59,4	20,0	37,12	n.d.	n.d.	n.d.
M3-0,1nS	11,70	59,4	19,8	37,06	5,06	0,56	158,87
M4-0,2nS	11,89	59,4	19,5	36,86	5,98	0,59	179,2
M5-0,4nS	12,25	59,4	19,0	36,42	7,48	0,59	152,07
M6-0,8nS	12,97	59,5	18,0	35,54	11,6	0,75	142,2
M7-1,7nS	14,4	59,5	16,2	33,75	50,26	1,21	104,49
M8-3,2nS	16,27	59,6	15,2	30,61	359,9	2,89	79,39
M9-6,4nS	20,63	59,7	12,6	25,62	n.d.	n.d.	n.d.
água/finos = 0,30							
M1-0nS	11,5	55,0	20,1	49,00	2,06	0,30	159,79
M2-0,05nS	11,61	55,0	20,0	48,86	n.d.	n.d.	n.d.
M3-0,1nS	11,7	55,0	19,8	48,71	1,21	0,24	156,11
M4-0,2nS	11,89	55,0	19,5	47,54	1,27	0,22	178,10
M5-0,4nS	12,25	55,0	19,0	47,53	1,96	0,23	143,96
M6-0,8nS	12,97	55,0	18,0	46,04	2,10	0,25	127,29
M7-1,7nS	14,4	55,0	15,0	43,19	4,17	0,34	112,35
M8-3,2nS	16,27	55,1	15,2	38,94	12,18	0,59	86,27
M9-6,4nS	20,63	55,3	12,6	32,15	n.d.	n.d.	n.d.

**Figura 39 – Efeito da distância de separação entre as partículas (IPS) na tensão de escoamento das matrizes**



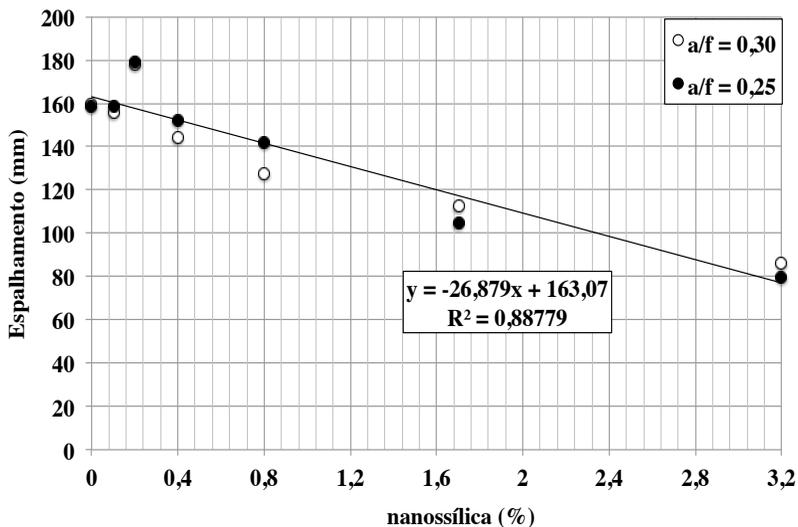
Para relação água/finos 0,30, a viscosidade varia de 0,3 Pa.s para 0,59 Pa.s quando o teor de nanossílica aumenta de 0 para 3,2%. Enquanto, para a relação água/finos 0,25, têm-se valores variando de 0,49 e 2,89 Pa.s quando a quantidade de nanossílica muda de 0 para 3,2%. Pileggi et al. (2000) apresentam um conceito de interferência entre as partículas, que correlaciona a distância de separação entre as partículas (IPS) e o diâmetro das partículas ( $D_p$ ), como ilustra a Figura 40 (a). Dependendo do IPS e do tamanho das partículas, ocorre um bloqueio ou um maior grau de interferência entre as partículas, que resulta no aumento expressivo da viscosidade da suspensão, como pode ser visualizado na Figura 40 (b). Nota-se a ocorrência de uma distância de separação entre as partículas (IPS), para a qual a área superficial volumétrica (VSA) e o teor de nanopartículas são elevados, que implicam no aumento exponencial da viscosidade. Quando a distância de separação entre as partículas é grande, a área superficial e o teor de nanossílica são baixos, tem-se variações pequenas na viscosidade. Logo, há uma distância de separação entre as partículas (IPS), para a qual a nanossílica passa a apresentar um efeito mais intenso na viscosidade das matrizes.

**Figura 40 – Efeito da distância de separação entre as partículas**

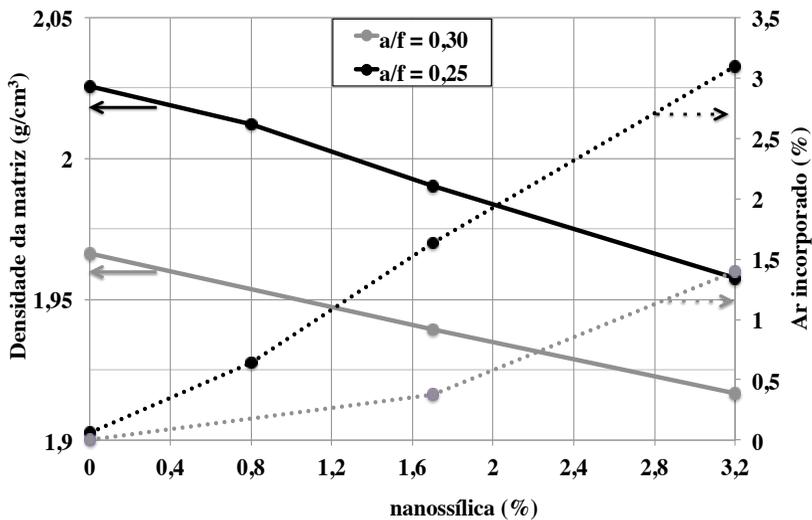


A Figura 41, apresenta o efeito da nanossílica no espalhamento das matrizes, para as duas relações água/finos avaliadas. Nota-se que a fluidez das matrizes, se reduz linearmente com o aumento nos teores de nanossílica. Reduzindo-se a quase à metade, se comparadas as matrizes M1-0nS e M8-3,2nS. Com a redução na distância de separação entre as partículas (IPS), têm-se o aumento na tensão de escoamento e na viscosidade das matrizes, e a diminuição na fluidez das matrizes. Este efeito da nanossílica na fluidez das matrizes foi o mesmo observado por Senff et al. (2009), Yu et al. (2014) e Wu et al. (2015) de redução da fluidez em função da quantidade de nanossílica. Na Figura 42, pode-se avaliar o efeito da adição da nanossílica na densidade aparente e no ar incorporado. Para as duas relações água/finos estudadas, verifica-se uma redução linear na densidade das matrizes em função da quantidade de nanopartículas. Esta redução pode ser explicada, pelo aumento no ar incorporado pelas matrizes em função da quantidade de nanossílica. Nota-se que as matrizes com relação água/finos 0,25 apresentam um teor de ar incorporado maior do que as matrizes com relação água/finos 0,30. Esta diferença, pode em parte, ser atribuída aos valores maiores da viscosidade ( $\eta$ ) nas matrizes com menor relação água/finos. As bolhas de ar incorporadas na mistura, encontrarão maior dificuldade de movimentação na matriz, pelo aumento na viscosidade. Estes resultados, de aumento no ar incorporado pela mistura em função da quantidade de nanossílica, são semelhantes aos publicados por Senff et al. (2009) e Yu et al. (2014).

**Figura 41 – Efeito do teor de nanossilica no espalhamento das matrizes**



**Figura 42 – Efeito da nanossilica no ar incorporado e na densidade aparente das matrizes**



### 4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

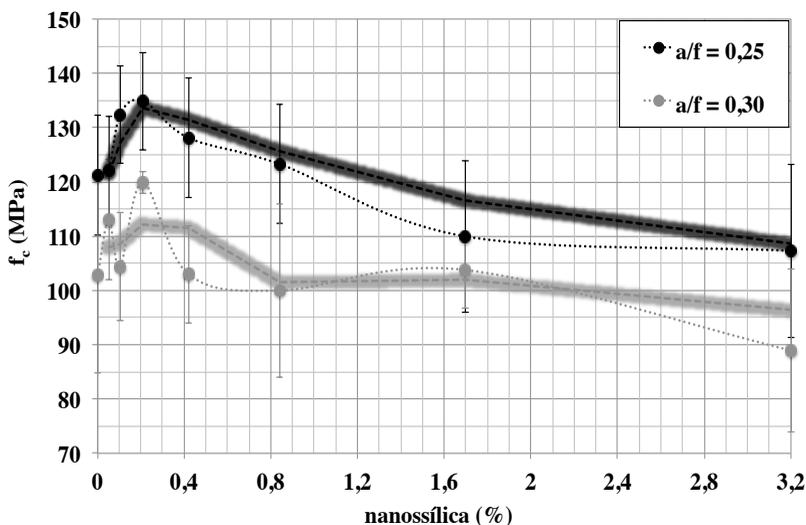
Na Tabela 9 são apresentados os valores das propriedades mecânicas das matrizes, com relação água/finos 0,25 e 0,30. Estão listados os valores médios e o desvio padrão (D.P.) da resistência à compressão ( $f_c$ ), da resistência à tração na flexão ( $f_t$ ) e do módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ).

**Tabela 9 – Propriedades mecânicas das matrizes**

Matriz	água/finos 0,25					
	$f_c$ (MPa)		$f_t$ (MPa)		$E_d$ (GPa)	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
M1-0nS	121	11	13,8	0,4	25,9	1,2
M2-0,05nS	122	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
M3-0,1nS	132	9	11,9	0,6	26,4	1,4
M4-0,2nS	135	9	19,1	2,5	25,8	2,1
M5-0,4nS	128	11	10,8	3,5	25,7	0,9
M6-0,8nS	123	11	14,6	1,7	26,6	0,3
M7-1,7nS	110	14	12,0	1,9	25,0	1,1
M8-3,2nS	107	16	11,5	1,9	26,8	0,6
M9-6,4nS	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Matriz	água/finos 0,30					
	$f_c$ (MPa)		$f_t$ (MPa)		$E_d$ (GPa)	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
M1-0nS	103	18	7,4	2,1	24,6	0,2
M2-0,05nS	113	11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
M3-0,1nS	104	10	11,4	0,4	22,8	1,2
M4-0,2nS	120	2	16,0	0,6	20,9	0,6
M5-0,4nS	103	9	8,5	1,5	20,9	0,7
M6-0,8nS	100	16	7,8	1,1	23,1	1,2
M7-1,7nS	104	7	7,0	0,6	22,4	0,4
M8-3,2nS	89	15	7,1	1,0	23,1	1,1
M9-6,4nS	71	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Na Figura 43 são ilustrados os valores médios da resistência à compressão das misturas avaliadas. Para as duas relações água/finos, nota-se a existência de um teor ótimo, para a matriz M4-0,2nS. O gráfico obtido pode ser dividido em duas partes, um trecho para o qual a resistência à compressão apresenta um ganho em relação à matriz M1-0nS, até atingir o teor ótimo. Para teores superiores a 0,2% de nanossílica, nota-se que a resistência à compressão decai potencialmente, em relação ao teor ótimo. Para quantidades maiores do que 0,8% de nanopartículas de sílica, percebe-se que a resistência à compressão das matrizes apresenta valores inferiores à matriz M1-0nS. Para as matrizes M8-3,2nS e M9-6,4nS, a resistência à compressão das matrizes se reduz a 90 e 70% do valor da matriz M1-0nS. Comparando as duas relações água/finos estudadas, têm-se curvas com perfis semelhantes. A diferença entre a resistência à compressão decorre da relação água/finos entre as misturas, 0,25 e 0,30.

**Figura 43 - Efeito da nanossílica na resistência à compressão ( $f_c$ )**

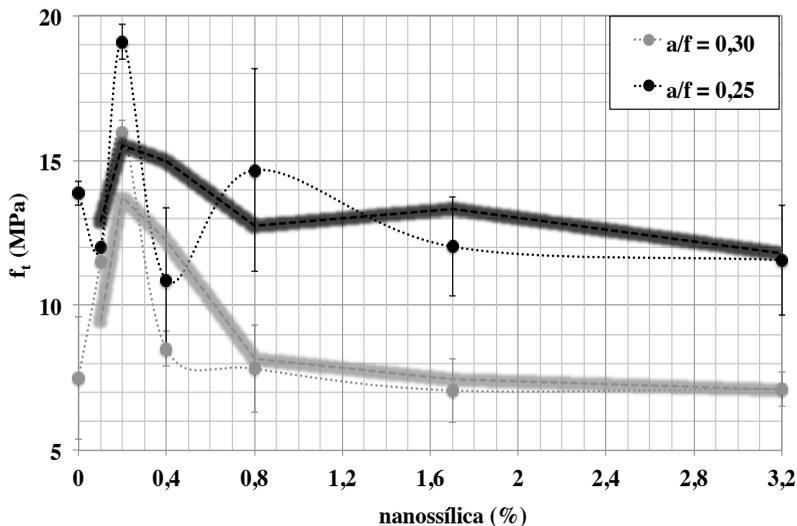


Na Figura 44, pode-se visualizar o efeito da nanossílica na resistência à tração na flexão, nota-se que esta propriedade segue a mesma tendência observada na resistência à compressão das matrizes cimentícias. Para as duas relações água/finos estudadas, percebe-se a ocorrência de um teor ótimo, para a matriz M4-0,2nS. Para quantidades de nanossílica maiores que 0,2% a resistência à tração na flexão se

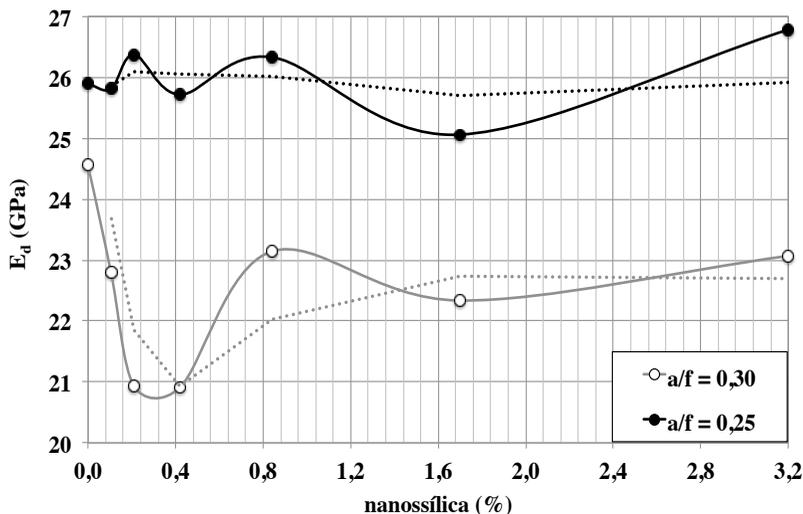
reduz. Atingindo um valor semelhante ao da matriz M1-0nS, para teores de nanopartículas maiores do que 0,8%.

Na Figura 45 são apresentados os resultados do módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ) das matrizes. Para as matrizes com relação água/finos 0,25, observa-se um pequeno aumento no módulo de elasticidade da matriz M4-0,2nS, em comparação à matriz M1-0nS. Para a matriz M5-0,4nS, tem-se um valor menor do que o obtido para a matriz M4-0,2nS. Para as matrizes com relação água/finos 0,30. Nota-se a redução no módulo de elasticidade das matrizes com nanossilica, quando comparadas às matrizes de referência, M1-0nS. Comparando as relações água/finos, percebe-se valores diferentes dos módulos de elasticidade.

**Figura 44 – Efeito da nanossilica na resistência à tração na flexão**



**Figura 45 – Efeito da nanossilica no módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ )**



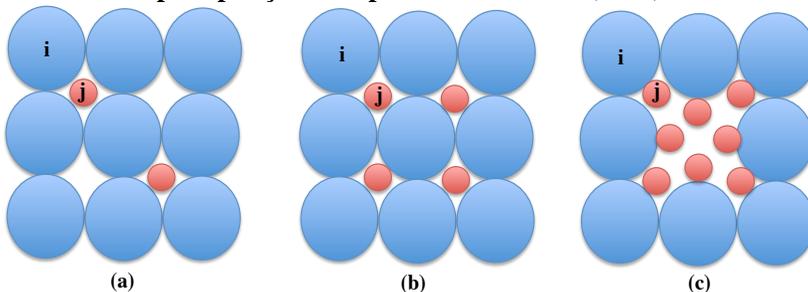
Os resultados de resistência à compressão obtidos mostraram que a nanossilica apresenta um efeito direto nesta propriedade. Para teores de nanossilica inferiores à 0,8%, observa-se um ganho de resistência para as matrizes. Enquanto, para quantidades superiores a 0,8% de nanossilica, as matrizes apresentaram desempenho inferior à mistura sem nanopartículas. Para a resistência à tração na flexão, os resultados obtidos apresentam a mesma tendência observada para a resistência à compressão.

Para concretos sem microssilica, e teores de nanossilica entre 2,5 e 10%, Saloma et al. (2013) apresentam um efeito positivo da nanossilica na resistência à compressão. Atribuindo à pozolanicidade da nanossilica, a diferença com os dados aqui obtidos. Yu et al. (2014) e Amin e el-Hassan (2015), apresentam teores ótimos de 4% e 3% de nanossilica, respectivamente, muito maiores que o valor de 0,2% observado neste trabalho. Para o módulo de elasticidade dinâmico, a variabilidade do ensaio foi superior ao efeito da nanossilica. Para matrizes cerâmicas, Mendes, et al. (2016) apresenta valores de 7 MPa e 48 GPa para a resistência à tração na flexão e módulo de elasticidade dinâmico, compatíveis com os obtidos neste trabalho.

Segundo Callister: compósitos que têm sua resistência aumentada por dispersão, as partículas são, em geral, muito menores,

possuindo diâmetros entre 0,01 e 0,1 mm (10 a 100 nm). As interações partícula-matriz que levam ao aumento da resistência ocorrem no nível atômico ou molecular. O mecanismo de aumento da resistência é semelhante ao endurecimento por precipitação, como ilustra a Figura 46. Enquanto a matriz suporta a maior parte da carga aplicada, as pequenas partículas dispersas evitam ou dificultam o movimento de discordâncias. Dessa forma, a deformação plástica é restringida de modo que os limites de escoamento e de resistência à tração, assim como a dureza são melhorados.

**Figura 46 – Representação esquemática do endurecimento por precipitação. Adaptado de Callister (2006)**



Para um sistema bifásico contendo partículas com diâmetro  $i$  e  $j$ , analogamente, a matriz e as nanopartículas, como ilustra a Figura 46. Com a adição de um pequeno teor de nanopartículas, têm-se o aumento do empacotamento, representado na Figura 46 (a), que resulta no aumento da resistência, como pôde ser observado para teores de 0,05 e 0,1% de nanossílica. Quando o teor de nanossílica atingiu a máxima resistência, pode-se assumir o valor de 0,2% como o limite de solubilidade da fase  $j$  na fase  $i$ , como ilustra a Figura 43 (b). Todavia, ao dobrar novamente a quantidade de nanossílica, para teores maiores do que 0,4% verificou-se a redução na resistência das matrizes, indicando que a redução no empacotamento devido a formação de uma nova fase, constituída por partículas com diâmetro  $j$ , Figura 43 (c). Este mesmo fenômeno de aumento de resistência, até que a matriz atinja um teor ótimo de nanopartículas, seguido de um decréscimo na resistência, também foi observado por Givi et al (2010) para matrizes formuladas com nanossílica, Zhang et al. (2011) para nanopartículas de titânia, Outulu et al. (2011) para nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nestes trabalhos, os teores ótimo de nanopartículas variaram entre 1 e 2% em volume. A diferença entre

os teores ótimos, obtidos neste trabalho em relação aos trabalhos citados, deve-se ao limite de solubilidade, que irá variar conforme a relação entre os diâmetros das partículas  $i$  e  $j$  e a composição granulométrica das matrizes e das nanopartículas.

Porém, não necessariamente, têm-se o aumento no módulo de elasticidade destas matrizes, pois dois materiais podem ter o mesmo módulo de elasticidade, mas tensões de escoamento ou ruptura diferentes. Um exemplo para esta afirmação, são os aços de baixo carbono 1020 e 1040, ambos possuem um módulo de elasticidade de 207 GPa. Todavia os limites de escoamento e de ruptura destas ligas são de 210 e 290 MPa, e 380 e 520 MPa, para as ligas 1020 e 1040, respectivamente, quando laminadas a quente (Callister, 2006).

O módulo dinâmico corresponde a uma deformação instantânea muito pequena, ou o módulo tangente a partir da origem, para tensões de até 10% da carga de ruptura. Segundo Metha & Monteiro (2006) o módulo de elasticidade das matrizes cimentícias pode variar entre 7 e 28 GPa, Taylor (1996) relata valores entre 20 e 30 GPa obtidos a partir de métodos dinâmicos para pastas de cimento, compatíveis com os valores aqui apresentados. Entretanto, estes valores são menores do que os obtidos por Amin e El-Hassan (2014) e Saloma et al. (2013), cujos os valores estão entre 33 e 56 GPa, para concretos com nanossílica. A presença de agregados e a interface matriz-agregado são fatores determinantes no módulo de elasticidade do concreto, que atribuem a nanossílica um efeito diferente do observado na matrizes cimentícias. Enquanto para os concretos, o módulo de elasticidade estático obtido a partir do trecho secante, segue a mesma tendência das resistências à compressão e à tração na flexão. O módulo de elasticidade dinâmico das matrizes estudadas não apresenta uma tendência idêntica as tensões máximas de ruptura, quer sob compressão ou sob tração. Contudo, a porosidade das matrizes, relacionada as diferentes relações água/finos estudadas, mostra-se como o parâmetro que influencia diretamente o módulo de elasticidade das matrizes cimentícias. Taylor (1996) e Metha e Monteiro (2006) atribuem a esta variável, a porosidade, o papel determinante no módulo de elasticidade das pastas de cimento.

## 4.4 MICROESTRUTURA

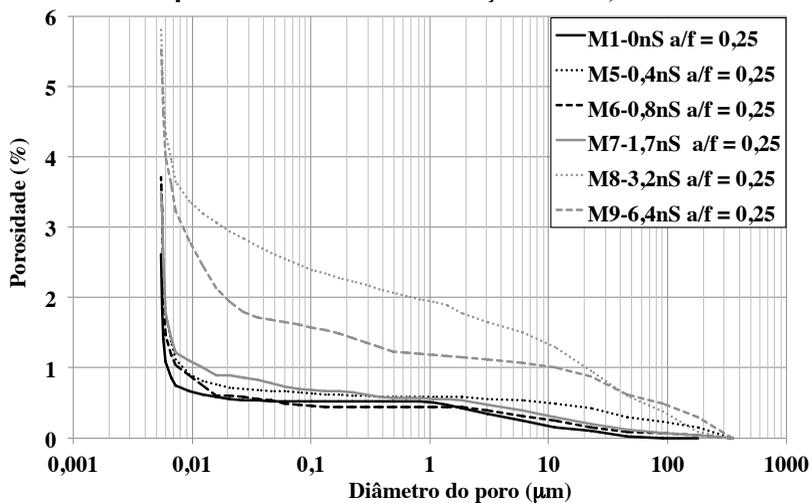
### 4.4.1 Porosimetria de intrusão de mercúrio

Nas Figuras 47 e 48 são apresentadas as distribuições acumuladas da porosidade para as matrizes com relações água/finos 0,25 e 0,30, respectivamente. Na Figura 48, avaliando as matrizes com relação água/finos 0,25, verifica-se que estas apresentam distribuições do tamanho dos poros muito semelhantes, para os teores entre 0 e 1,7% de nanossílica. Todavia, para os teores de 3,2 e 6,4% de nanossílica, nota-se um aumento considerável na porosidade das matrizes.

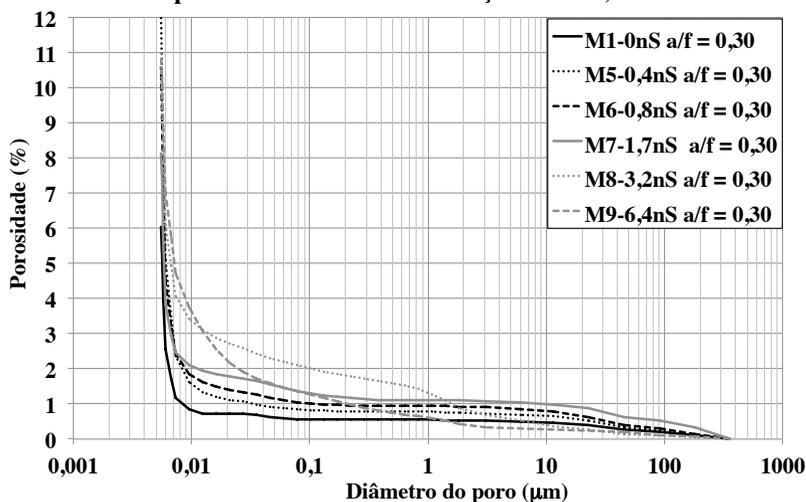
Contudo, para as matrizes com relação água/finos de 0,30 é possível perceber a atenuação deste efeito da nanossílica na distribuição do tamanho dos poros. Pois, todas as matrizes apresentam um perfil semelhante para os poros maiores do que 1  $\mu\text{m}$ , independente do teor de nanossílica. Para os poros menores do que 1  $\mu\text{m}$ , nota-se um aumento nesta faixa de porosidade para as matrizes com teores maiores do que 1,7% de nanossílica.

A Tabela 10 apresenta a porosidade total ( $P_0$ ) e o volume de poros menores do que 10 nm, segundo Odler & Rossler apud Taylor (1990) o efeito dos poros menores do que 10 nm (0,01  $\mu\text{m}$ ), é negligenciável na resistência à compressão. Nota-se um aumento no volume total poros das matrizes em função do teor de nanossílica. Estes resultados divergem dos publicados por Rong et al. 2015, para os quais os autores apresentam uma redução na porosidade de concretos formulados com teores de 0, 1, 3 e 5% de nanossílica. Quando o teor de nanossílica aumenta de 1,5 para 2%, Wu et al. 2016 relata um aumento na porosidade, atribuída a má dispersão das nanopartículas. Divergindo dos resultados publicados por Said et al. (2012), que relatam uma redução na porosidade em função do teores de 3 e 6% de nanossílica. Todavia, os resultados publicados por Rong et al. (2014), indicam a redução da porosidade até um teor de 3% de nanossílica, e um aumento para o teor de 5% de nanossílica. Considerando o volume de poros menores do que 10 nm, verifica-se também um aumento na porcentagem de poros nanométricos em função do teor de nanopartículas, para as duas relações água/finos estudadas. Estes resultados estão em concordância com os publicados por Korpa e Trettrin (2004) e Said et al. (2014).

**Figura 47 – Efeito da nanossílica na distribuição do tamanho dos poros – Matrizes com relação  $a/f = 0,25$**



**Figura 48 – Efeito da nanossílica na distribuição do tamanho dos poros – matrizes com relação  $a/f = 0,30$**



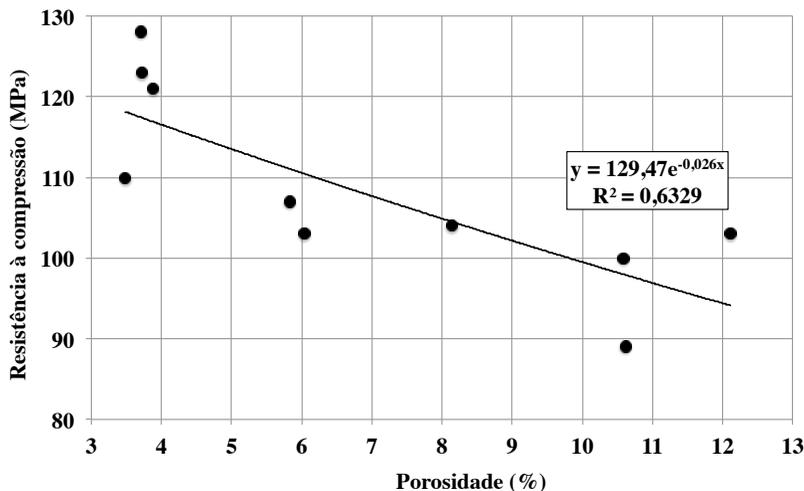
**Tabela 10 – Efeito da nanossilica na porosimetria**

Mistura	água/finos = 0,25			
	Porosidade (P <sub>0</sub> )	dp > 10 nm	d <sub>p</sub> < 10 nm	d <sub>50</sub> (nm)
M1-0nS	3,89%	0,75%	3,14%	6,8
M5-0,4nS	3,71%	0,82%	2,89%	6,8
M6-0,8nS	3,72%	0,75%	2,97%	6,2
M7-1,7nS	3,48%	1,00%	2,48%	6,7
M8-3,2nS	5,83%	3,20%	2,64%	6,4
M9-6,4nS	5,58%	2,46%	3,12%	14,2
Mistura	água/finos = 0,30			
	Porosidade (P <sub>0</sub> )	dp > 10 nm	d <sub>p</sub> < 10 nm	d <sub>50</sub> (nm)
M1-0nS	6,04%	0,72%	5,33%	6,6
M5-0,4nS	12,11%	1,33%	10,68%	6,6
M6-0,8nS	10,59%	1,63%	8,95%	6,6
M7-1,7nS	8,14%	1,95%	6,19%	6,6
M8-3,2nS	10,61%	3,11%	7,50%	7,5
M9-6,4nS	10,96%	3,07%	7,89%	8,4

Nesta mesma Tabela são apresentados os valores do diâmetro médio (d<sub>50</sub>) para as matrizes avaliadas. Percebe-se um aumento no diâmetro médio (d<sub>50</sub>) dos poros, quando acrescidos às misturas teores de 6,4% de nanossilica, indicando a aglomeração das nanopartículas. Quando o teor de nanossilica supera o limite de solubilidade, têm-se a formação de uma nova fase constituída de aglomerados de nanopartículas. Como consequência, os aglomerados de nanossilica apresentam poros com diâmetros nanométricos, aumentando assim o diâmetro médio (d<sub>50</sub>) dos poros. Deste modo, uma parte dos poros maiores do que 10 nm, refere-se aos vazios entre às partículas e aos poros capilares. Quanto aos poros menores do que 10 nm, têm-se nesta faixa de porosidade: os vazios entre as partículas nanométricas, os poros interlamelares entre os cristais de C-S-H, e os poros internos dos cristais de C-S-H, CH, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, quartzo, micro e nanossilica. Por fim, na Figura 49 ilustra o efeito da porosidade na resistência à

compressão das matrizes estudadas. Consta-se que uma boa correlação entre a resistência à compressão e a porosidade das matrizes, que se ajustam bem ( $R^2 = 0,63$ ) ao uma equação exponencial aplicada à materiais cerâmicos  $f_c = c_1 * e^{-np_0}$  (Callister, 2006).

**Figura 49 – Efeito da nanossilica na distribuição do tamanho dos poros – matrizes com relação a/f = 0,30**



#### 4.4.2 Densidade aparente, absorção de água e porosidade

A Tabela 11 apresenta os valores da densidade, da absorção de água, e da porosidade total das matrizes estudadas. Para as matrizes com relação água/finos 0,25, observa-se que a densidade se mantém aproximadamente constante, com um valor médio de  $1,82 \text{ g/cm}^3$ . No que diz respeito à absorção de água, pode-se observar que esta propriedade também apresenta uma constância, cujos os valores variam entre 12 e 13%. Quanto à porosidade, destacam-se os valores para a matriz M3-0,1nS, todavia os demais resultados obtidos apresentam-se variando em torno de 10%.

Para as matrizes com relação água/finos de 0,30, a densidade apresenta um valor médio de  $1,67 \text{ g/cm}^3$ . A absorção de água apresenta-se constante, com valores em torno de 17%. No que tange a porosidade destas matrizes, a adição de nanossilica resulta no aumento da porosidade, se comparada à matriz sem nanossilica (M1-0nS). Comparando os resultados entre as matrizes com diferentes relações

água/finos, têm-se valores diferentes entre os grupos para as três propriedades avaliadas: densidade aparente, absorção de água e porosidade.

**Tabela 11 – Densidade, Absorção de água e porosidade total**

a/f = 0,25					
Matriz	$d_a$ (g/cm <sup>3</sup> )		A.A. (%)		P <sub>0</sub> (%)
	Média	D.P.	Média	D.P.	
M1-0nS	1,83	0,15	12,9	1,4	9,71
M2-0,05nS	1,81	0,27	n.d.	n.d.	n.d.
M3-0,1nS	1,78	0,07	12,2	1,2	12,26
M4-0,2nS	1,81	0,01	12,1	0,6	10,30
M5-0,4nS	1,82	0,01	12,9	0,7	10,10
M6-0,8nS	1,83	0,01	12,4	0,1	9,85
M7-1,7nS	1,84	0,05	12,0	1,3	9,28
M8-3,2nS	1,79	0,01	13,0	0,2	11,22
M9-6,4nS	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
a/f = 0,30					
Matriz	$d_a$ (g/cm <sup>3</sup> )		A.A. (%)		P <sub>0</sub> (%)
	Média	D.P.	Média	D.P.	
M1-0nS	1,74	0,01	15,4	0,2	14,15
M2-0,05nS	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
M3-0,1nS	1,67	0,01	17,0	0,3	17,36
M4-0,2nS	1,67	0,01	16,9	0,2	17,59
M5-0,4nS	1,69	0,05	17,9	3,9	16,59
M6-0,8nS	1,60	0,09	18,0	0,2	20,98
M7-1,7nS	1,66	0,01	18,4	0,4	17,96
M8-3,2nS	1,67	0,01	17,7	0,2	17,33
M9-6,4nS	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Para a densidade das matrizes no estado endurecido, não se pôde verificar o mesmo efeito da nanossílica, observado para a densidade no estado fresco: a redução na densidade aparente no estado fresco em função do teor de nanossílica. Yu et al. (2014) também relatam esta divergência entre o efeito da nanossílica no ar incorporado no estado fresco, e na porosidade final dos concretos no estado endurecido. Para estes autores, a nanossílica aumenta o ar incorporado no estado fresco, mas reduz a porosidade no estado endurecido.

Quanto à absorção de água, os resultados obtidos não são conclusivos no que diz respeito ao efeito da nanossílica nesta

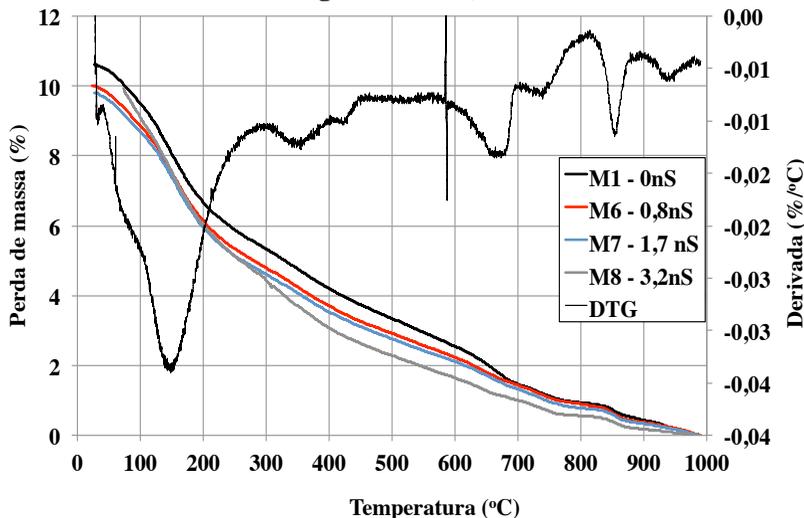
propriedade. Para concretos, Ghafari et al. (2014) apresenta uma redução nos coeficiente de absorção de água por capilaridade em função do tempo, com o aumento na quantidade de nanossílica. Nos concretos, a água permeia pela matriz e pela interface matriz-agregado. Logo, pode-se inferir que parâmetros relacionados a permeabilidade dos concretos, principalmente a interface matriz-agregado, são influenciados pela adição de nanossílica. Explicando, em parte, a diferença em relação aos resultados aqui obtidos.

Quanto a absorção de água, Rao, Silva e Brito (2015) relatam um aumento na porosidade aberta, com o aumento no teor de nanossílica. O tamanho dos corpos de prova utilizados, cúbicos de 100 mm, e conseqüentemente a maior massa das amostras, utilizado para determinação desta propriedade, são fatores que podem explicar a diferença entre os dados publicados estes autores e os valores obtidos. Neste trabalho, os autores também utilizaram formulações com agregados graúdos e miúdos, indicando que a interface matriz-agregado é um fator a ser considerado, ao se avaliar o efeito da nanossílica na absorção de água ou na porosidade aberta.

#### 4.4.3 Termogravimetria

Na Figura 50 estão ilustradas as curvas de análise termogravimétrica (TGA) das matrizes M1-0nS, M6-0,8nS, M7-1,7nS e M8-3,2nS com relação água/finos de 0,25. Para a matriz M1-0nS, têm-se nesta mesma figura, a curva da derivada de perda de massa em função da temperatura. Com esta derivada, pode-se visualizar os picos (variações) e extensão (faixa de temperatura) das perdas de massa. Para temperaturas de até 300°C, pode-se verificar a perda de massa relacionada a água quimicamente combinada nos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Para faixa de temperatura entre 300 e 400°C, nota-se um pico secundário relacionado a decomposição dos aluminatos hidratados. Para temperaturas entre 400 e 600°C, ocorre a decomposição do hidróxido de cálcio. Para temperaturas acima de 600°C, a perda de massa do anidrido carbônico do carbonato de cálcio (Quarcioni, 2008).

**Figura 50 – Efeito da nanossilica nos produtos de hidratação  
água/finos = 0,25**



Na Tabela 12 são apresentadas as perdas de massa da água quimicamente combinada nos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (C-S-H/C-A-H), para temperaturas de até 400°C. A quantidade de hidróxido de cálcio (CH), calculado a partir da perda de massa da água quimicamente combinada, para temperaturas entre 400 e 600°C. E por fim, da quantidade de carbonato de cálcio, calculado a partir perda de massa do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), para temperaturas acima de 600°C. Considerando a água quimicamente combinada nos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados das matrizes, nota-se que as composições apresentam valores muito semelhantes até um teor de 1,7% de nanossilica, não sendo possível diferenciá-las da matriz sem nanossilica. Quando a quantidade de nanopartículas atinge um teor de 3,2%, verifica-se um pequeno aumento na quantidade destes produtos de hidratação, decorrentes da reação pozolânica da nanossilica.

**Tabela 12 – Perda de massa das matrizes**

Produto de hidratação	M1-0nS	M6-0,8nS	M7-1,7nS	M8-3,2nS
C-S-H/C-A-H	6,41%	6,29%	6,27%	6,84%
CH	6,30%	5,59%	5,43%	5,48%
CaCO <sub>3</sub>	5,79%	5,07%	4,79%	3,72%
P.F.	10,62%	9,99%	9,81%	9,92%
R.I.	27,78%	26,81%	31,83%	31,08%
C-S-H/C-A-H	7,60%	8,34%	8,63%	9,32%
CH	5,89%	5,85%	5,80%	5,86%
CaCO <sub>3</sub>	3,99%	4,55%	4,46%	3,39%
P.F.	10,90%	11,88%	12,12%	12,35%
R.I.	32,01%	35,00%	32,88%	35,53%

Para a faixa de temperatura entre 400 e 600°C, na qual ocorre a decomposição do hidróxido de cálcio, pode-se estimar estequiometricamente a quantidade de Portlandita através da Equação 8.

$$CH = \text{Perda de massa } 600\text{-}400^\circ\text{C} / (M_{\text{molar}}\text{H}_2\text{O}/M_{\text{molar}}\text{Ca}(\text{OH})_2);$$

### Equação 8

onde:

- Perda de massa 600-400°C – é a perda de massa da amostra entre 600 e 400°C, em relação à massa calcinada (990°C);
- $M_{\text{molar}}\text{H}_2\text{O}$  – é a massa molar da água = 10;
- $M_{\text{molar}}\text{Ca}(\text{OH})_2$  – é a massa molar do hidróxido de cálcio = 38;

Nota-se que a quantidade de portlandita (CH) se reduz para as matrizes com nanossílica, em relação à matriz M1-0nS, sem nanossílica. Todavia, a quantidade de hidróxido de cálcio não se reduz com o aumento no teor de nanossílica. Indicando que apesar de ser consumido pela reação pozolânica, partículas ultra finas podem atuar como pontos de nucleação para precipitação dos cristais de hidróxido de cálcio (Aictin, 2000).

Para a decomposição da calcita (CaCO<sub>3</sub>), decorrente da carbonatação do hidróxido de cálcio, que ocorre para temperaturas acima de 600°C. Pode-se estimar a quantidade de carbonato de cálcio através da Equação 9:

$$\text{CaCO}_3 = \text{Perda de massa } 990\text{-}600^\circ\text{C} / (M_{\text{molar}} \text{CO}_2 / M_{\text{molar}} \text{CaCO}_3)$$

### Equação 9

onde:

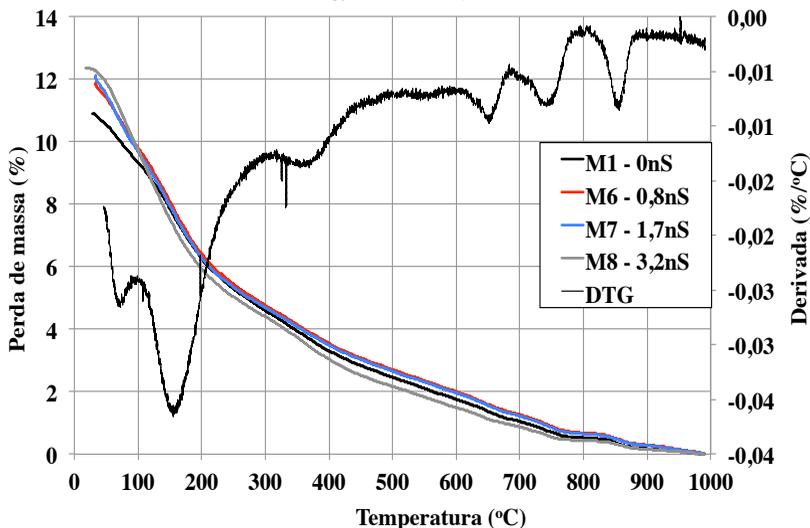
- Perda de massa 990-600°C – é a perda de massa da amostra entre 600 e 990°C, em relação à massa calcinada;
- $M_{\text{molar}} \text{CO}_2$  – é a massa molar do  $\text{CO}_2 = 22$
- $M_{\text{molar}} \text{CaCO}_3$  – é a massa molar do  $\text{CaCO}_3 = 50$ ;

Têm-se uma quantidade de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) de 3,72% para a matriz M8-3,2nS, e 5,79% para a matriz M1-0nS. Estes resultados, indicam uma disponibilidade menor de hidróxido de cálcio para carbonatação. Demonstrando o consumo do hidróxido de cálcio pela reação pozolanica da nanossílica.

Na Figura 51, para relação a água/finos 0,30, são apresentadas as curvas de análise termogravimétrica da matriz M1-0nS. E das matrizes M6-0,8nS, M7-1,7nS e M8-3,2nS. A Tabela 12 apresenta as perdas de massa, para as mesmas faixas de temperatura discutidas anteriormente. Comparando a perda de massa das matrizes até 400°C, nota-se o aumento na quantidade de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados em função da quantidade de nanossílica.

Avaliando a quantidade de portlandita presente nas amostras, por meio da perda de massa na faixa de temperaturas entre 400 e 600°C, verifica-se que a quantidade de hidróxido de cálcio se mantém constante, independente da quantidade de nanossílica. Para a perda de massa da calcita, pode-se verificar o aumento na quantidade de carbonato, para os teores de 0,8% e 1,7% de nanossílica, quando comparadas à matriz sem nanossílica. E a redução no teor de calcita para a matriz 3,2% de nanossílica.

**Figura 51 – Efeito da nanossílica nos produtos de hidratação  
água/finos 0,30**



Considerando os resultados da análise termogravimétrica das matrizes, verificou-se que a nanossílica favorece a formação do C-S-H. Resultados semelhantes foram publicados por Senff (2009) e Yu et al. (2014), confirmando o efeito pozolânico da nanossílica na hidratação das matrizes cimentícias.

No que diz respeito a quantidade de hidróxido de cálcio presente nas amostras, nota-se que a perda de massa entre 400 e 600°C apresenta valores muito próximos, apesar da menor quantidade de clínquer presente nas misturas formuladas com nanossílica. Estes resultados divergem dos dados apresentados por Yu et al. (2014) que apresenta o maior consumo de portlandita em função do teor de nanossílica, todavia neste trabalho o autor não utiliza nenhum outro material pozolânico na formulação da matriz. Assim como Senff (2009) que indica o maior consumo de hidróxido de cálcio para matrizes, nas quais a nanossílica substitui a microssílica. Comparando micro e nanossílica Ghafari et al. (2014) demonstram o maior consumo de hidróxido cálcio para amostras formuladas com as nanopartículas de sílica. Para misturas com 10, 15, 20 e 25% de microssílica, Wu et al. 2016 demonstram o aumento no consumo de hidróxido de cálcio em função da quantidade de material vítreo. Para a mistura com 25% de microssílica, após 91 dias de hidratação, os autores relatam cerca de 2,5% de portlandita. Quando

acrescida nanossílica à mistura com 25% de microssílica, Wu et al. (2016) demonstram o aumento no consumo de portlandita em função do teor de nanopartículas. Após 28 dias de hidratação, a quantidade de hidróxido de cálcio cai de 3 para 2,5%, quando o teor de nanossílica sobe de 0 para 2%.

Para concretos dosados com cimento Portland e nanossílica, Said et al. (2012) apresentam uma redução na quantidade de portlandita, em comparação à matriz de referência sem nanossílica. Entretanto, quando o teor de nanossílica aumenta de 3 para 6%, a quantidade de hidróxido de cálcio aumenta de 3 para 4%. Quando formulados com cimento Portland, cinza volante e nanossílica, a quantidade de hidróxido de cálcio não se altera para as misturas formuladas com 3 ou 6% de nanossílica.

Por fim, considerando o resíduo insolúvel das matrizes, apresentados na Tabela 12, verifica-se que um aumento dos valores em função do teor de nanossílica. Este aumento, em partes se deve a redução percentual do teor de cimento, em detrimento da adição de nanossílica às misturas. Todavia, avaliando os valores absolutos, nota-se uma redução na quantidade de micro e nanossílica, e de quartzo, materiais insolúveis ao ataque ácido. Considerando que a quantidade inicial destas matérias-primas era de 50% da massa da matriz M1-0nS, o consumo destas fases, confirmando a ocorrência e o aumento da reação pozzolânica em função do teor de nanossílica. A pozzolanicidade do quartzo será discutida com os resultados de difração de raios-X.

Assim, fica evidente que a nanossílica apresenta dois efeitos na hidratação das matrizes cimentícias: a pozzolanicidade, dado o aumento na quantidade de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados; e nucleação que pôde ser observada pelo aumento ou pela manutenção na quantidade de hidróxido de cálcio em função do teor de nanossílica. Entretanto, avaliando os resultados para as duas relações água/finos estudadas, percebe-se que a hidratação das matrizes, avaliado por meio da água quimicamente combinada dos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, varia em função da quantidade de água e da quantidade de material amorfo, micro e nanossílica. Silva, 2000 apresenta resultados que confirmam este efeito da relação água/aglomerante na formação destes produtos de hidratação.

#### 4.4.4 Difração de raios-X

Nas Figuras 52 a 61 são apresentados os difratogramas das matrizes M1-0nS, M6-0,8nS, M7-1,7nS, M8-3,2nS e M9-6,4nS, para as relação água/finos 0,25 e 0,30. Foram identificadas as seguintes fases: quartzo, silicatos tricálcico ( $C_3S$ ) e o silicato dicálcico ( $C_2S$ ), assim como a Alumina pura ( $Al_2O_3$ ) utilizada como padrão interno. Para o hidróxido de cálcio (CH) os picos característicos apresentaram contagens muito baixas, cuja a intensidade confunde-se com a linha de base do difratograma. Segundo Aictin (2000): “As partículas da sílica ativa, como outras partículas ultrafinas podem agir como um local para a formação de cristais de  $Ca(OH)_2$ , os quais são desenvolvidos como uma multidão de pequenos cristais de Portlandita que não são detectáveis com um microscópio eletrônico de varredura ou ainda quando fazemos um difratograma de raios-X. Entretanto, quando a mesma pasta é submetida a uma análise termogravimétrica ou termodiferencial, a característica perda de massa da portlandita a  $450^\circ C$  é bem identificada.” Assim apesar de não identificada através de difração de raios-X, a portlandita está presente na amostra conforme atestam os resultados de análise termogravimétrica.

Na Tabela 13 são apresentados os valores das intensidades dos picos principais do quartzo, da Alita ( $C_3S$ ) e Belita ( $C_2S$ ), da Alumina pura ( $Al_2O_3$ ), e o fator de escala para as matrizes M01-0nS, M6-0,8nS, M7-1,7nS, M8-3,2nS e M9-6,4nS. Considerando a intensidade de 6513 contagens/s para o pico característico da Alumina pura, em  $2\theta = 43,43^\circ$ , e os valores deste pico para as matrizes, calculou-se o fator de escala do padrão interno nas amostras (Gobbo, 2009). Dadas as intensidades de 19330 e 883 contagens/s dos picos característicos do quartzo e Alumina pura, em  $2\theta = 26,67$  e  $43,43^\circ$ , identificados na amostra de quartzo + alumina, chega-se a um fator de escala para o marcador interno de  $(883/6513) = 0,135$ . Estimando a intensidade do pico de quartzo em função do teor de alumina presente na amostra, tem-se  $19330/(1-0,135) = 22361$  contagens/s, para o quartzo puro. Para matriz M1-0nS, que continha cerca 25% de quartzo, espera-se uma intensidade de  $22361$  contagens/s  $\times 0,25\% = 5590$  contagens/s.

Figura 52 – Difratoograma da matriz hidratada M1-0nS com relação água/finos 0,25

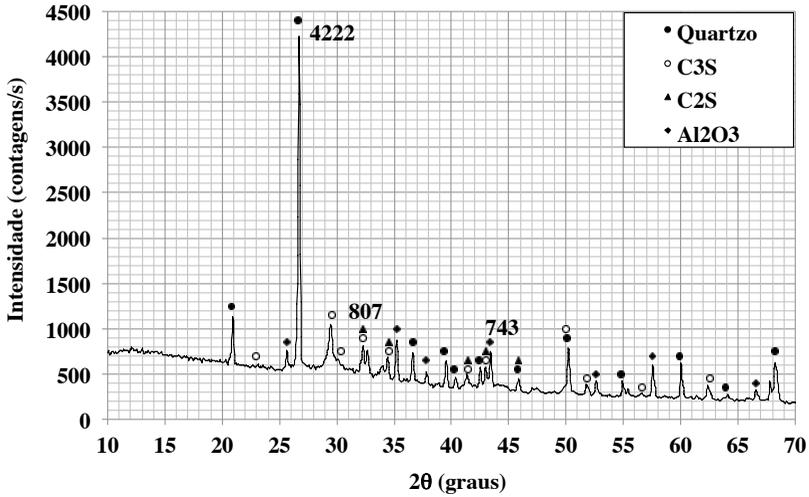
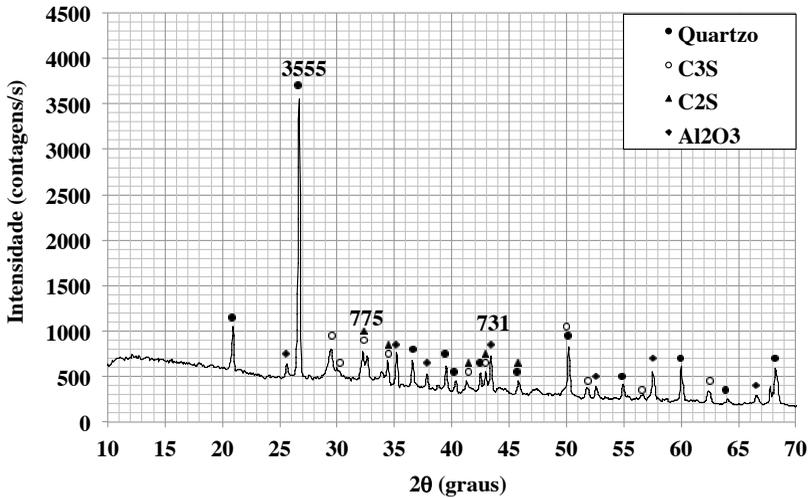
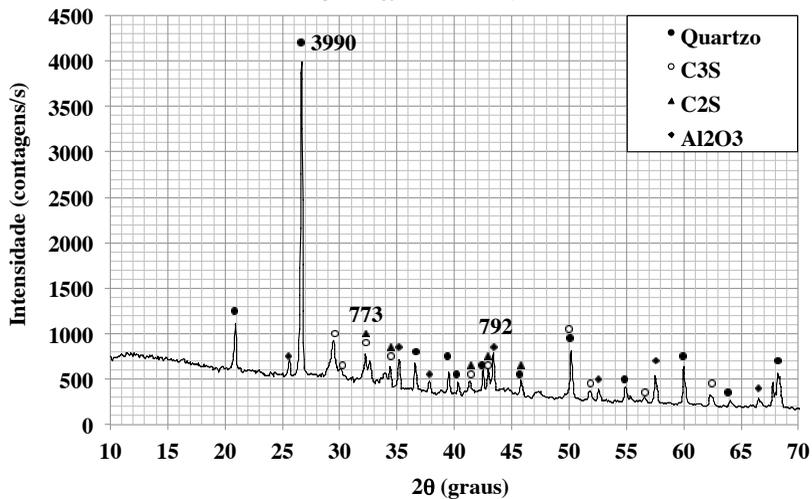


Figura 53 – Difratoograma da matriz hidratada M6-0,8nS com relação água/finos 0,25



**Figura 54 – Difratoograma da matriz hidratada M7-1,7nS com relação água/finos 0,25**



**Figura 55 – Difratoograma da matriz hidratada M8-3,2nS com relação água/finos 0,25**

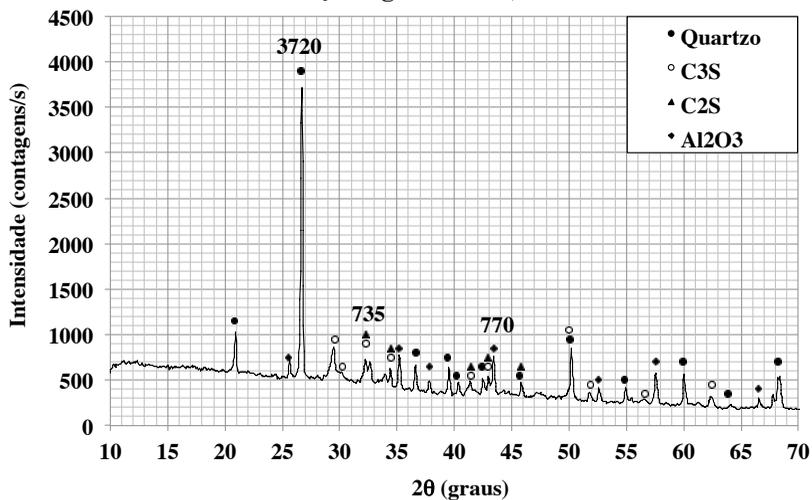


Figura 56 – Difratoograma da matriz hidratada M9-6,4nS com relação água/finos 0,25

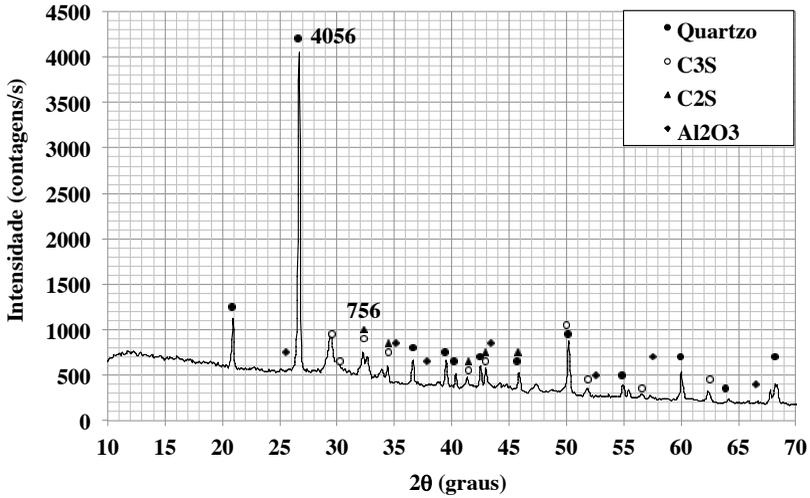
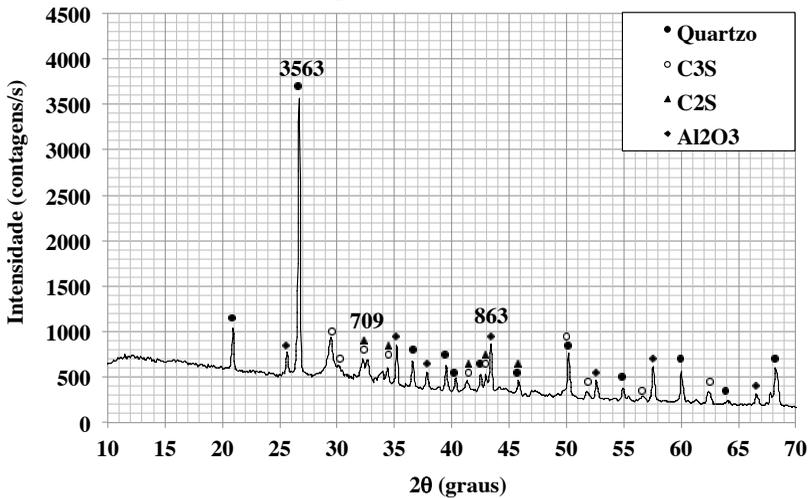
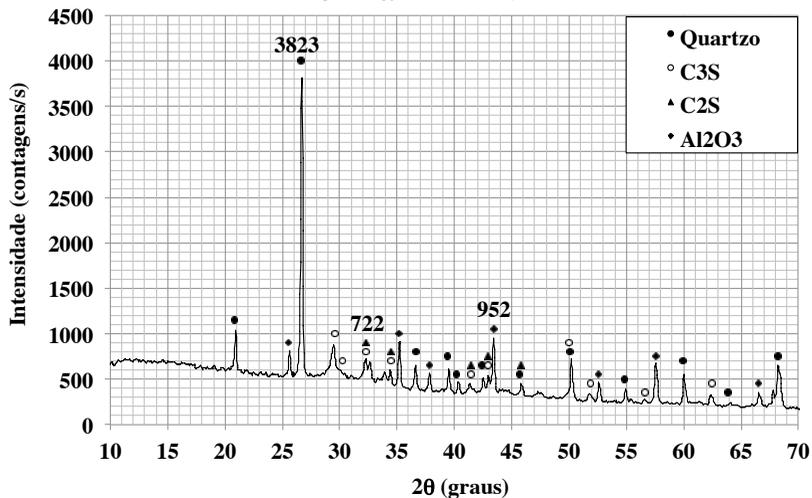


Figura 57 – Difratoograma da matriz hidratada M1-0nS com relação água/finos 0,30



**Figura 58 – Difratoograma da matriz hidratada M6-0,8nS com relação água/finos 0,30**



**Figura 59 – Difratoograma da matriz hidratada M7-1,7nS com relação água/finos 0,30**

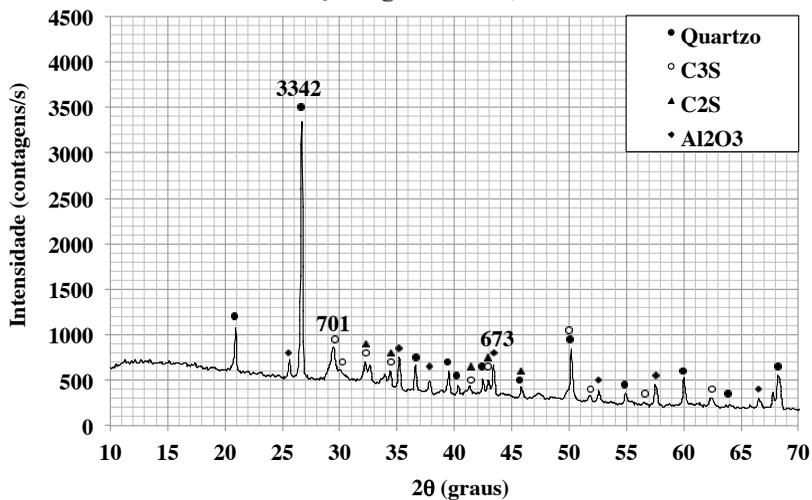


Figura 60 – Difratoograma da matriz hidratada M8-3,2nS com relação água/finos 0,30

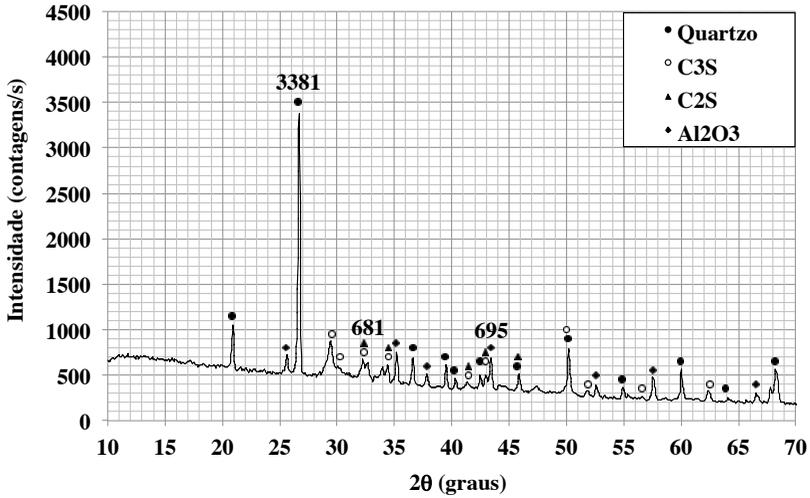
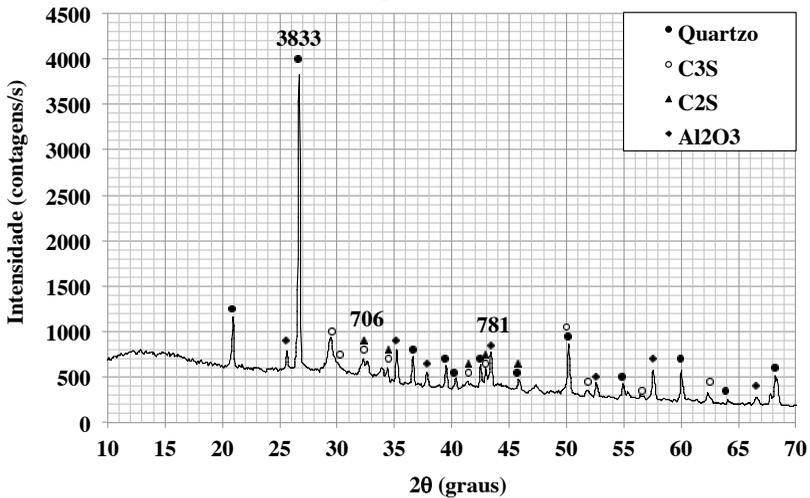


Figura 61 – Difratoograma da matriz hidratada M9-6,4nS com relação água/finos 0,30



**Tabela 13 – Fases identificadas por difração de raios-X**

Mistura	quartzo – $2\theta = 26,6^\circ$	$C_3S/C_2S$ - $2\theta = 32,2^\circ$	$Al_2O_3 - 2\theta =$ $43,43^\circ$	Fator de Escala
relação água/finos = 0,25				
M1-0nS	4222	807	743	0,11
M6-0,8nS	3555	775	731	0,11
M7-1,7nS	3990	773	792	0,12
M8-3,2nS	3720	735	770	0,11
M9-6,4nS	4056	756	n.d.	n.d.
relação água/finos = 0,30				
M1-0nS	3563	709	863	0,13
M6-0,8nS	3823	722	952	0,14
M7-1,7nS	3342	701	673	0,10
M8-3,2nS	3381	681	695	0,10
M9-6,4nS	3833	706	781	0,11

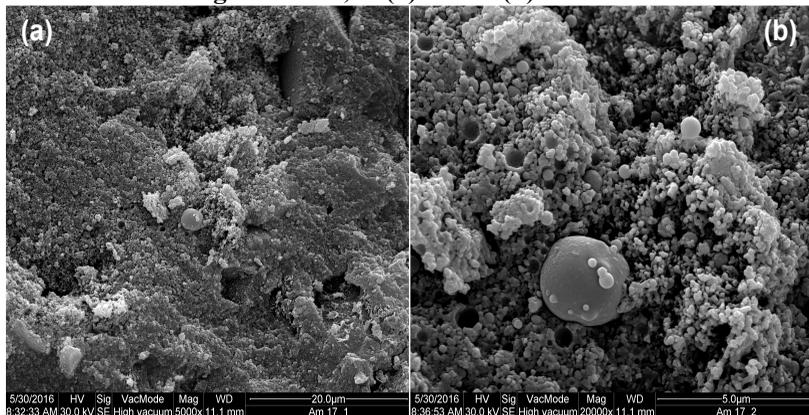
Ao avaliarmos os valores apresentados na Tabela 13, nota-se que todas as matrizes estudadas apresentam intensidades menores que o valor esperado. Assim sendo, esta redução na intensidade dos picos de quartzo presente nas amostras, indicam seu consumo pela reação pozolânica. Para concretos de pós reativos, curados a  $90^\circ C$  durante 8, 24 e 48 horas, Zanni et al. (1996) demonstram que as partículas de quartzo apresentam um efeito direto na reação pozzolânica. Avaliando a quantidade de quartzo por meio de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RNM), os autores apresentam uma redução de 30 e 40% no teor deste mineral, para 24 e 48 horas de cura térmica a  $90^\circ C$ . Esta reatividade das partículas de quartzo, também foi avaliada por Benezet e Benhassaine (1999), para partículas de quartzo com diferentes diâmetros e áreas superficial específica, curadas à  $100^\circ C$  durante 24 horas. Os autores demonstram um aumento considerável no consumo de hidróxido de cálcio, pelo método de Chapelle, em função da área superficial das partículas de quartzo. E apresentam um aumento na taxa de reação pozzolânica em função da finura do quartzo, determinada por meio de microanálise de raios-X do C-S-H com relação Ca/Si de 1.1. A redução do resíduo insolúvel das matrizes confirma o consumo destes silicatos (quartzo+micro+nanossilica) pela reação pozolânica.

Avaliando os resultados de difratometria de raios-X obtidos neste trabalho, pôde-se notar que a nanossílica favorece o consumo nas fases  $C_3S$  e  $C_2S$ , observado pela redução nos picos destas fases em função do aumento na quantidade de nanossílica. Resultados semelhantes foram publicados por Land e Stefan (2012) e Rong et al. (2015), demonstrando a redução na quantidade dos silicatos de cálcio ( $C_2S/C_3S$ ) disponível em decorrência do emprego das nanopartículas de sílica. Por fim, comparando os teores de  $C_2S$  e  $C_3S$  para as duas relações água/finos avaliadas, nota-se um consumo maior destas fases para matrizes com relação água/finos 0,30. Confirmando assim o efeito da relação água/finos na hidratação da matriz.

#### 4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 62 são apresentadas as micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da matriz M2-0,05nS com relação água/finos 0,25. Na Figura 62 (a) pode-se observar que o material apresenta uma microestrutura densa. Na Figura 62 (b), nota-se um grande número de partículas esféricas aglomeradas, constituídas provavelmente de micro e nanossílica.

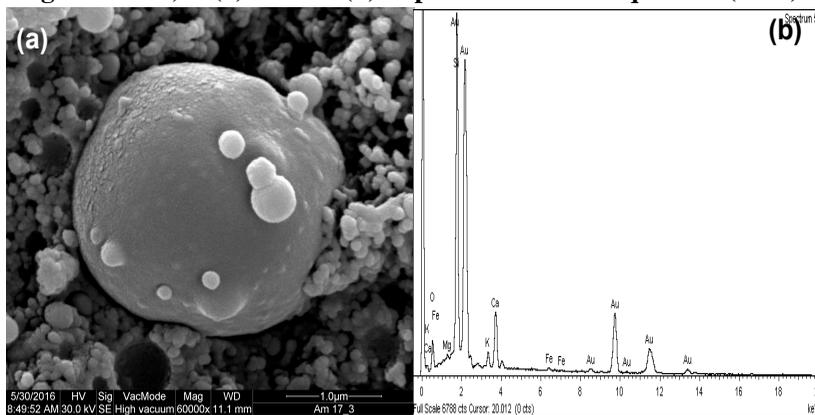
**Figura 62 – Micrografias (MEV) – Matriz M2-0,05nS e relação água/finos 0,25 (a) 5000x (b) 20000x**



A Figura 63 (a) representa uma partícula de microsílica, na qual têm-se partículas menores de nanossílica adsorvidas sobre a sua superfície. A identificação desta partícula de microsílica se deu pela análise da sua composição química, representada na Figura 63 (b), para

a qual se observa a predominância do pico de silício na partícula. Picos secundários de cálcio, ferro e potássio também estão presentes no espectro. Todavia, a relação entre a intensidade dos picos demonstra que estes elementos não são os constituintes principais da partícula.

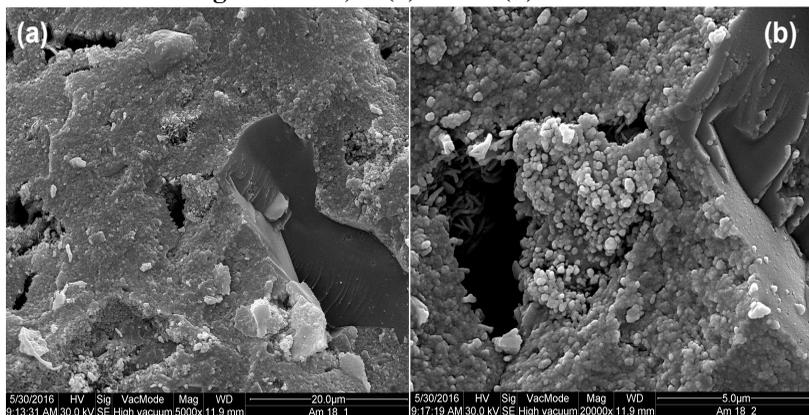
**Figura 63 - Micrografia (MEV) – matriz M2-0,05nS com relação água/finos 0,25 (a) 60000x (b) Espectro da análise química (EDS)**



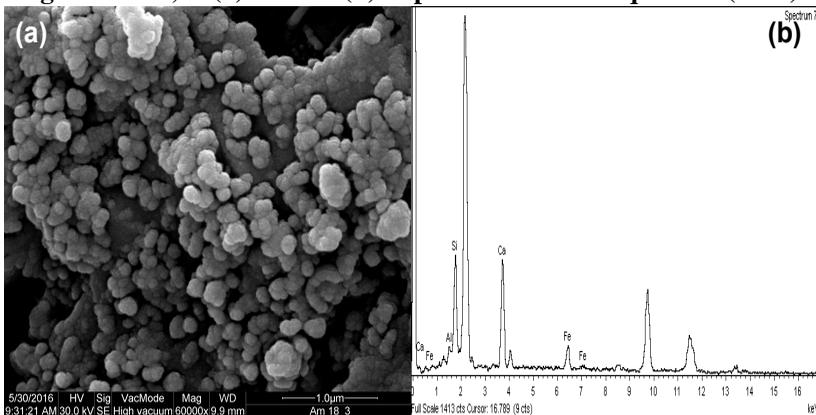
Na Figura 64 são apresentadas as micrografias da matriz M2-0,05nS e relação água/finos 0,30. Na Figura 64 (a) também é possível observar uma microestrutura densa com alguns poros micrométricos. Na Figura 64 (b) nota-se a presença de C-S-H dentro do poro, e uma grande quantidade de partículas esféricas próximas ao poro.

Na Figura 65 (a) tem-se a ampliação das partículas esféricas, na qual pode-se observar o crescimento de produtos de hidratação com uma textura fina. A fim de se verificar a ocorrência dos produtos de hidratação sobre a superfície destas partículas, foi realizada uma análise química por meio de sondas de elétrons retro espalhados, como ilustra a Figura 65 (b). Analisando o espectro obtido, percebe-se valores semelhantes para os picos de silício e cálcio, assim como a presença de picos secundários de alumínio e ferro relacionados ao cimento Portland e aos seus produtos de hidratação.

**Figura 64 – Micrografias (MEV) – Matriz M2- 0,05nS e relação água/finos 0,30 (a) 5000x (b) 20000x**

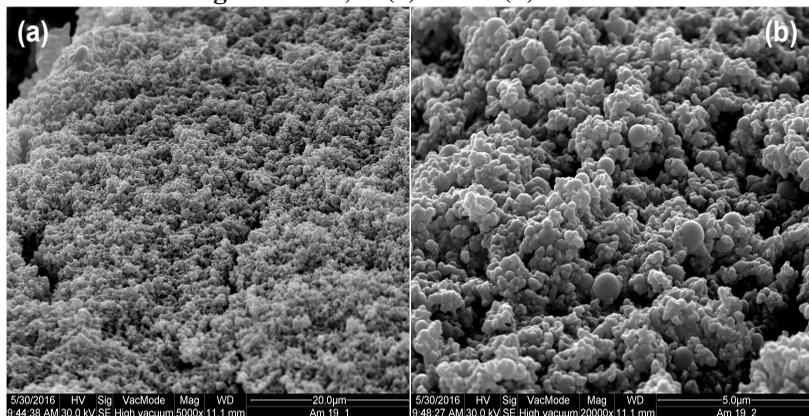


**Figura 65 - Micrografia (MEV) – Matriz M2-0,05nS e relação água/finos 0,30 (a) 60000x (b) Espectro da análise química (EDS)**



Na Figura 66 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das composições formuladas com 6,4% de nanossílica e relação água/finos 0,25. A Figura 66 (a) mostra um aglomerado de partículas nas quais se observa a presença de algumas fissuras. Ampliando este aglomerado de partículas, como ilustra a Figura 66 (b), pode-se observar que este aglomerado é constituído principalmente de partículas esféricas, as quais também apresentam produtos hidratação.

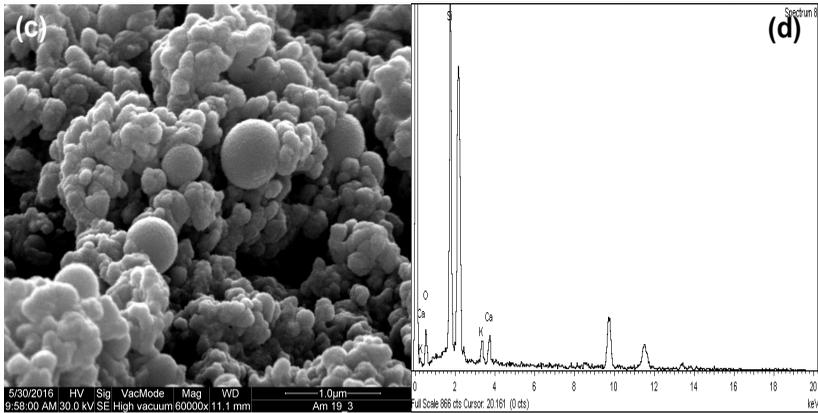
**Figura 66 - Micrografias (MEV) – Matriz M9-6,40nS e relação água/finos 0,25 (a) 5000x (b) 20000x**



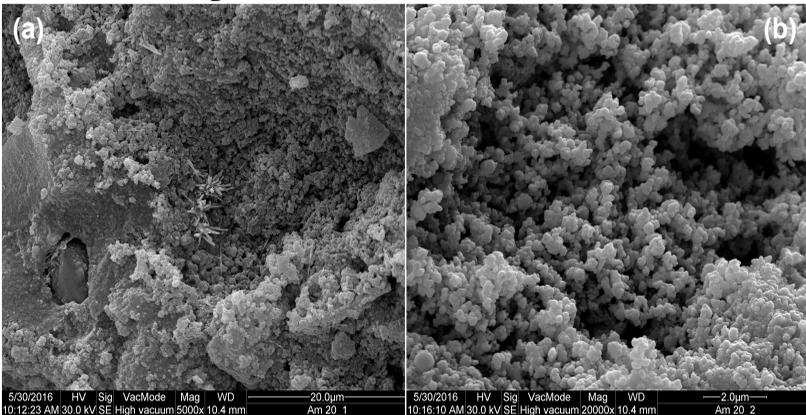
Na Figura 67 (a) constata-se a presença de partículas esféricas e a ocorrência dos produtos de hidratação. A análise química desta região, obtida por meio de sonda de elétrons retro-espalhados (EDS) e ilustrada na Figura 67 (b), demonstra que as partículas são constituídas principalmente de silício e oxigênio. Foram identificados também os picos característicos de cálcio e potássio, elementos presentes no cimento Portland e nos seus produtos de hidratação.

Na Figura 68 são apresentadas as micrografias da mistura contendo 6,4% de nanossílica e relação água/finos 0,30. Na Figura 68 (a) é possível identificar algumas agulhas de etringita e um grande aglomerado de partículas. Na Figura 68 (b) percebe-se que este aglomerado também se constitui de um grande número de partículas esféricas. Na Figura 69 (a), nota-se que este aglomerado é constituído de partículas esféricas com dimensões nanométricas, e que estão recobertas por produtos de hidratação. A identificação das partículas foi realizada por meio de sonda de elétrons retro espalhados (EDS), cujo espectro está ilustrado na Figura 69 (b). Analisando a composição química desta região, observa-se a predominância do pico de silício e a ocorrência de picos secundários de oxigênio, cálcio e potássio.

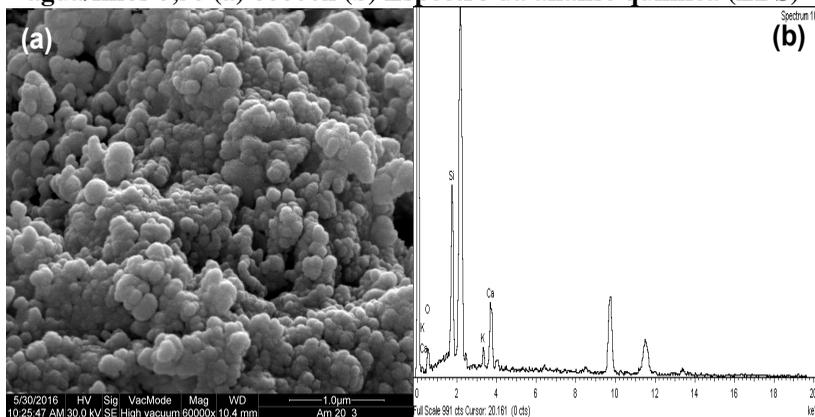
**Figura 67 - Micrografia (MEV) – Matriz M9-6,4nS e relação água/finos 0,25 (a) 60000x (b) Espectro da análise química (EDS)**



**Figura 68 - Micrografias (MEV) – Matriz M9-6,40nS e relação água/finos 0,30 (a) 5000x (b) 20000x**



**Figura 69 - Micrografia (MEV) – Matriz M9-6,4nS com relação água/finos 0,30 (a) 60000x (b) Espectro da análise química (EDS)**



Por fim, considerando a análise da microestrutura das matrizes formuladas com nanossílica, pôde-se observar três efeitos destacáveis: a ocorrência silicato de cálcio hidratado (C-S-H) com uma textura mais fina; a ausência de placas de hidróxido de cálcio e a aglomeração das nanopartículas de sílica. Yu et al. (2014) apresentam grande quantidade de plaquetas de Portlandita para formulações sem nanossílica e a ocorrência de cristais mais finos de silicato de cálcio hidratado para as misturas contendo a nanossílica. Quercia et al. (2012) relatam a ocorrência de pequenos cristais de C-S-H e partículas aglomeradas de nanossílica.

## 5 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos pôde-se concluir que:

A nanossílica altera significativamente a cinética de reação das matrizes cimentícias, os principais efeitos observados foram: a redução no tempo de indução e a aceleração da reação, como consequência da nucleação dos cristais silicato de cálcio hidratados e hidróxido de cálcio; e a interferência da nanossílica na hidratação das fases  $C_3A$  e  $C_4AF$ .

A elevada área específica das nanopartículas de sílica reduz consideravelmente a distância de separação entre as partículas (IPS), aumentando da tensão de escoamento e a viscosidade das suspensões, e diminuindo a fluidez das matrizes. A adição das nanopartículas de sílica aumenta o ar incorporado e reduz a densidade aparente das matrizes.

As resistências a tração na flexão e compressão das matrizes apresentam ganhos de eficiência até o limite de solubilidade de 0,2%. Superado este limite, observou-se uma perda de eficiência no uso da nanossílica. O módulo de elasticidade pouco se altera em função da quantidade de nanossílica, assim como a densidade do material.

Os principais efeitos da nanossílica observados na microestrutura foram: o aumento na porosidade total das matrizes e a alteração na distribuição do tamanho dos poros; os efeitos pozzolânica e nucleante das nanopartículas de sílica, permitindo o aumento na quantidade de cristais de silicato e aluminato de cálcio hidratados, assim como na quantidade de hidróxido de cálcio; e a aglomeração das nanopartículas para teores elevados de nanossílica, observadas por microscopia eletrônica de varredura.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para a realização de trabalhos futuros, buscando a complementação do assunto e o desenvolvimento das pesquisas relacionada as matrizes cimentícias de ultra alta resistência, são elencados os seguintes aspectos:

- Avaliar o desempenho da nanossílica em outros sistemas cimentícios, formulados com cimentos tipo CII, CIII e CIV, com e sem a adição de fíler e microssílica;
- Avaliar outros métodos de cura térmica ou cura convencional, buscando obtenção de cristais de Jenita e Xolonita.
- Avaliar os aspectos de durabilidade das matrizes de ultra alta resistência formulados com nanossílica como fluência, fadiga, velocidade carbonatação e penetração de íons cloreto;

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aictin, P. (2000). *Concreto de Alto Desempenho*. Sao Paulo: PINI.
- Amin, M., & el-hassan, K. A. (2015). Effect of different types of nano materials on properties of high strength concrete. *Construction and Building Materials* , 80, 116-124.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2015). ABNT NBR 8953: Concretos para fins estruturais - Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência . 3.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2001). ABNT NM 23. *Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica* , 5. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1993). ABNT NBR 8045. Concreto - Determinação da resistência acelerada à compressão – Método da água em ebulição. 4. Rio de Janeiro.
- ASTM (American Society for Testing Materials). (2014). ASTM C373 Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Specific Gravity of Fired Whiteware Products. 312-313.
- ASTM (American Society for Testing and Materials, Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, C674 (2013) 1-4.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, E1876 (2009) 1-16.
- Base de dados de estruturas cristalinas. Disponível em: [www.bdec.dotlib.com.br](http://www.bdec.dotlib.com.br) – acesso 01-01-2016.
- Banacorssi, E & Merlino, E. (2005). The Crystal Structure of Terboromite 1.4 nm (Plombierite), a C-S-H Phase. *Journal of American Ceramic Society* , 88 (3), pp. 505-512.
- Bastami, M; Baghbadrani, M & Aslani, F. (2014). Performance of nano-Silica modified high strength concrete at elevated temperatures. *Construction and Building Materials* , 68, pp. 402-408.
- Bentz, D. P; Peltz, M. A; & Winpigler, J. (2009). Early-Age Properties of Cement-Based Materials. II: Influence of Water-to-Cement Ratio. *Journal of Materials in Civil Engineering ASCE* , 21 (9), 512-517.

- Benezat, J.C; Benhassaine, A. (1990). The influence of particle size on the reactivity of quartz powder. *Powder Technology*, 103, 26-29.
- Berodier, E; Scrivener, K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth C-S-H. *Journal of American Ceramic Society*, 97 (12), 3764-3773.
- Carlesso, D. M. (2015). Avaliação do desempenho do aditivo superplastificante de base policarboxilato pré-tratado por sonicção no comportamento reológico de pastas de cimento Portland . *Dissertação de Mestrado* . Florianópolis, SC: UFSC.
- CRC Tech. (2013). *Compact Reinforced Composite. Mechanical Properties*. Acesso em 10 de 2013, disponível em [www.crc-tech.com](http://www.crc-tech.com)
- De Larrard, F. (1999). *Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach*. p. 448.
- Dinter, C. M. (2000). Contribuição da Adição de Sílicas nas Propriedades dos Concretos. *Dissertação de Mestrado* , 129. Campinas, SP.
- Du, H; Du, S & Liu, X. (2014). Durability performances of concretes with nano-silica. *Construction and Building Materials* , 73, 705-712.
- Federal High Way Administration. (2006). *Material Property Characterization of Ultra High Performance Concrete*. Centre of Research Transport and Education, US Department of Transportation, 2006.
- Funk, J & Dinger, D. (1994). *Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions Applied to Ceramic Manufacturing*. Boston: Kluwer Academic Publishers.
- Ganesh, P; Murthy, A. R; Kumar, S. S; Rehemam, M. S & Iyer, N. R. (2015). Effect of nanosilica on durability and mechanical properties of high strength concrete. *Magazine of Concrete Research* .
- Gesoglu, M. E; Guneyisi, D.S; Assad, G.F; Muhyiddin. Properties of low-binder ultra-high performance cementitious composites: Comparison of nanosilica and microsilica. *Construction and Building Materials* 102, (2016), 706-713.
- Ghafari, E; Costa, H; Júlio, E; Portugal, A & Durães, L. (2012). Optimization of UHPC by Adding Nanomaterials. (pp. 71-78). Kassel: Kassel University.
- Ghafari, E; Costa, H; Júlio, E; Portugal, A & Durães, L. (2014). The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport

properties of ultra high performance concrete . *Materials and Design* , 59, 1-9.

Gobbo, L.A. (2009) Aplicação da difração de raio-X e método de Ritveld no estudo de cimento Portland. *Tese de Doutorado*, 251. São Paulo, SP: Universidade de São Paulo.

Guerrini, G. (2000). Application of High-Performance Fiber-Reinforced Cement-Based Composites. *Applied Composite Materials* , 7, pp. 195-207.

Hara, N & Inoue, N. *Cement and Concrete Research* 10, (1980) 677-682.

Hi-con High Performance Concrete. (s.d.). [www.hi-con.com](http://www.hi-con.com). Acesso em 10 de 2013

ITW Densit ApS. (2013). [www.densit.com](http://www.densit.com). *Ducorit DataSheet* , 1.

Jo, B.W; Kim, C. H; Tae, G.H & Park, J.B. (2007). Characteristics of cement mortars with nano-SiO<sub>2</sub> particles. *Construction and Building Materials* , 21, pp. 1351-1355.

Justus, J; Wirzykowski, M; Winnefeld, F; Bajare, D; Lura, P. (2014). Influence of superabsorbent polymers on hydration of cement pastes with low water-to-binder ratio: a calorimetry study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115 (1), 425-432.

Khaloo, A; Mobini, M. H; & Hosseini, P. (2016). Influence of different types of nano-SiO<sub>2</sub> particles on properties of high performance concretes. *Construction and Building Materials* , 113, pp. 188-201.

Korpa, A & Trettin, R. (2004). The use of synthetic colloidal silica dispersions for making HPC and UHPC systems, preliminary comparasion results between colloidal silica dispersion and silica fumes. *International Symposium on Ultra High Performance Concrete* (pp. 155-164). Kassel: Kassel University.

Lafarge (2013). *Ductal - Lafarge*. Fonte: [www.ductal-lafarge.com](http://www.ductal-lafarge.com)

Land, G & Stephan, D. (2012). The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *J Mater Sci* , 47, 1011-1017.

Li, W; Huang, Z; Cao, F; Sun, Z & Sah, S.P. (2015). Effects of nano-silica and nano-limestone on flowtability and mechanical properties of ultra high performance concrete matrix *Construction and Building Materials*, 95, 366-374.

Li, H; Xiao, H. G; Yuan, J & Ou, J. (2004). Microstrucuture of cement mortar with nano-particles. *Composites: Part B* , 35, pp. 185-189.

- Park, J; Kang, S; Koh, K & Kim, S. (2008). Influence of the Ingredients on the Compressive Strength of UHPC as a Fundamental Study to Optimize the Mixing Proportion. (pp. 105-112). Kassel: Kassel University.
- Qing, Y; Zhang, Z; Kong, D & Rongshen, C. (2007). Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials* , 21, 539-545.
- Quarcioni, V. A. (2008). Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - Estudo em pasta. *Tese de Doutorado* , 172. São Paulo, SP: Universidade de São Paulo.
- Quercia, G; Spiezs, P; Husken, G & Browsers, H. (2014). SCC modification by use of amorphous nano-silica. *Cement and Concrete Composites* , 45, 69-81.
- Ramachandran, V & Feldman, R. (1996). Concrete Science. In: Ramachandran, *Handbook of concrete admixtures*.
- Rao, S; Silva, P de Brito, J. (2015). Experimental study on the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>). *Construction and Building Materials* , 96, pp. 508-517.
- Rong, Z; Sun, W; Xiao, H & Jiang, G. (2015). Effects of nano-SiO<sub>2</sub> on the mechanical and microstructural aspects of ultra-high performance cementitious composites . *Cement and Concrete Composites* , 56, 25-31.
- Russel, G & Graybeal, B. (2013). *Ultra-High Performance Concrete: State-of-Art Report for Bridge Community*. Federal Highway Administration, US Department of Transport, Georgetown.
- Said, A; Zeidan, M; Bassuoni, M & Tian, Y. (2012). Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials*, 36, pp. 838-844.
- Saloma, A. N; Iswandi, I & Mikrajuddin, A. (2013). Experimental Investigation on Nanomaterial Concrete. *International Journal of Civil & Environmental Engineering* , 13 (3), pp. 15-19.
- Shakhmenko, G; Korjakins, A; Kara, P.J.J; Justs, J; Juhnevica, I. 3th International Symposium on UHPC and Nanomaterials for Ultra High Performance Construction Materials, M. Schmidt, E. Fehling, C. Glotzbach, S. Fröhlich, S. Piotrowski. Kassel University, Kassel, (2012), 79-86.

- Senff, L; Hotza, D; Repette, W; Ferreira, V & Labrincha, J. (s.d.). // *Advances in Applied Ceramics* 109 (2010) 104.
- Senff, L; Hotza, D; Repette, W; Ferreira, V & Labrincha, J. (2010). Mortars with nano-SiO<sub>2</sub> and micro-SiO<sub>2</sub> investigated by experimental design. *Construction and Building Materials* , 24 (8), 1432-1437.
- Senff, L; Labrincha, J; Ferreira, V; Hotza, D & Repette, W. (s.d.). // *Construction and Building Materials* 23 (2009) 2487 .
- Silva, I. J. (2000). Contribuição ao Estudo de Concretos de Elevado Desempenho: Propriedades Mecânicas, Durabilidade e Microestrutura. Tese de Doutorado. São Carlos – SP: Universidade de São Paulo.
- Singh, L.P & Sharma, D.A.U. (2016). Studies on optimization of silica nanoparticles dosage in cimentiteous system. *Cement and Concrete Composites*, 70, 60-68.
- Sobolev, K. (2004). The development of a new method for the proportioning of high performance concrete mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 26 (7), 901-907.
- Taylor, H. (1990). *Cement Chemistry*. London: Academic Press.
- Young, F. (1993). Chapter 9 - High Performance Cement Based Materials. In: N. S.-A. Materials, *Teaching Materials Science, Engeneering and Filed Applications of Concrete*.
- Yu, A & Standish, N. (1991). Estimation of the porosity of particle mixtures by a linear mixture packing model. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 30 (6), 1372-1385.
- Yu, A; Feng, C; Zou & Yang, R.P. (2003). On the relationship between porosity and interparticles forces. *Powder Technology* , 130, pp. 70-76.
- Yu, R; Spiesz, P & Browsers, H. (2014). Effect of nano-silica on the hydration and microstrucutre development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with low binder amount. *Construction and Building Materials* , 65, 140-150.
- Wu, Z; Shi, Caijun; Khayat, K.H; Wan, S. (2016). Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra high strenght concrete (UHSC). *Cement and Concrete Composites*, 70, 24-34.
- Wu, Z; Shi, C & Khayat, K.H. (2016) Influence of silica fume content on microstructure development and bond to steel fiber in ultra high strength cement-based materials (UHSC). *Cement and Concrete Composites*, 71, 97-109.

Zanni, H; Cheyrezy, M; Maret, V; Philppot, S; Nieto, P. (1996). Investigation of the hydration and pozzolanic reaction in Reactive Powder Concrete (RPC) using  $^{29}\text{Si}$  NMR. *Cement and Concrete Research*, 26, 93-100.