ANÁLISE DA FUNCIONALIZAÇÃO DIRETA DA NANOSSÍLICA COM APTES PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

KLEYMER HENRIQUE PEREIRA SILVA

MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

ANÁLISE DA FUNCIONALIZAÇÃO DIRETA DA NANOSSÍLICA COM APTES PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

KLEYMER HENRIQUE PEREIRA SILVA

ORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO
COORIENTADOR: YURI SOTERO BOMFIM FRAGA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

BRASÍLIA/DF: MARÇO – 2025

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

ANÁLISE DA FUNCIONALIZAÇÃO DIRETA DA NANOSSÍLICA COM APTES PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

KLEYMER HENRIQUE PEREIRA SILVA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ESTRUTIRAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.

APROVADA POR:

Prof. João Henrique da Silva Rêgo, Dr. (ENC-UnB)
(Orientador)

Prof. Cláudio Henrique de Almeida Feitosa Pereira, Dr. (ENC-UnB)
(Examinador Interno)

Prof. Fernando Pelisser, Dr. (ECV-UFSC)
(Examinador Externo)

Prof. Jessica Siqueira de Souza, Dr. (ENC-UNB)
(Examinador Suplente)

BRASÍLIA/DF, 26 DE MARÇO DE 2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Kleymer Henrique Pereira
Análise da funcionalização direta da nanossílica com aptes para aplicação em materiais cimentícios/ Kleymer Silva; orientador João Henrique da Silva Rêgo. -- Brasília, 2025. 130 p.

ENC/FT/UnB, Mestre, Estruturas e Construção Civil, 2025.
Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Funcionalização direta 2. Diclorometano. 3. Química Verde 4. Nanossílica 5. Cimento Portland

I. Rêgo, João Henrique da Silva, orient. II. Título (Mestre)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA, K. H. P. (2025). Análise da funcionalização direta da nanossílica com aptes para aplicação em materiais cimentícios, Publicação E.DM – XX/25, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 122p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Kleymer Henrique Pereira Silva.

TÍTULO: Análise da funcionalização direta da nanossílica com aptes para aplicação em materiais cimentícios.

GRAU: Mestre ANO: 2025

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Kleymer Henrique Pereira Silva
ADE 600, Conjunto 04, Lote 30, Apt 202 – Recanto das Emas
CEP: 72640-100 Brasilia/DF – Brasil
Email: kleymerhenriquepereirasilva@gmail.com

Dedico este trabalho a minha família, especialmente à minha mãe e à memória do meu pai, os alicerces da minha vida.

RESUMO

ANÁLISE DA FUNCIONALIZAÇÃO DIRETA DA NANOSSÍLICA COM APTES PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Autor: Kleymer Henrique Pereira Silva

Orientador: João Henrique da Silva Rêgo
Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil
Brasília, Março de 2025.

A nanossílica (NS) é um material pozolânico que proporciona alterações na microestrutura dos materiais cimentícios, contribuindo para o aumento do desempenho mecânico e da durabilidade. Porém, por apresentar elevada energia superficial potencial, a NS pode gerar o aumento da retração autógena e redução do ganho de resistência à compressão em idades mais avançadas. Uma das alternativas para mitigar estes efeitos consiste na alteração química da superfície da NS, processo conhecido como funcionalização. No entanto, o processo de funcionalização atual envolve a utilização de produtos tóxicos, prejudiciais aos envolvidos no processo e ao meio ambiente. Dentro da temática da "Green Chemistry", este estudo busca debater os efeitos da funcionalização direta da NS com aminosilano, a partir de uma NS coloidal e reagente 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), sem a utilização de qualquer solvente químico. Preparou-se uma primeira reação com os reagentes tradicionalmente utilizados. Um segundo processo alternativo foi desenvolvido retirando o diclorometano e sem a utilização de qualquer outro solvente. Algumas técnicas foram utilizadas para avaliar a eficiência das reações: pH, teor de sólidos, DLS, potencial Zeta, DRX, TGA e FTIR. Foram produzidas pastas e argamassas de cimento Portland para avaliar o efeito da NS desenvolvida pelos dois diferentes processos de funcionalização na cinética de hidratação, porosidade e resistência à compressão (aos 1, 3, 7 e 28 dias), DRX, TG e FTIR. Os dados de DLZ, Zeta, ATG e FTIR indicaram que o processo de funcionalização com diclorometano obteve conteúdo de APTES 4% maior que o processo alternativo. De acordo com os resultados de resistência e ATG aos 28 dias, a NSFSD proporcionou aumento dos valores mecânicos das argamassas e redução do teor de CH presente nas pastas. Conclui-se que o diclorometano facilita o enxerto de APTES na superfície da NS, porém o método alternativo se mostrou eficiente, além de atender aos princípios da Química Verde.

Palavras-chave: Funcionalização direta; Diclorometano; Green Chemistry; Nanossílica, Cimento Portland.

ABSTRACT

ANALYSIS OF DIRECT FUNCTIONALIZATION OF NANOSILICA WITH APTES FOR APPLICATION IN CEMENTITIOUS MATERIALS

Author: Kleymer Henrique Pereira Silva

Supervisor: João Henrique da Silva Rêgo
Postgraduate Program in Structures and Civil Construction
Brasília, March 2025.

Nanosilica (NS) is a pozzolanic material that provides changes in the microstructure of cementitious materials, contributing to increased mechanical performance and durability. However, because it has high potential surface energy, NS can generate increased autogenous shrinkage and reduced compressive strength gain at older ages. One alternative to mitigate these effects is the chemical alteration of the NS surface, a process known as functionalization. However, the current functionalization process involves the use of products that are toxic to those involved in the process and to the environment. Within the theme of "Green Chemistry", this study aims to discuss the effects of direct functionalization with aminosilane from a colloidal NS and 3-aminopropyltriethoxysilane reagent (APTES), without the use of any chemical solvent. A first reaction was prepared with the reagents traditionally used. A second alternative process was developed, removing dichloromethane and without the use of any other solvent. Some techniques were used to evaluate the efficiency of the reactions: pH, solids content, DLS, Zeta potential, XRD, TGA and FTIR. Portland cement pastes and mortars were produced to evaluate the effect of NS produced by the two different functionalization processes on the hydration kinetics, porosity and compressive strength (at 1, 3, 7 and 28 days), XRD, TG and FTIR. The results showed that the use of dichloromethane in the functionalization process does not present significant contributions. The DLZ, Zeta, ATG and FTIR data indicated the success of the functionalization process without dichloromethane. The application of these products in cementitious materials allowed observing similar mechanical behavior and porosity between the composites. It is concluded that the alternative method proved to be efficient, in addition to meeting the principles of Green Chemistry.

Keywords: Direct functionalization; Dichloromethane; Green Chemistry; Nanosilica, Portland cement.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. Importância do Tema 1
1.2. Motivação da Pesquisa 4
1.3. Objetivos 5
1.3.1. Objetivo Geral 5
1.3.2. Objetivos Específicos 5
1.4. Estrutura do Trabalho 6
2. REVISÃO DA LITERATURA 7
2.1. Nanomateriais Cimentícios Suplementares (NMSC) 7
2.2. Revisão sistemática da literatura (RSL) 9
2.3. Síntese e Caracterização da Nanossílica (NS) 15
2.4. NS como NMCS 17
2.5. Síntese e Caracterização da Nanossílica Funcionalizada (NSF) 20
2.5.1. Processos de Síntese da NSF 23
2.5.2. Técnicas de Caracterização da NSF 25
2.5.3. Efeito da NSF em materiais cimentícios 30
2.6. NSF no contexto da Química Verde 38
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 43
3.1. Etapa 01 - Materiais utilizados na pesquisa 45
3.1.1. Cimento Portland 45
3.1.2. Nanossílica coloidal 47
3.1.3. Aditivo superplastificante 49
3.1.4. Reagente 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) 50
3.1.5. Água 51
3.2. Etapa 02 - Funcionalização e caracterização da NSF e NSFSD 51
3.2.1. Procedimento de funcionalização 51
3.2.2. Caracterização das Nanossílicas 55
3.3. Etapa 03 - Estudo das propriedades no estado fresco, retração autógena, resistência à compressão e microestrutura das pastas e argamassas. 59
3.3.1. Preparação das pastas e argamassas 59
3.3.2. Paralisação da hidratação e preparação das amostras para os ensaios microestruturais 64

3.3.3. Caracterização das pastas e argamassas 65
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 69
4.1. Caracterização das Nanossílicas 69
4.1.1. Caracterização física e química inicial 69
4.1.2. DRX 70
4.1.3. Diâmetro hidrodinâmico e Potencial Zeta 71
4.1.4. Análise Termogravimétrica 73
4.1.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .. 75
4.1.6. Síntese da caracterização da NSFSD 77
4.2. Caracterização das pastas e argamassas 79
4.2.1. Índice de consistência 79
4.2.2. Cinética de hidratação 81
4.2.3. Resistência à compressão das Argamassas 84
4.2.4. Análise Termogravimétrica 88
4.2.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 95
4.2.6. Porosimetria por intrusão de mercúrio 98
4.2.7. Síntese da caracterização das pastas e argamassas com NSFSD 101
5. CONCLUSÕES 104
5.1. Sugestões de Pesquisas Futuras 105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 107
APENDICE A – CERTIFICADO DO 3-AMINOPROPRILTRIETOXILANO FORNECIDO PELA SIGMA-ALDRICH .....**Erro! Indicador não definido.**
APENDICE B – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO DICLOROMETANO FORNECIDO PELA EXÔDO CIENTÍFICA. .....**Erro! Indicador não definido.**
APENDICE C – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE CONCERA SA8225 FORNECIDO PELA SUPERMIX CONCRETO S/A. .....**Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Quantitativo de artigos publicados nos ultimos 10 anos relacionados a pesquisas com NS (*Web of Science)* 10
Figura 2 – Visualização da rede de autores que mais publicaram artigos relacionados a NS pelo Web Of Science. 10
Figura 3 – Visualização da rede de autores que mais publicaram artigos relacionados a NS pelo Scopus 11
Figura 4 – Descritores de pesquisas utilizados na RSL 11
Figura 5 – Distibuição das publicações relacionadas a NSF por país (*Web of Science)* 12
Figura 6 - (a) Estrutura tetraédrica da partícula de sílica; Estrutura bidimensional da sílica: (b) cristalina; (c) e amorfa ((Bergna; Roberts, 2006- adaptado). 15
Figura 7 - Diagrama bidimensional de uma partícula de NS coloidal desidratada (Bergna; 1994). 16
Figura 8 – Esquematização da aglomeração de NS (Kong *et al*., 2013- adaptado) 18
Figura 9 - Produtos de hidratação gerados em pastas com adição de NS (Vasconcellos *et al*., 2021) 19
Figura 10 - Fluxo de calor de pastas com substituição do cimento em teores de 4%, 8% e 12% por NS (Rupasinghe *et al.*, 2017). 19
Figura 11 - Esquema de funcionalização da NS com siloxano (Collodetti *et al.*, 2014). 22
Figura 12 - Sistematização das reações de (a) hidrólise e (b) condensação na superfície da NS (Kong et al., 2013- adaptado). 24
Figura 13 – Potencial Zeta da NS em suspensão a) 50% de Etilenoglicol Aquoso e b) 50% de Propilenoglicol Aquoso (Kosmulski; Kalbarczyk, 2023). 27
Figura 14 – Difratograma da NS pura (Peres, 2018) 28

Figura 15 - Curvas termograviméticas da Nanossílica pura e das funcionalizadas com APTES e APTES/ARR, em teores de 5%, 10% e 15% (Fraga, 2023) 29
Figura 16 - Espectros de FTIR do APTES, do ARR, da nanossílica pura e das funcionalizadas com APTES e ATPES/ARR, em teores de 5%, 10% e 15% (Fraga, 2023) 30
Figura 17 - Curvas calorimétricas acumuladas das pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NSF em teores de 4ml, 6ml e 8ml de APTES (Martins, 2022) 31
Figura 18- Resistencia a compressão das pastas com diferentes teores de NS e NSF aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação (Vasconcellos, 2021) 33
Figura 19 - Resistência à compressão em pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NSF em teores de 4ml, 6ml e 8ml de APTES (Martins, 2022) 33
Figura 20 - Efeito da NSF na retração autógena de microconcretos com 1% de substituição da massa do cimento por NSF em teores de 4ml, 6ml e 8ml de APTES (Martins, 2022) .. 35
Figura 21 – ATG das pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NS pura e da NSF em teores de 1ml, 2ml e 4ml de APTES, com 28 dias de hidratação (De Paula, 2023) 36
Figura 22 - Espectros FTIR das pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NS pura e da NSF em teores de 1ml, 2ml e 4ml de APTES aos 28 dias de hidratação (De Paula, 2023) 37
Figura 23 – Distribuição de poros em pastas com 0,3% e 0,6% de NS (Mendes, 2017) 37
Figura 24 – Fases da solução de funcionalização da NS (Martins, 2022) 40
Figura 25 – Fluxograma da pesquisa 44
Figura 26 – Análise granulométrica do cimento CPV-ARI 46
Figura 27 - Nanossílica coloidal Levasil CB 30 48
Figura 28 - Aditivo superplastificante CONCERA® SA82250 49
Figura 29 – Reagente 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) 50
Figura 30 - Equipamentos utilizados para agitação magnética por 24 horas. 52
Figura 31 – Separação da fase orgânica (diclorometano) na parte de baixo com coloração transparente da fase menos densa (NSF) na parte de cima com coloração translucida..... 53
Figura 32 - Ultrassonicação da solução de NSF 53
Figura 33 - Síntese dos processos de funcionalização da NS (com e sem diclorometano). 55
Figura 34 - Secagem de amostras em estufa 56
Figura 35 - Difratômetro marca RIGAKU modelo Última IV. 56
Figura 36 - Célula de amostra tipo PC51115 57
Figura 37 - Zetasizer Nano ZS90 da Malvern 57

Figura 38 - Célula de amostra tipo DTS1060C 58
Figura 39 - Misturador planetário utilizado para a mistura das pastas e argamassas 62
Figura 40 - Ensaio de minislump de consistência das pastas 63
Figura 41 - Ensaio da mesa de consistência para verificação do espalhamento das argamassas 63
Figura 42 - Paralização da hidratação das amostras obtidas 64
Figura 43 - Calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB da TAM Air 65
Figura 44 – Prensa Denison modelo TIA/MC 66
Figura 45 – Difratôgrama da NS, NSF e NSFSD. 70
Figura 46 - Resultado do ensaio de TG das amostras de NS's 73
Figura 47 - Espectros FTIR do APTES, NS, NSF e NSFSD 75
Figura 48 – Recorte da banda na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} de FTIR. 76
Figura 49 – Recorte da banda na região entre 1000 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} de FTIR. 76
Figura 50 – Recorte da banda na região entre 2300 cm-1 até 2500 cm-1 de FTIR 77
Figura 51 - Fluxo de calor liberado das pastas. 81
Figura 52 - Calor acumulado em função do tempo 83
Figura 53 - Resultado da resistência à compressão das argamassas aos 1, 3, 7 e 28 dias. .. 84
Figura 54 - Análise termogravimétrica das amostras com 1 dia de hidratação 89
Figura 55 - Análise termogravimétrica das amostras com 3 dias de hidratação 91
Figura 56 - Análise termogravimétrica das amostras com 7 dias de hidratação 92
Figura 57 - Análise termogravimétrica das amostras com 28 dias de hidratação 93
Figura 58 - Espectros FTIR das pastas aos 28 dias de hidratação 96
Figura 59 - Volume de mercúrio intrudido nas pastas aos 28 dias. 98
Figura 60 - Volume de mercúrio intrudido acumulado nas pastas aos 28 dias. 99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados do DLS e Potencial Zeta de pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NSF em teores de 4ml, 6ml e 8ml de APTES (Martins, 2022) 27
Tabela 2 - Resultado do calor total acumulado das pastas com diferentes teores de NS e NSF aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação (Vasconcellos, 2021). 30
Tabela 3 - Tempo de inicio e fim de pega de pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NSF em teores de 4ml, 6ml e 8ml de APTES (Martins, 2022) 32
Tabela 4 - Propriedades físicas, químicas e mecânicas do cimento Portland. 46
Tabela 5 - tados da FRX do cimento CPV-ARI 47
Tabela 6 - Características da NS coloidal de acordo com o fabricante 48
Tabela 7 - Caracterização do aditivo superplastificante. 49
Tabela 8 - Caracterização do 3-Aminopropiltietoxissilano (APTES) 50
Tabela 9 – Volume de APTES e NS empregados na funcionalização 51
Tabela 10 - Variáveis independentes e dependentes da pesquisa 59
Tabela 11 - Tabela de traços das pastas de cimento Portland. 60
Tabela 12 - Composição das pastas de cimento Portland em massa (g) 60
Tabela 14 - Composição das argamassas de cimento Portland em massa (g) 61
Tabela 15 - Composição das argamassas de cimento Portland em volume (cm^3) 61
Tabela 16 – Quantitativo de material utilizado para ensaio de calorimetria (g) 66
Tabela 17- Valores do teor de sólidos e pH das nanossílicas 69
Tabela 18 - Resultado do Raio hidrodinâmico, Potencial Zeta e ATG das amostras 71
Tabela 19 - Resultados do ATG das amostras (%) 74
Tabela 20 - Resultado do Espalhamento das pastas 79
Tabela 21 - Resultado do Espalhamento das argamassas 80

Tabela 22 - Análise de variância dos resultados de resistência das argamassas 86
Tabela 23 - Análise de Duncan da resistência das argamassas ao 1 dia de hidratação 87
Tabela 24 - Análise de Duncan da resistência das argamassas aos 3 dias de hidratação 87
Tabela 25 - Análise de Duncan da resistência das argamassas aos 7 dias de hidratação 88
Tabela 26 - Análise de Duncan da resistência das argamassas ao 28 dia de hidratação 88
Tabela 27 - Perda de massas e Indice de CH das pastas ao 1 dia de hidratação. 90
Tabela 28 - Perda de massa e Indice de CH das pastas aos 3 dias de hidratação. 91
Tabela 29 - Perda de massa e Indice de CH das pastas aos 7 dias de hidratação 93
Tabela 30 - Perda de massa e Indice de CH das pastas aos 28 dias de hidratação 94
Tabela 31 - Perda de massa e índice FH para as pastas aos 28 dias 95
Tabela 32 - Porosidade total e volume de mercúrio intrudido 100

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais artigos relacionados a funcionalização da NSF (Web of Science) 13
Quadro 2 – Principais artigos relacionados a funcionalização da NSF (Scopus)..... 14
Quadro 3 – Resumo técnicas de caracterização da NSF mais utilizadas..... 26
Quadro 4 – Resumo dos ensaios realizados nas pastas e argamassas. 68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS - N- (2-aminoetil) -3-aminopropil-trimetoxisilano

a/agl - Relação em massa entre água e aglomerante

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

APTES - 3-Aminopropiltrietoxisilano

ARR - Aditivo redutor de retração (Shrinkage reducing aditive)

ATG - Análise Termogravimétrica

BDS- Broadband Dielectric Spectroscopy (Espectroscopia dielétrica de banda larga)

CH - Hidróxido de cálcio

cm - Centímetro (10^{-2}m)

cm^3 - Centímetro cúbico

CaO - Óxido de cálcio (cal livre)

C_3S - Silicato tricálcico

CdP’s - Corpos de prova (singular: CdP)

CP - Cimento Portland

C-S-H - Silicato de Cálcio Hidratado

DLS - Dynamic ligth scattering (Espalhamento dinâmico de luz)

DRX - Difração de raios X

DTG – Termogravimetria derivada

FRX - Espectroscopia por Fluorescência de raios X

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier

GS - (3-glicidoxipropil) -trimetoxissilano

IQ - Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás

mL - Mililitro

MCS - Materiais cimentícios suplementares

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MPa - Mega Pascal, unidade de medida de resistência

min - Minutos

NBR - Norma Brasileira

NMCS - Nanomaterial Cimentício Suplementar

NS - Nanossílica

NSF - Nanossílica Funcionalizada

NSFArr – Nanossílica funcionalizada com aditivo redutor de retração

PCE - Policarboxilato

pH - Potencial Hidrogeniônico

PIM – Porosimetria por intrusão de mercúrio

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SP - Superplastificante

UnB - Universidade de Brasília

μm - Micrômetro, ou 10^{-6}m

ηm Nanômetro, ou 10^{-9}m

1. INTRODUÇÃO

1.1. Importância do Tema

Nos últimos anos, a indústria cimentícia mundial, bem como os centros de pesquisas relacionados ao cimento Portland (CP) e seus derivados, tem buscado determinar novos meios para produção de materiais que sejam tecnologicamente mais eficientes e de maior qualidade (Fonseca, 2010; Santos, 2018; Zheng *et al*., 2024). Uma das alternativas para alcançar tais objetivos é a substituição parcial do cimento Portland por um material cimentício suplementar (MCS). Entre os principais tipos de MCS comumente empregados como substituição parcial do cimento, podemos citar os materiais pozolânicos, elementos silicoaluminosos com atividade cimentante relativamente baixa, porém capazes de reagir na presença de hidróxido de cálcio e em temperatura ambiente, produzindo um material com propriedades aglomerantes (Schmalz, 2018).

Nesta busca por materiais cimentícios de alto desempenho, a nanotecnologia e seus avanços são responsáveis por importantes conquistas relacionadas a melhoria das propriedades e estrutura dos produtos de matrizes cimentícias, sendo nomeada como um novo capítulo da ciência e história mundial. A nanociência possibilitou uma revolução no campo da construção civil ao permitir o entendimento e controle de materiais em escala nanométrica, situados entre 1 e 100 nm, servindo como uma plataforma tecnológica capaz de ampliar as pesquisas relacionadas a incorporação de nanomaterial cimentícios suplementar (NMCS), para reinvenção de uma vasta gama de materiais construtivos (Singh *et al.*; 2017; Reches, 2018; Varghese *et al.*, 2019; Barbhuiya *et al.*, 2020; Vasconcellos, 2021; Yang *et al.*, 2021; Martins, 2022; Fraga, 2023; De Paula, 2023).

Pesquisas recentes mostraram que, entre os NMCS estudados, a nanossílica (NS) se mostra uma adição pozolânica muito benéfica devido a sua alta reatividade e elevado modulo de finura, sendo uma das principais nanopartículas empregadas na produção de novos materiais (Najigivi *et al.*, 2013; Du *et al.*, 2014; Rashad, 2014; Reches, 2018; Varghese *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2021; Vasconcellos, 2021; Xu *et al.*, 2021; Fraga, 2023). A NS começou a ser estudada na construção civil há 20 anos e obteve destaque frente a outros nanomateriais por fornecer elevada área superficial à mistura, funcionando como pontos de nucleação que aceleram as reações e intensificam a cinética de hidratação nas idades iniciais, resultando

em um rápido ganho de resistência após o início da mistura (Said *et al.*, 2012; Balapour *et al.*, 2018; Lim *et al.*, 2018; Martins *et al.*, 2020).

O impacto da incorporação de NS em materiais cimentícios é comprovado por evidências experimentais que indicaram mudanças na microestrutura que contribuem de forma efetiva para a melhora das propriedades físico-químicas dos materiais. Zhao *et al*. (2024) afirma que a NS proporciona melhora nas medidas de resistência das pastas de cimento Portland, ao combinar sua alta área de superfície com uma reação pozolânica mais eficiente, produzindo uma microestrutura mais densa. Ribeiro (2022) demonstrou os efeitos benéficos relacionados a durabilidade do concreto com NS quando submetidos a ambientes agressivos com presença de cloretos.

Apesar dos inúmeros benefícios, ainda existem barreiras relacionadas a aplicação de NS. Em um viés científico, sabe-se que a alta energia superficial das NS gera elevado potencial de aglomeração deste material, podendo ocasionar prejuízos às propriedades no estado fresco (reologia e trabalhabilidade) e endurecido (propriedades mecânicas). A resistência à compressão pode ser comprometida devido à aceleração das reações de hidratação iniciais promovida pela NS, que pode formar uma camada de C-S-H na superfície do grão de clínquer, prejudicando a hidratação em idades mais avançadas (Ren *et al.*, 2020; Chunrong *et al.*, 2020, Vasconcellos *et al.*, 2021).

Sabe-se, também, que o elevado consumo de aglomerante e a reduzida relação a\agl proporcionam o rápido refinamento dos poros capilares e, consequentemente, o aumento da tensão superficial nos meniscos destes, ocasionando o fenômeno conhecido como retração autógena (Chen *et al.*, 2019; Suh *et al.*, 2023; Raheem *et al*., 2024).

Apesar do crescente número de estudos relacionados a aglomeração da NS, os efeitos deste comportamento ainda podem ser considerados inconclusivos. Para reduzir os malefícios originados por esta aplicação, foram propostas algumas soluções, entre elas a alteração química da superfície da NS para reduzir a sua aglomeração, denominada de funcionalização (CollodettI *et al.*, 2014; Monasterio *et al.*, 2015; Gu; *et al.*, 2017; Gu *et al.*, 2018; Vasconcellos, 2021; Yang *et al.*, 2021; Martins, 2022; Fraga, 2023; De Paula, 2023).

A funcionalização da NS, ou silanização, é uma técnica que consiste na alteração química de sua superfície a partir da substituição dos grupos silanóis (OH^-) pelo enxerto de novas funções químicas de maior interesse. Esse processo facilita a adaptação do material conforme sua aplicação, melhorando a homogeneidade de dispersão e fortalecendo as ligações covalentes entre a NS e a matriz, reduzindo a aglomeração das nanopartículas. Os grupos amina, ou aminossilanos, carboxilas e os glicóis estão entre os grupos funcionais mais utilizados em processos de funcionalização da NS por possuir polaridade que possibilita uma maior dispersão em meios iônicos (como pastas de cimento Portland) que outros grupos orgânicos, sendo geralmente utilizado o reagente 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) (Collodetti, 2013).

Na literatura, algumas pesquisas investigaram o efeito da aplicação da nanossílica funcionalizada com aminossilano (NSF) em materiais cimentícios (Colodetti, 2024; Gu *et al*., 2016; Vasconcellos, 2021; Martins, 2022; Fraga, 2023; De Paula, 2023; Serafim, 2023). Nota-se que a NSF pode provocar um atraso na hidratação e reduzir a taxa de precipitação inicial dos hidratos e a resistência à compressão das pastas nas idades iniciais. Porém, a partir dos 7 dias de hidratação, a NSF torna a microestrutura do compósito mais densa e, assim, proporciona incrementos das propriedades mecânicas e durabilidade dos materiais à base de cimento, devido a sinergia entre o efeito pozolânico, preenchimento e nucleação da NSF.

Ao longo dos últimos anos, o processo de funcionalização da NS passou por diversas mudanças, objetivando minimizar a quantidade de produtos envolvidos no processo e reduzir o número de etapas na preparação do produto. Inicialmente, o processo era realizado utilizando-se uma solução composta por diclorometano (H_2CCl_2), Hidróxido de amônia (NH_4OH) e APTES, adicionados junto a NS em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador, para evitar a perda dos reagentes por evaporação em temperatura ambiente (Colodetti, 2014). Pesquisas posteriores objetivaram tornar este processo mais enxuto e ecológico, simplificando as etapas e materiais empregados na solução funcionalizante (Vasconcellos, 2023; Martins, 2022). O grande salto na otimização do processo de síntese NSF adveio com a exclusão do hidróxido de amônia da mistura, utilizando-se assim apenas o diclorometano como solvente na solução (Fraga, 2023; De Paula, 2023; Serafim, 2023).

Apesar da evolução da funcionalização da NS com APTES, ainda se aplica neste processo o diclorometano como reagente químico. O H_2CCl_2 é um líquido incolor, não inflamável e

muito volátil. Quando inalado, o diclorometano é capaz de ocasionar cefaleia, náuseas, perda de memória e tontura, além de ser considerado um possível material cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2016). A contínua aplicação deste produto no campo da tecnologia de materiais vai de encontro aos conceitos da Química Verde, vertente da Química clássica, cuja conceituação começou a ser discutida nos anos 90 por John Warner e Paul Anastas, membros da agência ambiental norte-americana (EPA). Sua aplicação volta-se para o desenvolvimento de produtos químicos e processos que buscam a redução, ou eliminação, do uso e da geração de substâncias perigosas ao meio ambiente e à saúde humana, como o diclorometano.

O objetivo deste estudo consiste na verificação do efeito da nanossílica funcionalizada de modo direto, sem diclorometano (NSFSD), na cinética da hidratação e nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais cimentícios, quando comparada com a nanossílica funcionalizada convencional, produzindo um método alternativo ecologicamente correto, sem a utilização de qualquer solvente, a fim de atender aos princípios de Química Verde.

1.2. Motivação da Pesquisa

No campo do estudo da utilização da NS funcionalizada em misturas cimentícias, sabe-se que este NMCS proporciona efeitos substanciais nas propriedades e microestrutura das pastas cimentícias, favorecendo os valores relacionados a resistência e durabilidade. Porém, no que tange a aplicação da NSF como MCS, ainda existe certa incerteza quanto aos benefícios e barreiras desta adição, bem como inexiste um consenso relacionado aos impactos negativos que alguns reagentes e etapas podem oferecer à sociedade.

Ao longo dos últimos anos, algumas pesquisas avaliaram o processo de funcionalização da NS, propondo diversas mudanças com a finalidade de tornar o processo mais enxuto e que obedeça aos princípios propostos pela Química Verde. A Universidade de Brasília (UnB) desponta como um importante centro de pesquisas relacionadas a funcionalização e incorporação de NSF em pastas de cimento Portland, através dos estudos realizados pelo "Grupo de Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios" do Programa de Pós-graduação em Construção Civil (PECC).

Devido a publicação crescente de pesquisas relacionadas a este tema, o estudo da aplicação de uma NSF mais sustentável e ainda assim eficiente se mostra de extrema importância frente a necessidade cada vez mais urgente de encontrar novos meios para o desenvolvimento de produtos tecnologicamente mais eficientes. No caso desta pesquisa, ainda não há qualquer trabalho que tenha avaliado a retirada do diclorometano do processo de confecção da nanossílica funcionalizada sem diclorometano (NSFSD), investigado todo o processo e efeitos da variação do teor de adição deste material em matrizes cimentícias. Reforçando, assim, a importância desta investigação para o preenchimento de uma lacuna existente no campo dos NMCS aplicados na tecnologia do concreto.

1.3. Objetivos

A seguir serão apresentados o objetivo geral e os específicos desta pesquisa.

1.3.1. Objetivo Geral

Esta pesquisa possui como objetivo principal investigar a eficiência da funcionalização direta da NS com APTES, sem a utilização de qualquer solvente, e os efeitos que sua aplicação proporciona na microestrutura e propriedades de materiais cimentícios.

1.3.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Produzir a NSFSD, caracterizando-a quanto à composição, dimensão, potencial de aglomeração, estabilidade térmica e morfologia, aplicando técnicas de análise microestruturais;
- Realizar análise comparativa de eficiência entre o processo de funcionalização tradicional (NSF) e o alternativo (NSFSD), investigando os efeitos da exclusão do diclorometano no processo;
- Investigar o efeito da adição da NSFSD em teores de 1% nas pastas e argamassas de cimento Portland a fim de avaliar suas propriedades no estado fresco e endurecido.

1.4. Estrutura do Trabalho

Esta pesquisa está estruturada em cinco capítulos: Introdução, revisão bibliográfica, procedimento experimental, resultados e discussões, conclusão.

O Capítulo 1 faz uma contextualização do tema abordado nesta pesquisa, a partir da introdução do assunto, motivação da pesquisa e objetivos almejados. O Capítulo 2 traz a revisão da literatura, mostrando o atual panorama do campo de estudo da NSF e seu processo de aplicação como NMCS. No capítulo 3 são abordados os materiais, métodos e cronograma de pesquisa, descrevendo-se todas as etapas do procedimento experimental a serem elaboradas nesta dissertação. Já no capítulo 4, os resultados são expostos e discutidos. Por fim, o capítulo 5 traz as conclusões das análises desenvolvidas quanto à eficiência da aminofuncionalização dos processos empregados.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo se trata de uma abordagem sistemática da literatura sobre os conceitos relacionados a NS e NSF. Inicialmente, são apresentadas informações sobre os NMCS e, em sequência, é feita uma abordagem da NS e suas características, sua aplicação como NMSC, principais conceitos envolvendo a funcionalização da NS e sua caracterização. Por fim, desenvolve-se uma breve discussão sobre a química verde e seus conceitos.

2.1. Nanomateriais Cimentícios Suplementares (NMSC)

O cimento é um dos produtos mais consumidos do mundo moderno, com demanda anual próxima aos 4 bilhões de toneladas, sendo o material base da construção civil ao longo das últimas décadas. Ao longo dos últimos anos, buscou-se desenvolver tecnologias e processos que permitissem a produção e seleção de materiais para a substituição parcial do cimento Portland em larga escala na confecção do concreto, a fim de se obter materiais com propriedades físicas e mecânicas satisfatórias (Zhao *et al*., 2024).

O campo da nanotecnologia tornou possível o desenvolvimento de materiais compostos de nanopartículas com dimensões em ordem menor que 100 nm, denominados de nanomateriais cimentícios suplementares (NMCS) (Guneyisi *et al.*, 2019). Os NMCS despontam como uma nova estratégia de confecção de produtos cimentícios tecnologicamente mais eficientes, com propriedades mecânicas e durabilidade significativamente superior (Barbhuiya *et al.*, 2020; Tawfik *et al.*, 2020).

A aplicação de NMCS em pastas de cimento Portland se tornou foco de importantes pesquisas publicadas nos últimos anos, que visam estudar os efeitos que a incorporação destes materiais proporciona no aprimoramento tecnológico do concreto. Estudos mostram que os materiais em escala nanométrica permitem a melhora no desempenho do material, beneficiando a matriz cimentícia em escala macrométrica e favorecendo a resistência mecânica a longo prazo (Boul *et al*, 2022; Suh *et al*, 2023).

Uma vasta gama de NMCS utilizados em projetos científicos podem ser encontrados na literatura. Ribeiro (2022) desenvolveu uma análise da utilização de nanotubos de carbono (NTC) para confecção de concretos, observando melhora nas propriedades mecânicas e diminuição da retração por secagem. Bonato (2014) investigou a adição de nano-TiO_2 em concretos com incorporação de fibras, os resultados indicaram um aumento de 17% na

resistência. Por fim, Vasconcellos (2021) observou melhora significativa na microestrutura de pastas de cimento Portland com adição de NS em sua composição, sendo esta última mais comumente utilizada. Outras nanotecnologias estudadas são o nano-Al_2O, o nanometacaulim (NMK) e o óxido de grafeno (GO), este último em menor escala que os citados anteriormente, principalmente a NS (Du *et al.*, 2019; Reches, 2018; Yang *et al.*, 2021).

A NS desponta como um dos principais NMCS devido a sua propriedade pozolânica, capacidade do material de reagir com a portlandita (CH) produzida nas reações iniciais do cimento, formando uma quantidade extra de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) como produto (Equação 1). Essa característica permite a melhora nas propriedades mecânicas, visto que o C-S-H é a principal fase responsável pela aglomeração das partículas e a produção extra deste material contribui para a formação de uma microestrutura mais densa, reduzindo os espaços vazios (Jamsheer *et al.*, 2018; Poplawski *et al.*, 2020; Barbhuiya *et al.*, 2020; Wang *et al*., 2024).

$C_3S + H \longrightarrow$ C-S-H + Hidróxido de cálcio (CH) (Equação 1)

$NS + CH + H \longrightarrow C\text{-}S\text{-}H_{adicional}$

Além disso, a introdução de NS pode melhorar a gradação de partículas nas argamassas, preenchendo os espaços vazios e otimizando a sua estrutura porosa, condicionando uma melhora significativa na durabilidade do material (Ren *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2022). Esta característica física é denominada de efeito filler. Secundariamente, as partículas de NS finamente moídas possuem elevada área específica com ampla presença de grupos silicosos reativos, oferecendo cargas a pasta de cimento que servem como ponto de nucleação para a formação de hidratos e aceleram a hidratação em idades precoces, possibilitando uma atividade pozolânica mais intensa (Barbhuiya *et al*, 2020).

De forma geral, é importante a compreensão das características da NS e de sua manipulação em escala manométrica, de forma que ocorra uma sinergia entre a matriz cimentícia e a NS, possibilitando o aprimoramento das propriedades dos produtos à base de CP.

2.2. Revisão sistemática da literatura (RSL)

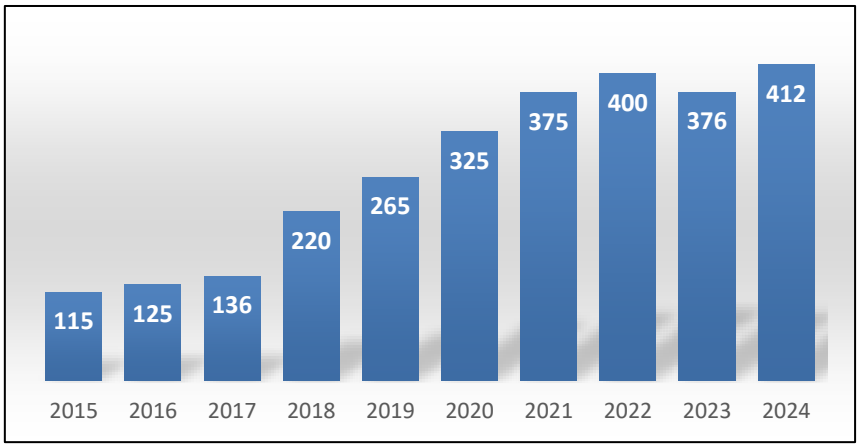
Para uma melhor compreensão da utilização da nanossílica funcionalizada em materiais cimentícios, a RSL é necessidade ímpar para o desenvolvimento e estruturação de uma pesquisa científica. Sendo assim, fez-se uma análise das publicações relacionadas a estudos realizados com a NS de forma global. Posteriormente, restringiu-se a pesquisa ao âmbito da nanossílica funcionalizada com aminossilano (NSF), a fim de mapear as evidências disponíveis na literatura e selecionar as produções científicas de maior destaque e conceito.

A Revisão Sistemática da Literatura (RSL) foi desenvolvida utilizando-se o modelo da Teoria do Enfoque Metanalítico Consolidado (TEMAC), método de pesquisa sistemática desenvolvido por pesquisadores da Universidade Federal de Brasília. O TEMAC baseia-se em uma abordagem útil e integradora que permite a identificação dos principais pontos dos mais diferentes estudos, sintetizando os resultados de forma clara e objetiva (Mariano; Rocha, 2017). As bases de dados selecionadas para utilização nesta pesquisa foram o *Web of Science* e *Scopus*, escolhidas por englobar as principais pesquisas internacionais. Restringiu-se o ano de pesquisa, em ambas as publicações, para os últimos 10 anos, ou seja, de 2015 a 2024, com a última data de coleta de dados sendo 31/12/2024.

Inicialmente, procedeu-se com uma pesquisa direcionada a conhecer a aplicação da NS em meio cimentício de forma geral, apenas para apresentar o macroambiente no qual esta pesquisa está inserida. Sendo assim, o código de pesquisa na base de dados do *Web of Science* foi "(ALL=(cement)) AND ALL=((nanosilica) OR (nano-silica) OR (nanosio2) OR (nano-sio2)". Nesta base de dados foram encontradas 2.736 pesquisas referentes ao tema.

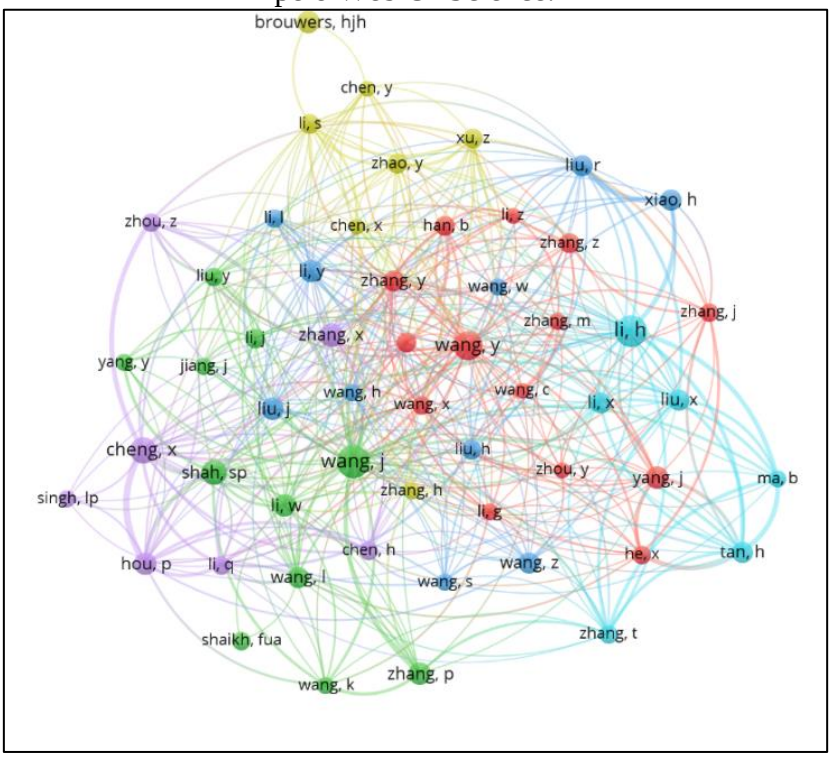
A Figura 1 apresenta a distribuição as publicações ao longo dos últimos anos. Pode-se observar um aumento no número de publicações ao longo do tempo, indicativo do interesse dos pesquisadores em relação ao tema. Em 2024 foram publicados 412 artigos relacionados que abordam a aplicação da nanossílica em meios cimentícios nesta base de dados, número 10% superior a 2023.

Figura 1 – Quantitativo de artigos publicados nos ultimos 10 anos relacionados a pesquisas com NS (*Web of Science)*



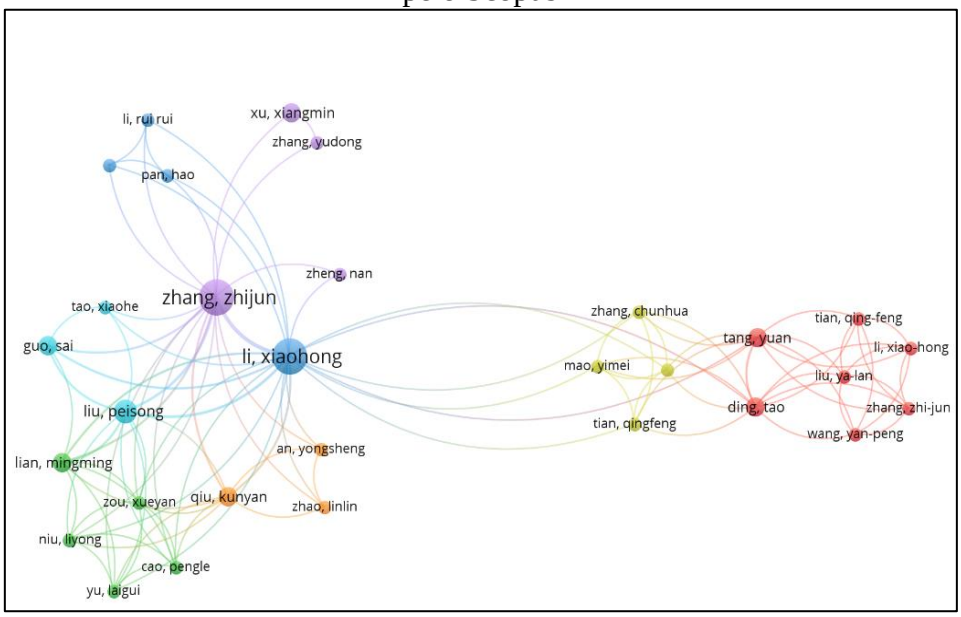
Na Figura 2, temos a relação de principais autores que estudam a aplicação da nanossílica, sendo estes os que mais publicaram estudos relacionados. Foi possível observar também que a NS é estudada por diversas áreas, sendo a construção civil e materiais as com mais destaques. Entre as principais palavras chaves utilizadas temos “nanossílica”, seguida por termos como “modification”, “properties”, “sílica”, “surface”, mechanical” e “nanocomposites”. Nota-se a diversidade de autores relacionados as publicações, sendo o grupo mais relevante o composto pelos autores Li, Xiaohong e Zhang.

Figura 2 – Visualização da rede de autores que mais publicaram artigos relacionados a NS pelo Web Of Science.



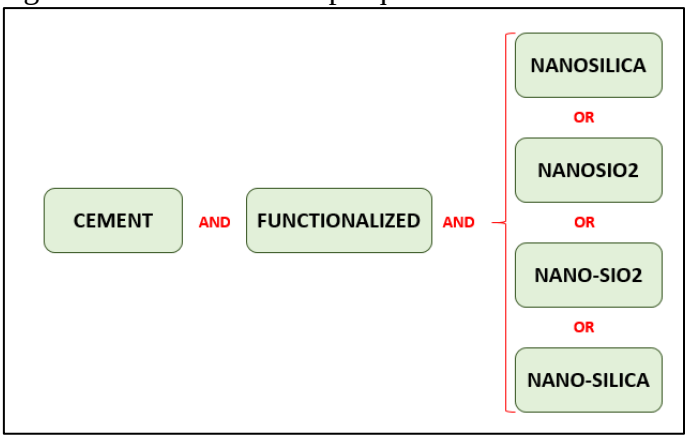
Na base de dados Scopus, foram encontrados 325 documentos, sendo 264 nos últimos 10 anos, com o seguinte código: (TITLE-ABS-KEY ("functionalized nanosilica") OR TITLE ABS-KEY ("functionalized nanoSiO2") OR TITLE-ABS-KEY ("modified nanosilica") OR TITLE-ABS-KEY ("modified nanoSiO2") OR TITLE-ABS-KEY ("modified NS")). A Figura 3 apresenta os principais autores encontrados nesta base de dados.

Figura 3 – Visualização da rede de autores que mais publicaram artigos relacionados a NS pelo Scopus



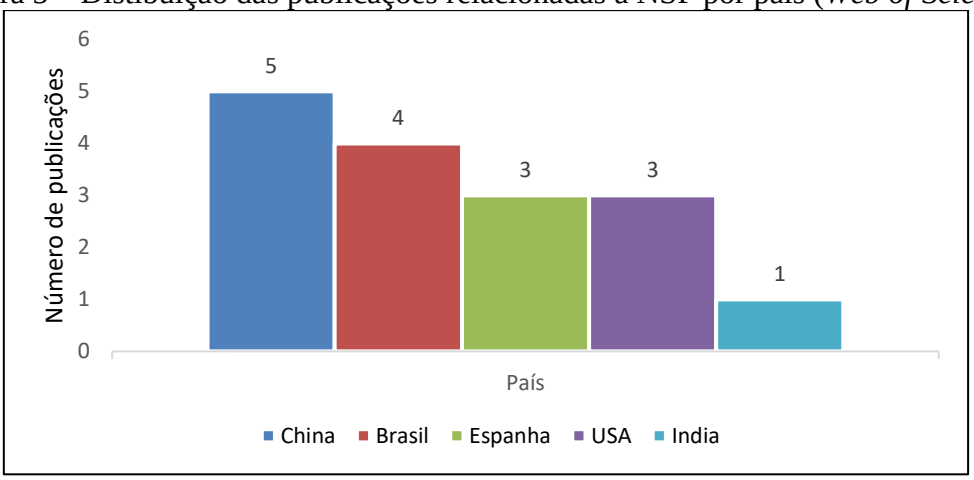
Posteriormente, procedeu-se a verificação principal deste tópico que é o mapeamento de pesquisas relacionadas a aplicação de nanossílica funcionalizada em materiais cimentícios. Assim como no primeiro caso, procedeu-se a RSL com a utilização da base de pesquisa *Web of Science*. Para esta verificação, utilizou-se os mesmos descritores empregados por Fraga (2022) na sua pesquisa, conforme observado na Figura 4.

Figura 4 – Descritores de pesquisas utilizados na RSL



No *Web of Science* foi utilizado o código de pesquisa ((ALL=(cement)) AND ALL=((functionalized) AND ALL=((nanosilica) OR (nano-silica) OR (nanosio2) OR (nano-sio2)), sendo encontrados apenas 16 artigos que abordam o tema proposto. É possivel observar que, conforme Figura 5, a China é o principal país produtor de pesquisas relacionados à funcionalização da nanossílica e de sua aplicação em meios cimenticios, com 5 publicações, seguida pelo Brasil (4), Espanha (3), Estados Unidos (3) e India (1).

Figura 5 – Distibuição das publicações relacionadas a NSF por país (*Web of Science)*



O Quadro 01 apresenta todos os artigos encontrados nesta base de dados, separados por título, nome de autor, país de publicação e ano de publicação. É notório o aumento de pesquisas relacionadas a funcionalização nos últimos anos, apenas 3 pesquisas foram publicadas antes de 2020, considerando a data base definida nesta pesquisa. Observa-se que todos os 4 (quatro) artigos brasileiros publicados sobre o tema são fruto de pesquisas realizadas pelo grupo de Pesquisa em Materiais Cimentícios" da Universidade de Brasília – UnB. Apesar disso, nenhum dos 16 artigos analisados debateu a funcionalização sem a utilização de solvente químico, mostrando a lacuna existente no processo de funcionalização da NS frente aos conceitos da Química Verde.

Quadro 1 - Principais artigos relacionados a funcionalização da NSF (Web of Science)

Título do Artigo	Autores	País	Ano
Effect of addition of silica- and amine functionalized silica-nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel	Monasterio, M; Gaitero, JJ; Erkizia, E; Bustos, AMG; Miccio, LA; Dolado, JS; Cerveny, S	Spain	2015
Characterisation of cement pastes with innovative self-healing system based in epoxy-amine adhesive	Perez, G; Gaitero, JJ; Erkizia, E; Jimenez, I; Guerrero, A	Spain	2015
The effects of nanoSiO2 on the properties of fresh and hardened cement-based materials through its dispersion with silica fume	Cai, YM; Hou, PK; Cheng, X; Du, P; Ye, ZM	China	2017
Synthesis and characterization of functionalized nanosilica for cementitious composites: review	Martins, GLO; Fraga, YSB; Vasconcellos, JS; Rêgo, JHD	Brazil	2020
Effect of amine functionalized nanosilica on the cement hydration and on the physical-mechanical properties of Portland cement pastes	Vasconcellos, JS; Martins, GLO; Oliveira, GDR; Liao, LM; Rêgo, JHD; Sartoratto, PPC	Brazil	2020
Mechanical and durability performance of carbon nanotubes (CNTs) and nanosilica (NS) admixed cement mortar	Varisha; Zaheer, MM; Hasan, SD	India	2021
Research progress on individual effect of graphene oxide in cement-based materials and its synergistic effect with other nanomaterials	Liu, CJ; Chen, FL; Wu, YY; Zheng, ZL; Yang, JW; Yang, B; Yang, JY; Hui, D; Luo, YB	China	2021
Performance enhancement of silica fume blended mortars using bio-functionalized nano-silica	Fang, Y; Wang, JL; Ma, HB; Wang, L; Qian, X; Qiao, PZ	China	2021
Multi-scale investigation and mechanism analysis on Young's modulus of C-S-H modified by multi-walled carbon nanotubes	Li, Y; Li, HW; Jin, CY; Wang, ZG; Hao, J; Li, YQ; Liu, JL	China	2021
Nanosilica functionalized to switch from dormant to active for gas migration mitigation in Portland cement	Boul, PJ; Shanmugam, S; Johnson, KD	USA	2022
Synergistic strengthening mechanism of Portland cement paste reinforced by a triple hybrid of graphene oxide, functionalized carbon nanotube, and nano-silica	Kim, G; Suh, H; Cho, S; Im, S; Nezhad, EZ; Seok, S; Choi, C; Bae, S	USA	2022
Hydration, mechanical performance and porosity of Portland cement pastes with functionalized nanosilica with APTES	Vasconcellos, JS; Fraga, YSB; Rego, JHD; Sartoratto, PPEC; Rojas, MF	Brazil	2023
Analysis of the Microstructure and Porosity of Cement Pastes with Functionalized Nanosilica with Different Contents of Aminosilane	Martins, GLO; Fraga, YSB; de Paula, A; Rêgo, JHD; Terrades, AM; Rojas, MF	Brazil	2023
Comparative analysis of the synergistic effects of hybrid nanomaterial reinforcement in cementitious Composites: A perspective for pore refinement and thermal resistance	Suh, H; Kim, G; Cho, S; Li, P; Son, DH; Koo, D; Lim, J; Choi, CS; Seok, S; Bae, S	USA	2023
Impact of chitosan extracted from shrimp shells on the shrinkage and mechanical properties of cement-based composites using dendritic fibrous nanosilica	Zhao, LY; Wang, M; Zhang, LW; Sadeghzadeh, SM	China	2024
Investigation of the microstructure of Portland cement pastes withfunctionalized nanosilica with different contents of shrinkage-reducing additive	Fraga, Y; Martins, G; Rego, J; Terrades, A; Rojas, M.	Brazil	2025

Análise similar foi realizada utilizando a base de dados *Scopus*. No Quadro 2 é possível observar todos os artigos encontrados utilizando o código de pesquisa ((cement) AND (functionalized OR functionalization) AND (nanosilica OR nano-silica OR nanosio2 OR nano-siO2). O número de artigos foi menor ao mapeado na base de dados *Web of Sciene*, bem como foram encontrados estudos similares, mostrando a limitação encontrada.

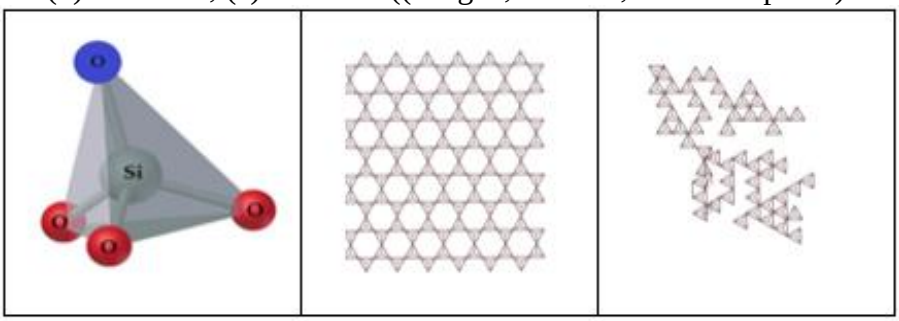
Quadro 2 - Principais artigos relacionados a funcionalização da NSF (Scopus)

Título do Artigo	Autores	País	Ano
Synthesis and characterization of epoxy encapsulating silica microcapsules and amine functionalized silica nanoparticles for development of an innovative self-healing concrete	Perez G.; Erkizia E.; Gaitero J.J.; Kaltzakorta I.; Jiménez I.; Guerrero A.	Spain	2013
A novel nanosilica-based solution for enhancing mechanical and rheological properties of oil well cement	Qalandari R.; Aghajanpour A.; Khatibi S.	Malaysia	2015
Dual modified nanosilica particles as reinforcing fillers for dental adhesives: Synthesis, characterization, and properties	Mazloom-Jalali A.; Taromi F.A.; Atai M.; Solhi L.	Iran	2015
Characterisation of cement pastes with innovative self-healing system based in epoxy-amine adhesive	Perez G.; Gaitero J.J.; Erkizia E.; Jimenez I.; Guerrero A.	Spain	2016
Nanosilica interface graft copolymer for improving the suspension stability and filtration performance of oil-well cement slurry	Li P.; Zhang C.; Hu M.; Yu Y.; Liu M.; Xia X.; Cao J.; Cheng Y.; Guo J.	China	2018
Effect of amine functionalized nanosilica on the cement hydration and on the physical-mechanical properties of Portland cement pastes	Vasconcellos J.S.; Martins G.L.O.; de Almeida Ribeiro Oliveira G.; Lião L.M.; da Silva Rêgo J.H.; Sartoratto P.P.C.	Brazil	2020
Analysis of the Microstructure and Porosity of Cement Pastes with Functionalized Nanosilica with Different Contents of Aminosilane	Martins G.L.O.; Fraga Y.S.B.; de Paula A.; Rêgo J.H.D.S.; Terrades A.M.; Rojas M.F.	Brazil	2020
Hydration, mechanical performance and porosity of Portland cement pastes with functionalized nanosilica with APTES	Vasconcellos J.S.; Fraga Y.S.B.; Rêgo J.H.D.S.; Sartoratto P.P.C.; Rojas M.F.	Brazil	2020
Optimization of Mixing Parameters in Nanosilica Toughened Cement Mortar Using Taguchi-Grey Relational Analysis	Vasanthi P.; Selvan S.S.	India	2022
Synthesis and characterization of functionalized nanosilica for cementitious composites: review	Martins G.L.O.; Fraga Y.S.B.; Vasconcellos J.S.; da S. Rêgo J.H.	Brasil	2023
Hydrophobic associated polymer "grafted onto" nanosilica as a multi-functional fluid loss agent for oil well cement under ultrahigh temperature	Xia X.; Guo J.; Feng Y.; Chen D.; Yu Y.; Jin J.; Liu S.	China	2023
Nanosilica interface graft copolymer for improving the suspension stability and filtration performance of oil-well cement slurry	Li P.; Zhang C.; Hu M.; Yu Y.; Liu M.; Xia X.; Cao J.; Cheng Y.; Guo J.	China	2024
Investigation of the microstructure of Portland cement pastes withfunctionalized nanosilica with different contents ofshrinkage-reducing additive	Fraga, Y; Martins, G; Rego, J; Terrades, A; Rojas, M.	Brazil	2025

2.3. Síntese e Caracterização da Nanossílica (NS)

A NS é um material pozolânico caracterizado pelo reduzido tamanho, com diâmetro de partículas inferior a 100 nm e composta, principalmente, por partículas de sílica extremamente puras e amorfas. As NS's são materiais altamente eficientes para modificação de produtos cimentícios, mesmo em pequenas concentrações (De Paula, 2022) As principais modificações são relacionadas a redução do tempo de pega, melhora da resistência e da durabilidade. Pesquisas atribuem essas alterações à reatividade única das nanopartículas, associadas ao seu pequeno tamanho e sua elevada área de superfície (Gomes *et al.*, 2018; Vasconcellos, 2021). A unidade básica de sílica (SiO4) é constituída de 4 átomos de oxigênio que rodeiam um átomo de silício, construindo uma unidade tetraédrica com carga total possível igual a "-4" (Figura 6.a).

Figura 6 - (a) Estrutura tetraédrica da partícula de sílica; Estrutura bidimensional da sílica: (b) cristalina; (c) e amorfa ((Bergna; Roberts, 2006- adaptado).

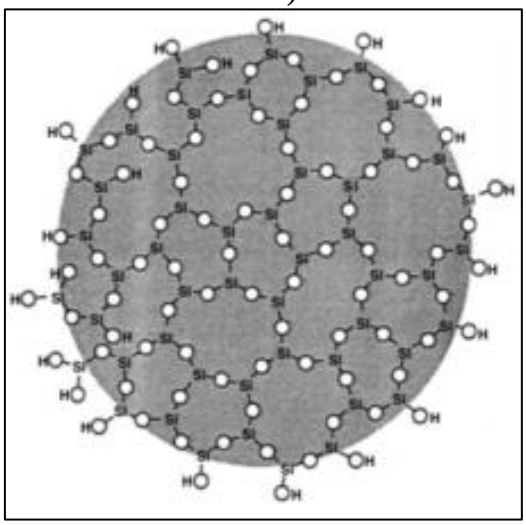


A interação do oxigênio com os grupos vizinhos é o fator responsável pela construção de uma estrutura com rede cristalina ou amorfa (Gomes *et al.*, 2018; Vasconcellos, 2021; Martins, 2022). A sílica cristalina (Figura 6.b) consiste nos átomos agrupados dentro de um padrão regular, no qual cada cristal apresenta uma fórmula estequiométrica de SiO_4 (Gomes *et al.*, 2018; Singh *et al.*, 2022). Quanto a sílica de forma amorfa (Figura 6.c), não há ordenação espacial e os sólidos formados são genéricos resultantes da ação de condições diversas, sejam naturais ou artificiais, sobre o SiO_4. Tal ordenação é facilmente determinada por Difração de Raios-X (DRX), graças a inexistência de picos cristalinos e sua banda caracteristicamente amorfa (Gomes *et al.*, 2018; Martins, 2022).

A NS é um material ofertado comercialmente na forma de pó ou dispersa em solução coloidal. A NS coloidal é utilizada na construção civil para os mais variados fins, desde processos de recuperação a produção de materiais como tintas e selantes, fator responsável

pela sua crescente utilização nesta forma de processamento (Rong *et al.*, 2020; Nouryon, 2021). A superfície da NS coloidal é hidratada e contém átomos de silício conectados a grupos hidroxila (OH) através de ligações covalentes do tipo Si-O, chamadas de grupos silanóis. A Figura 7 representa um diagrama da partícula de sílica desidratada, percebe-se que a ligação Si-O-Si pode variar, mas as distâncias de Si-O são constantes. Grande parte da área superficial é composta por grupos silanóis de superfície lisa organizados aleatoriamente, com hidroxilas ligados a silícios (Bergna E Roberts, 2005; Sousa, 2017; Barbhuiya, 2020; Zhao *et al*., 2024).

Figura 7 - Diagrama bidimensional de uma partícula de NS coloidal desidratada (Bergna; 1994).



A química da superfície da NS é um dos mais importantes objetos de estudo de pesquisas modernas devido a influência de sua estrutura nas propriedades deste material (adsorção, aderência, reatividade química e catalítica). A presença de hidroxila (OH) na superfície é fator primordial para a adsorção de partículas de NS coloidal em solução aquosa e a efetividade da reação com qualquer reagente dependerá da concentração e distribuição das hidroxilas, visto que as partículas polares possuem capacidade de se associar aos silanóis por meio de ligações de hidrogênio (Dantas, 2013; LI *et al*.; 2022; Haddaji *et al*, 2023).

A compreensão do processo de sintetização da NS também se faz fundamental pois influi nas suas características. Dependendo do processo de obtenção, a NS pode variar suas propriedades, como tamanho dos grãos e grau de reatividade, influenciando diretamente na eficiência de sua utilização em meio cimentício (Andrade, 2016; De Paula, 2022). De acordo com Sanchez e Sobolev (2019), a NS pode ser produzida reduzindo seu volume a dimensões nanométricas através de tratamento térmico (método "*top down*") ou através da construção

de dispositivos a partir de átomos ou moléculas ligadas individualmente (método "*bottom up*"). A principal técnica empregada consiste na formação de uma solução coloidal (sol) e posterior congelamento dela para formar uma rede em uma fase líquida continua (gel), sendo uma técnica *bottom up* conhecida como processo sol-gel.

2.4. NS como NMCS

Um grande foco das pesquisas recentes relacionadas ao concreto e outros produtos cimentícios é a aplicação de nanopartículas (NPs) como MCS na composição destes materiais. Devido à área superficial desses materiais e sua reatividade excepcionalmente alta, acredita-se que sua adição possa modificar não só as propriedades mecânicas, como também a durabilidade dos materiais à base de cimento (Sanchez, 2010).

Em 1964, Stein e Stevels adicionaram NS à pasta de alita pura, que é o substituto químico e fisicamente mais simples para o cimento, em uma das primeiras utilizações documentada de NPs a um sistema à base de cimento. Observou-se que a Nano-SiO_2 facilita uma hidratação mais rápida e completa, cujo produto primário é o cálcio-silicato-hidrato (C-S-H). A partir desta descoberta, sinalizou-se o potencial de seu uso em nanoescala para modificação das propriedades de materiais à base de cimento, pois as redes poliméricas de C-S-H servem como a "cola" estrutural do concreto (Barbhuiya *et al*., 2020).

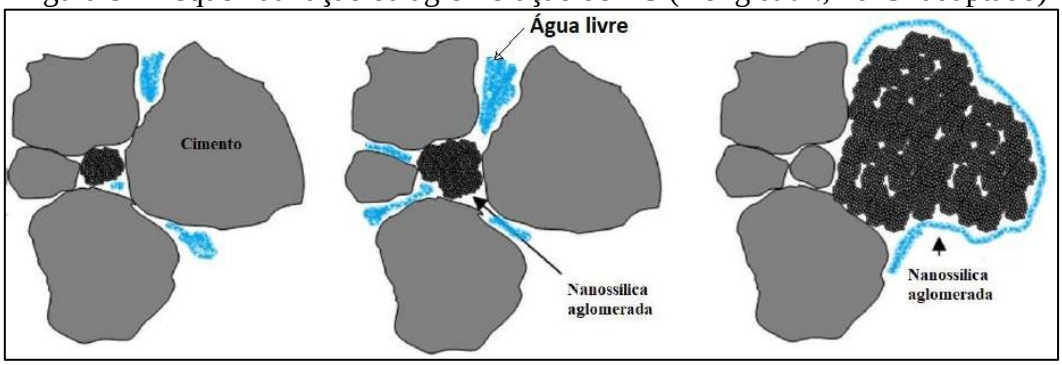
Efeitos semelhantes foram observados para pasta de CP por Nelson e Young em 1977. Apesar dos promissores resultados iniciais, o uso de NPs em materiais à base de cimento não se desenvolveu intensamente até cerca de 2004. Nos últimos 20 anos, diversas pesquisas foram desenvolvidas com o intuito de avaliar o efeito da NS como NMCS adicionado a materiais cimentícios, nas quais utilizaram NS industrializada com teor de SiO_2 maior que 93% e diâmetro de partículas inferiores a 100 nm (Yang, 2021; Abdulwahab, 2021; Rahimzadeh; Salih, 2022).

A aplicação da NS tem demonstrado resultados interessantes pela ótica científica, podendo proporcionar à materiais a base de cimento Portland três tipos de efeitos diferentes: i) efeito filler ao melhorar a gradação do tamanho das partículas, refinando a estrutura porosa do material ao preencher os vazios de forma mais dinâmica; ii) efeito de nucleação, proporcionado pela elevada área superficial das partículas que fornece carga a mistura, permitindo que produtos se aloquem na sua superfície e acelerem as reações de hidratação;

iii) efeito pozolânico devido à natureza destes materiais (Varghese *et al*., 2019; Yang, 2021; Abdulwahab, 2021). Todos estes efeitos agregam mudanças promissoras como melhora da durabilidade, microestrutura, cinética de hidratação e comportamento mecânico (Durgun *et al*., 2017; Amiri *et al*., 2024).

As propriedades do concreto no seu estado fresco sofrem alteração significativa, principalmente em seu comportamento reológico que é condicionado pela atuação da NS, preenchendo os vazios ou se aglomerando. Como ilustrado na Figura 8, a NS pode preencher espaços vazios vizinhos as partículas de cimento e, caso se mantenha constante, promoverá um melhor empacotamento entre as partículas ao diminuir o volume entre elas, aumentando a quantidade de água livre e melhorando a fluidez do sistema. Todavia, a alta reatividade da NS provoca grandes aglomerações com porosidade grosseira e capacidade de absorver grande volume de água livre, prejudicando a trabalhabilidade (Kong *et al.*, 2013; Madami; 2020).

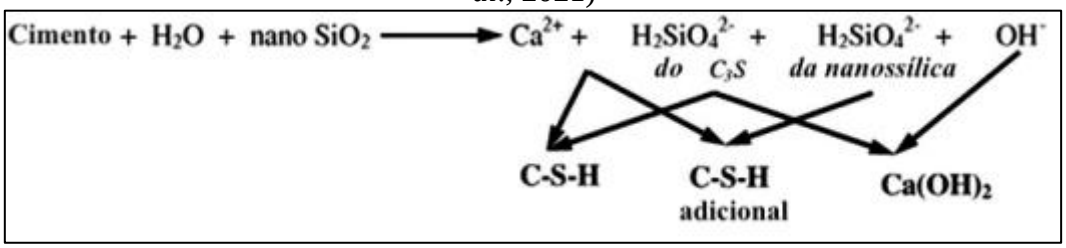
Figura 8 – Esquematização da aglomeração de NS (Kong *et al*., 2013- adaptado)



De forma geral, a aplicação de NS exige maior quantidade de água para garantir uma trabalhabilidade adequada, pois implica em uma redução da água lubrificante disponível na mistura (Lavergne *et al*., 2019; Abdelzaher E Shehata, 2022). No tocante a este tema, Berra *et al.* (2012) sugeriu o partilhamento do volume de líquido necessário em duas partes a serem adicionadas em intervalos distintos e, a fim de evitar efeitos indesejados, a NS em forma de pó deve ser preterida pela forma de dispersão coloidal que é mais eficiente na dispersão do material. Uma outra alternativa para melhorar a trabalhabilidade consiste na incorporação de aditivos superplastificantes à base de policarboxilato, que proporcionam o afastamento das partículas de NS e cimento ao formar uma fina película hidrofóbica em torno dos grãos do aglomerante, aumentando a fluidez dos materiais (Gu *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2021; Varisha *et al.*, 2021).

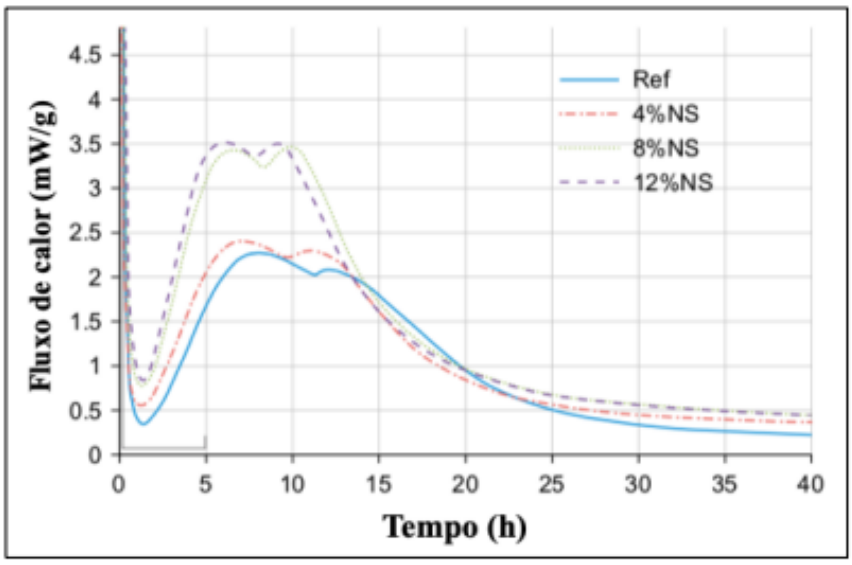
Alguns estudos objetivaram compreender os mecanismos gerados pela adição da NS em meios cimentícios, principalmente quando relacionados a aceleração da hidratação. De maneira sucinta, Barbhuiya *et al.* (2020) observou a formação adicional de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) a partir da reação do $H_2SiO_4^{2-}$ com o Ca^{2+} livre na reação. A aceleração da hidratação é favorecida pela quantidade de C-S-H adicional gerado. A Figura 9 apresenta os produtos de hidratação gerados através deste mecanismo.

Figura 9 - Produtos de hidratação gerados em pastas com adição de NS (Vasconcellos *et al.*, 2021)



A taxa de calor liberado e a cinética de hidratação também foram objetos de diversos estudos. A Figura 10 representa um resultado obtido por Rupasinghe *et al.* (2017) que procurou compreender a evolução do calor liberado na hidratação de pastas de cimento.

Figura 10 - Fluxo de calor de pastas com substituição do cimento em teores de 4%, 8% e 12% por NS (Rupasinghe *et al.*, 2017).



É possível perceber que o período de indução, normalmente menos intenso, é reduzido e apresenta maior liberação de calor. As curvas também apresentam 3 picos bem distintos: a) pico da hidratação inicial, principalmente da Alita (0-2 h); b) pico originado pela hidratação e consumo do C-S-H e CH (5-8 h); c) pico relacionado a formação da fase AFm (8-13 h). A

aceleração da hidratação é causada pela atuação da NS como ponto de nucleação, acelerando a produção de hidróxido de cálcio que é rapidamente consumido pelo intenso efeito pozolânico da NS.

Quanto a outras modificações, sabe-se que a aplicação da NS proporciona melhora na porosidade e, consequentemente, na estrutura dos materiais, sendo amplamente aceito que os efeitos pozolânicos e de enchimento da NS podem melhorar as propriedades da microestrutura do concreto. No entanto, se as NPs forem dispersas inadequadamente, isso pode resultar na formação de vazios e zonas fracas, que possuem efeitos diretos no comportamento mecânico do material (Ren, Jingge, 2018; Martins, 2022).

Fraga (2023) mediu a resistência a compressão de pastas com 1% de adição de NS em idade de 2, 7 e 28 dias de hidratação. Sua investigação mostrou que a amostra com NS apresentou aumento de 11% na resistência à compressão quando comparadas a pasta referencial aos 2 dias de hidratação. Já aos 7 e 28 dias, o aumento foi menor (7% e 10%, respectivamente). Provavelmente, essa queda se relaciona com uma possível camada de C-S-H formada na superfície do grão de cimento, devido à sua rápida reatividade, impedindo a completa hidratação do cimento Portland, conforme reportado em outras pesquisas (Althoey *et al.*, 2023; Gu *et al.*, 2017A; Meng *et al.*, 2019; Thomas *et al.*, 2011; Fraga, 2023).

Sabe-se que a NS, quando aplicada em materiais cimentícios, produz efeitos na cinética de hidratação destes materiais ao ampliar a formação de pontos de nucleação e dos produtos hidratados (PH), bem como reduz o período de indução. A rápida formação de PH favorece o desempenho mecânico inicial, aumentando a resistência, ao mesmo tempo que pode prejudicar a completa hidratação do material ao formar uma camada de C-S-H que reduz o potencial da reação pozolânica e prejudica a completa hidratação dos grãos, reduzindo o desempenho mecânico em idades avançadas (Althoey *et al*., 2023; Meng *et al*., 2019).

2.5. Síntese e Caracterização da Nanossílica Funcionalizada (NSF)

A NS como adição mineral é uma alternativa que possibilita o desenvolvimento de materiais de alto desempenho ao melhorar as propriedades dos materiais cimentícios. Estes benefícios são atribuídos ao tamanho ultrafino das nanopartículas (<100nm), com valores elevados de área de superfície específica, energia de superfície e reatividade. A possibilidade da NS de combinar sua elevada área superficial com uma completa atividade pozolânica cria um efeito

sinérgico entre a NS e a matriz capaz de desenvolver uma microestrutura mais refinada (Najigivi *et al.*, 2013; Reches, 2018; Varghese *et al.*, 2019).

Mesmo sendo um material de grande interesse científico, devido a possibilidade de uso nos mais diversos tipos de aplicações, a NS apresenta limitações quanto a sua utilização em materiais cimentícios. Estudos apontam que as NPs, geralmente, afetam negativamente a trabalhabilidade dos produtos de cimento, embora em alguns casos tenham ocorrido melhora na trabalhabilidade (Stein; Stevels, 1964). Devido a este fator, investigou-se que as nanopartículas de sílica se conglomeram facilmente, dificultando sua dispersão uniforme no concreto, devido às fortes forças de van der Waals (Sanchez, 2010; Aggarwal; Singh, 2015).

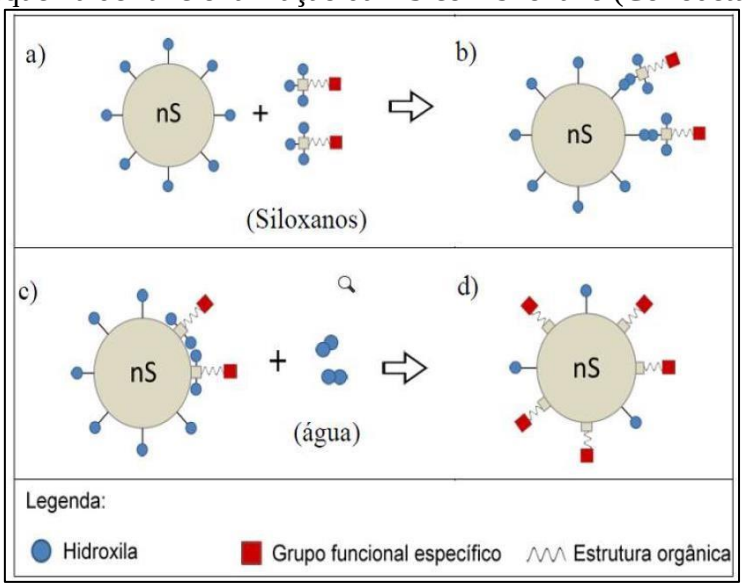
Por apresentar elevada energia superficial potencial, a NS pode gerar efeitos negativos devido a aglomeração das partículas, como prejuízo na trabalhabilidade e reologia dos produtos cimentícios. A resistência à compressão também pode ser comprometida, graças a aceleração das reações de hidratação iniciais promovida pela NS, que pode formar uma camada de C-S-H na superfície do clínquer, prejudicando a hidratação em idades mais avançadas (Ren *et al.*, 2020; Chunrong *et al.*, 2020, Vasconcellos *et al.*, 2021).

A tendência das partículas de NS de se aglomerarem umas com as outras na matriz de cimento tem sido objeto de um estudo particular. Assumia-se comumente que a NS possuía alta dispersão na matriz cimentícia (Kawashima *et al*., 2013; Wang *et al*., 2024; Zheng *et al*., 2024). No entanto, observou-se que este material se aglomera em microescala em produtos à base de CP, o estado de dispersão da NS afeta sua reatividade, destino e transporte. Mais notavelmente, à medida que a NS se aglomera, uma fração de sua área de superfície fica coberta e, portanto, indisponível para reação. Consequentemente, uma alternativa sugerida foi que as partículas de NS devem ser adequadamente dispersas antes da mistura com CP, agregados, aditivos e água, utilizando técnicas de processamento de mistura direta, mistura ultrassônica e mistura de cisalhamento (moinho de três rolos) (Martins *et al.*, 2020; Zheng *et al.*, 2024).

No tocante do objetivo de se obter uma forma de mitigar os efeitos da NS, pesquisas foram desenvolvidas a fim de modificar a superfície da NS de forma que se obtenha um material com interface capaz de desenvolver maior afinidade com a mistura e com características adaptáveis de acordo com a necessidade e objetivo de aplicação.

Funcionalização consiste na alteração química superficial das partículas de NS a fim de obter maior afinidade entre as partículas orgânicas e inorgânicas, melhorando a homogeneidade de dispersão da NS em meios cimentícios. Esse processo químico baseia-se na substituição dos grupos silanóis ($R_3Si(CH_2)$ nY), onde R representa um grupo hidrolisável Alcoóxi e Y um grupo organofuncional, por outros grupos funcionais mais adequados aos objetivos desejados. Durante o tratamento, as hidroxilas (OH) agem como sítios para as reações de funcionalização, permitindo a ancoragem das novas moléculas acopladas, que devem possuir estrutura básica R-Si-X (Feng *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; Varisha *et al.*, 2021). O processo de funcionalização pode ser observado de forma mais didática na Figura 11.

Figura 11 - Esquema de funcionalização da NS com siloxano (Collodetti *et al.*, 2014).



Na Figura 11, observa-se 1 molécula de NS e duas de siloxanos, logo após interação com água (11.a). Posteriormente, ocorre a interação dos reagentes através das hidroxilas (11.b), formando uma ligação dos siloxanos na NS por condensação (11.c) – uma molécula de água é liberada em cada ligação, produzindo-se a NS funcionalizada (11.d) (Collodetti, 2014).

Na literatura da ciência e tecnologia dos materiais cimentícios, existem alguns parâmetros que possuem uma grande capacidade de variação e influem diretamente na intensidade, eficiência e grau das reações de funcionalização como o tipo e quantidade de solvente (em geral, etanol, diclorometano,etc). Outro fator importante diz respeito ao grau e tipo de reagente de funcionalização, sendo os grupos funcionais mais utilizados o grupo amina ou aminosilanos, os grupos carboxilas e os grupos glicóis (Martins *et al.*, 2020).

Por possuírem, ao mesmo tempo, em sua estrutura grupos orgânicos, com características poliméricas, e grupos inorgânicos, com características mecânicas, os silanos são considerados moléculas hibridas (Zheludkevich et al., 2006). Enquanto a parte orgânica é responsável por fornecer características como flexibilidade e densidade, a parte inorgânica é importante para o aumento da resistência e durabilidade. A estrutura deste material é representada pela formula geral $R_3Si(CH_2)$ nY, onde R representa um grupo hidrolisável alcoóxi, como metóxi (OCH_3) ou etóxi (OC_2H_5) e Y um grupo organofuncional, como vinil ($CH=CH_2$), mercapto (-SH) ou amino ($-NH_2$) (Van Ooij; Zhu, 2003).

Entre os grupos funcionais mais utilizados para funcionalização das NS estão: os grupos amina ou aminossilanos. Os aminossilanos são conhecidos por possuir polaridade que permite uma fácil dispersão em meio iônico, como as pastas de cimento, sendo um dos principais agentes de funcionalização empregado no processo. O grupo amina é composto por material polimérico que produz ligações covalentes ao contato com a sílica, formando boa ligação com a superfície, e que podem ser utilizados de forma isolada ou conjunta com outras soluções de funcionalização (Collodetti, 2014; Pinheiro *et al*., 2023; Haddaji *et al*., 2023).

2.5.1. Processos de Síntese da NSF

A funcionalização é uma abordagem que altera a superfície das nanopartículas através de um procedimento químico que causa o enxerto de grupos funcionais mais adequados a determinado objetivo, minimizando limitações características destes materiais. De acordo com a literatura, é possível descrever três métodos típicos de funcionalização mais comumente aplicados e difundidos:

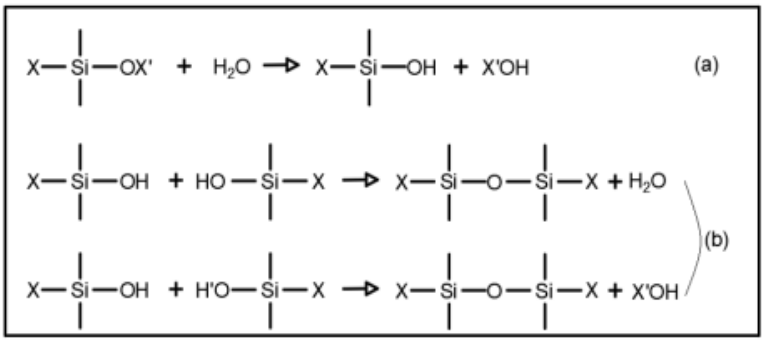
a) MÉTODO DE STOBER: processo realizado a partir de reações de hidrólise e policondensação de tetraalcóxidos de silício, numa mistura constituída por álcool, amônia e água. Em síntese, é um método eficiente para funcionalização de nanopartículas esféricas desenvolvido por Stöber *et al.* (1968). As etapas de funcionalização podem ser diversas. Alguns experimentos realizam a sintetização da sílica e posteriormente ocorre a adição do reagente, já outros estudos realizam o processo em uma só etapa (Monteiro, 2014; Gu; Wei; *et al.*, 2017). Os parâmetros relevantes nesta metodologia englobam as características do reagente e solvente, condições da reação e características da forma de mistura.

b) AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS: Huang e Wang (2017) utilizaram este método para desenvolver um processo de funcionalização mais ecossustentável, buscando maior economia técnica, financeira e ecológica. Kshirsagar *et al.* (2017) afirma que este método é mais eficaz que os métodos sintéticos tradicionais quando relacionado a polímeros, por gerar economia energética e financeira, gerar maior controle e segurança na aplicação, possuir reação e instantânea, além de ter maior confiabilidade.

c) MÉTODO "Grafting to": derivado do método de Strober, este método é comumente aplicado para funcionalização de materiais silicosos, que possuem inúmeros grupos Si-OH suficientemente ativos e que, em solução aquosa, são substituídos por outros grupos funcionais.

Em tese, as principais técnicas de funcionalização abordadas na literatura definem o controle da agitação e características do solvente como parâmetros bases para os processos químicos realizados nas reações de funcionalização. Durante estas reações, a hidroxila (OH) desempenha papel fundamental ao agir como ponto de ancoragem na superfície da NS, permitindo que a funcionalização ocorra em duas fases representadas genericamente na Figura 12 para um siloxano, sendo elas a a) hidrólise, com presença de água ou álcool como solvente, e a b) condensação posterior da mistura (Collodetti, 2014; Gu *et al.*, 2016, 2017b, 2018; Li *et al.*, 2017; Barbhuiya *et al.*; 2020; Li *et al.*, 2021).

Figura 12 - Sistematização das reações de (a) hidrólise e (b) condensação na superfície da NS (Kong et al., 2013- adaptado).



Os processos de funcionalização da NS apresentam grande variação na literatura, tanto em relação as condições de preparo quanto aos agentes funcionalizadores e solventes empregados na mistura. Collodetti e Monteiro (2014) funcionalizaram a NS com grupos glicol, utilizando N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano (AAS) e (3-

glicidoxipropil)-trimetoxissilano (GS). Já Gu *et al.* (2016) desenvolveu uma NS funcionalizada com aditivo superplastificante policarboxilato (PCE). Vasconcellos (2020) e Martins (2022) investigaram método de silanização da superfície das nanopartículas foi por hidrólise/condensação do APTES em meio reagente funcionalizante básico. Um sistema de reação bifásico foi empregado para evitar a coagulação da nanossílica coloidal e para controlar a taxa de hidrólise/condensação do reagente de funcionalização.

Gu *et al*. (2016) desenvolveram uma nanossílica funcionalizada com aditivo superplastificante policarboxilato (PCE) Colocou-se 300g NS coloidal sob agitação magnética em um balão à 30°C por 20 min, depois o balão foi aquecido a 60°C sob uma atmosfera de nitrogênio, "X" gramas (essa quantidade foi variada) de solução de PCE a 30% em peso e uma certa quantidade de solução de NaOH a 2% em peso foram adicionados gota a gota para reagir durante o período de 60 min. Finalmente, a mistura foi agitada por mais 60 minutos, mantendo a temperatura a 60°C. A dispersão resultante foi purificada pelo método de diálise para remover o copolímero de PCE livre e não reagido em solução aquosa.

Outro método de funcionalização é com adição de grupos amina [3-Aminopropiltrietoxissilano (APTES) e diclorometano]. Neste processo, o método de silanização da superfície das nanopartículas foi por hidrólise/condensação do APTES em meio reagente funcionalizante básico. Um sistema de reação bifásico foi empregado para evitar a coagulação da nanossílica coloidal e para controlar a taxa de hidrólise/condensação do reagente de funcionalização (Vasconcellos *et al*., 2020; Martins, 2022, Fraga, 2023; De Paula, 2023)

2.5.2. Técnicas de Caracterização da NSF

A fim de se avaliar a NSF, diversos estudos têm utilizado técnicas de análise microestrutural para caracterizar as propriedades deste material e seu grau de funcionalização no estado seco e nas soluções coloidais, bem como investigar o comportamento voltado a dispersão e estabilidade dessa adição quando inserida em suspensões. Entre as principais técnicas empregadas, destacam-se, na literatura, o potencial Zeta, o espalhamento dinâmico de luz (DLS), a difração de Raio-X (DRX), a espectroscopia no infravermelho (FTIR) e as análises termogravimétricas (ATG e DTG).

O Quadro 3 permite observar as principais técnicas de ensaio utilizadas para caracterização dos nanomateriais funcionalizados em pesquisas realizadas pelos mais diversos autores.

Quadro 3 - Resumo técnicas de caracterização da NSF mais utilizadas.

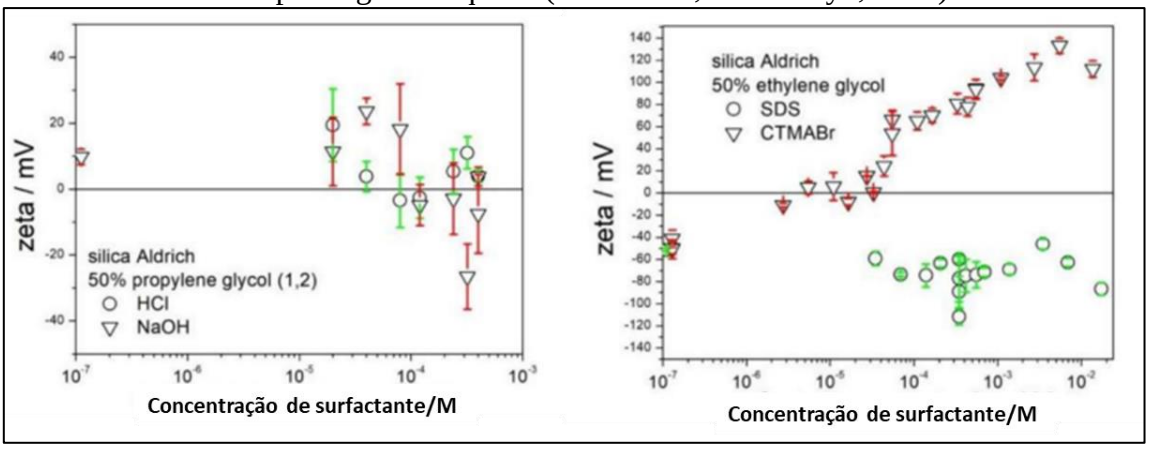
Autores	**Potencial Zeta**	**DLS**	**FTIR**	**MET**	**MEV**	**DRX**	**ATG**	**BDS**	**RMN**	**PH**
(Berriozaba e Miguel, 2010)	X	X							X	
(Collodetti, Gleize e Monteiro, 2014)		X					X			
(Monasterio *et al*., 2015)				X			X	X		
(Gu *et al*., 2016)		X	X				X			
(Gu *et al*., 2017a)		X					X			
(Gu *et al*., 2017b)	X	X	X				X			
(Huang *et al*., 2020)		X	X				X			
(Fang *et al*., 2020)		X	X	X			X			
(Vasconcellos *et al*., 2020)		X	X	X			X			
(Vasconcellos, 2021)	X	X	X	X		X	X		X	
(Martins, 2022)	X	X	X			X	X		X	
(Vasconcellos, 2023)	X									
(Fraga, 2023)	X	X	X				X		X	X
(De Paula, 2023)	X	X	X		X	X	X		X	

Legenda:
DLS – Espalhamento dinâmico de luz.
FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
MET – Microscopia eletrônica de transmissão.
MEV - Microscopia eletrônica de varredura.
DRX – Difração de raios- X.
ATG – Termogravimetria.
BDS - Espectroscopia Dielétrica de Banda. Larga
RMN – Ressonância magnética nuclear.

O potencial Zeta é uma técnica que possibilita a verificação da propriedade de repulsão estérica entre as partículas de NSF, sendo considerada uma técnica secundaria ao DLS quando se buscou a caracterização do material pós-funcionalização nas mais diversas pesquisas (Berriozabal, 2010; Gu; Wei; *et al.*, 2017; Huang; Wang, 2017). O potencial Zeta foi utilizada, por exemplo, por Kosmulski e Kalbarczyk (2023) para avaliar a estabilidade da NS dispersa em misturas com 50% de Etilenoglicol Aquoso e em 50% de Propilenoglicol Aquoso, de acordo com a Figura 13. Tal ensaio serviu para mostrar que os resultados deste

estudo são úteis na formulação de fluidos de transferência de calor para aplicações práticas, com base apenas em sílica ou em sílica junto com outras partículas sólidas.

Figura 13 – Potencial Zeta da NS em suspensão a) 50% de Etilenoglicol Aquoso e b) 50% de Propilenoglicol Aquoso (Kosmulski; Kalbarczyk, 2023).



Por sua vez, o Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) auxilia na determinação do raio hidrodinâmico das nanopartículas, permitindo a verificação da NSF quanto ao aumento das partículas. Tal aumento ocorre devido à ligação dos grupos funcionais utilizados na superfície da NS e pode variar de acordo com o teor de funcionalização (Johnson, 2021; Xin *et al.*, 2020; Rong, 2020; Sargam, 2021; Vasconcellos *et al.*, 2020).

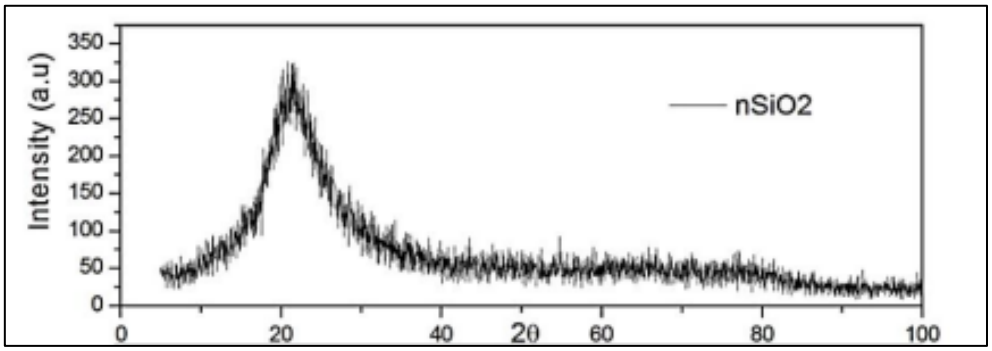
Martins (2024) estudou a funcionalização da NS para variados teores de APTES. A Tabela 1 apresenta os resultados do potencial Zeta e DLS obtidos por Martins. Percebe-se as amostras apresentaram um comportamento padrão de aumentar de tamanho com o aumento do teor de aminossilano utilizado no processo, sendo assim mais acentuado para a amostra NSFA8, com maior teor de aminossilano empregado. Comportamento similar ocorre com o potencial Zeta, que obteve incremento de carga positiva após funcionalização. De acordo com Bravo (2013), tal incremento relaciona-se a alteração do ponto isoelétrico (PIE), devido à protonação dos grupos -NH_2 do APTES enxertado na superfície da NSF.

Tabela 1 – Resultados do DLS e Potencial Zeta de pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NSF em teores de 4ml, 6ml e 8ml de APTES (Martins, 2022)

AMOSTRA	PICO 1 (r,nm)	ÁREA 1 (%)	PICO 2 (r,nm)	ÁREA 2 (%)	PICO 3 (r,nm)	ÁREA 3 (%)	POTENCIAL ZETA (mV)
NS	21,74	100	0	0	0	0	-33,1
NSFA4	26,04	95,1	3516	4,9	3516	4,9	-29,04
NSFA6	64,04	98,6	4715	1,4	5715	1,4	-18,05
NSFA8	85,88	56,7	203,5	39,3	6830	4,0	-18,07

A Difração de Raio-x é uma das técnicas mais utilizadas para se analisar a estrutura cristalina de um material, consistindo na incidência de radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. De Paula (2023) e Serafim (2023) utilizaram esta técnica para avaliar o grau de amorfismo da NS pós-funcionalização. De Paula comparou o difratogramas da NS pura com a funcionalizada com 4ml de APTES. Nestes difratogramas é apontado a existência de duas bandas amorfas característica de amostras de NS, em $2\theta = 10^{o}$ e $2\theta = 23^{o}$, além das amostras apresentarem halo amorfo com cristalinidade relativamente baixa. Peres (2018) também estudou a nanossílica através do DRX. Percebe-se pela Figura 14 que a NS é um material tipicamente amorfo.

Figura 14 – Difratograma da NS pura (Peres, 2018)

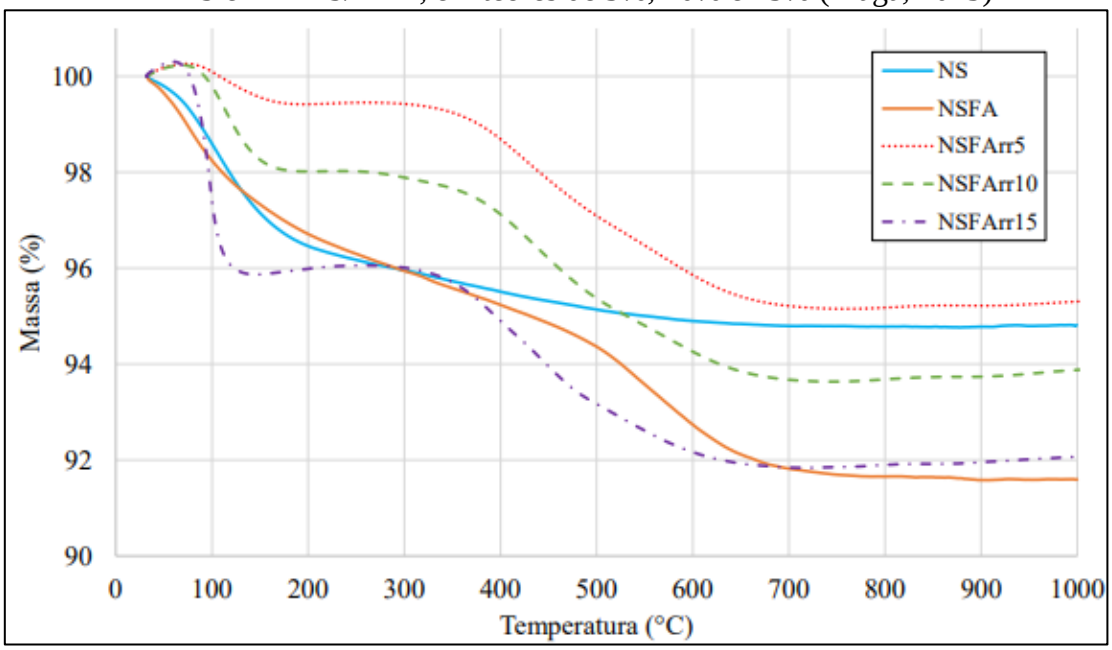


As análises térmicas, como a termogravimetria (ATG/DTA), são outros tipos de ensaio constantemente utilizados por autores tanto para estudar as mudanças físico-mecânicas de produtos à base de cimento Portland, quanto para avaliar o grau de funcionalização da NS, quando aquecida a uma temperatura pré-determinada. O processo da ATG baseia-se na medição constante da variação de massa em função da temperatura, permitindo a análise da perda de massa da NSF, comparando-a com a da NS pura para determinação do grau de funcionalização.

A Figura 15 apresenta resultados das curvas de termogravimetria obtidas por Fraga (2023), que estudou a funcionalização da NS com APTES e Aditivo Redutor de Retração (ARR). É possível observar duas faixas de perda de massa distintas: a primeira ocorre na faixa de temperatura entre 30 °C e 200 °C e está relacionada à evaporação da água e compostos voláteis. Já a segunda faixa, entre 350 °C e 550 °C, está relacionada com três efeitos que se superpõem: condensação dos grupos silanol (Q4 – $Si(OSi)_4$) em siloxano (Q3 – $Si(OSi)_3(OH)$) até 400 °C, oxidação e pirólise do ARR na superfície das NSFArr entre 350 °C e 550 °C e decomposição dos grupos amina acima de 450 °C (Fraga, 2023). Percebe-se

que as NS funcionalizadas resultaram em maior perda de massa que a NS pura. Esse resultado é esperado, considerando que esta última não possui grupos amina e ARR aderidos na sua superfície.

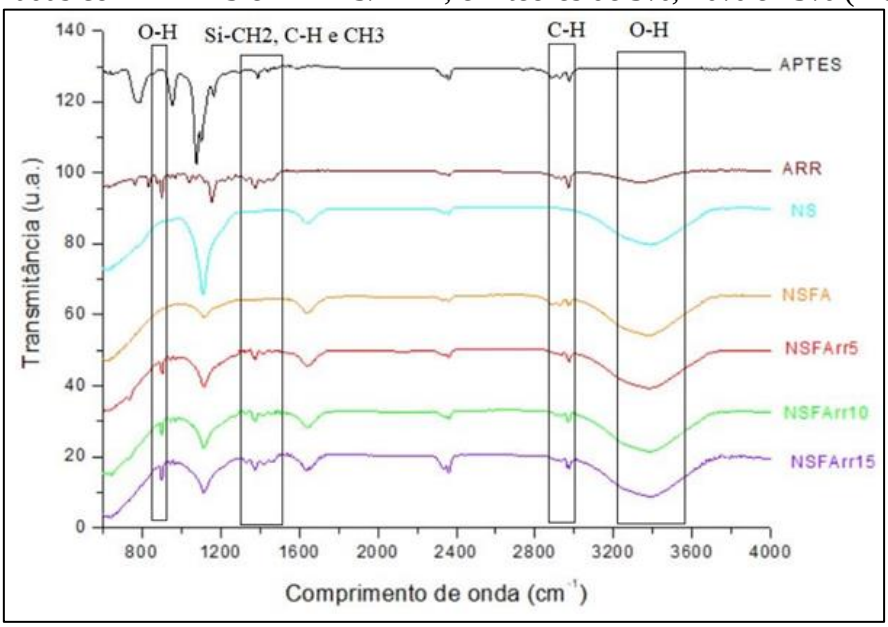
Figura 15 - Curvas termograviméticas da Nanossílica pura e das funcionalizadas com APTES e APTES/ARR, em teores de 5%, 10% e 15% (Fraga, 2023)



A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é a principal técnica empregada para identificar um composto ou investigar uma amostra e sua composição com base em diferentes vibrações que cada tipo de ligação apresenta. A Figura 16 reproduz os resultados obtidos por Fraga (2023) com a utilização da FTIR para identificação dos grupos químicos do aminosilano - APTES e do ARR para partículas de NS funcionalizada. O FTIR é um ensaio aprofundado que traz identificações de ligações químicas.

No FTIR do APTES identifica-se em alguns picos característicos do APTES que não estão presentes no espectro da NS pura. O primeiro é referente ao surgimento de bandas na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} das pastas com NS funcionalizada, indicando que ocorreu a funcionalização da NS. Pesquisas afirmam que essas bandas são associadas ao estiramento C–H do APTES sugerindo a presença do aminosilano na superfície das NSF. É possível observar duas outras que podem ser pontos de observação da presença de grupos aminas: entre 1000 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} e 2300 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} (Martins, 2022; Fraga, 2023).

Figura 16 - Espectros de FTIR do APTES, do ARR, da nanossílica pura e das funcionalizadas com APTES e ATPES/ARR, em teores de 5%, 10% e 15% (Fraga, 2023)



2.5.3. Efeito da NSF em materiais cimentícios

O processo de produção da NSF foi objeto de estudos de Vasconcellos (2021), que buscou compreender a funcionalização da NS com o APTES como principal agente funcionalizador. No que tange os efeitos da NSF em matriz cimentícia, Vasconcellos (2021) se dedicou a investigar os efeitos na hidratação e resistência a compressão de pastas com NSF.

A Tabela 2 apresenta os valores de calor acumulado obtidos pelo ensaio de calorimetria realizado nas amostras imediatamente após o término da mistura dos materiais até a idade de 7 dias.

Tabela 2 - Resultado do calor total acumulado das pastas com diferentes teores de NS e NSF aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação (Vasconcellos, 2021).

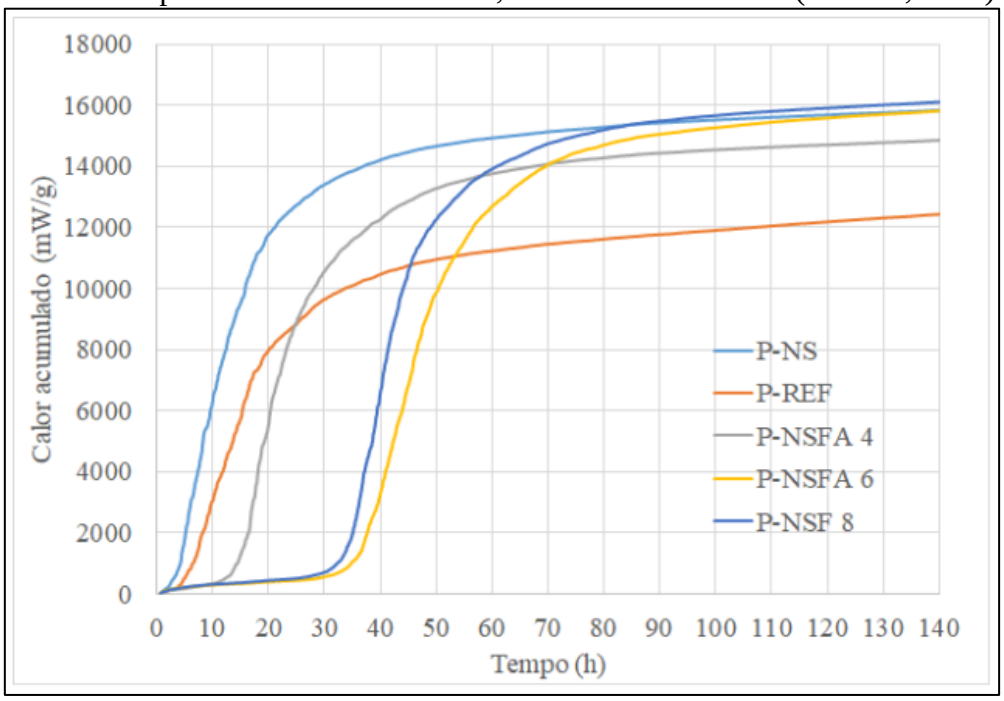
Pasta	Calor acumulado (J/g)		
	1 dia	3 dias	7 dias
REF	159,0	252,0	289,3
0,3NS	164,0	244,9	270,6
0,9NS	201,8	292,6	328,9
2,7NS	201,3	284,8	319,2
0,3NSF	102,7	22,5	259,3
0,9NSF	19,7	237,6	291,3
2,7NSF	6,4	172,0	279,3

É perceptível que a adição de NS propiciou um aumento do acúmulo de calor nas pastas avaliadas, visto que as composições com 0,9% e 2,7% de NS obtiveram maior taxa de calor

liberado em todas as idades quando comparadas a REF, fator que está relacionado à aceleração do processo de hidratação. Contudo, quando analisadas as pastas com adição de NSF, é possível observar que a funcionalização da nanossílica produz um efeito retardador na cinética de hidratação do material, criando uma defasagem no valor de calor acumulado nas primeiras idades. Esta situação se justifica pelo aumento do período de indução (baixa liberação de calor) e retardamento do início das reações proporcionado pela adição de NSF, criando uma defasagem na hidratação que é proporcional ao teor de nanossílica funcionalizada utilizada.

Martins (2022) também se propôs a investigar os mecanismos da hidratação e resistência à compressão em pastas e argamassas com adição de NS funcionalizada com diferentes volumes de APTES em relação a NS (4 mL, 6mL e 8 mL). A Figura 17 apresenta os valores de calor acumulado obtidos através do ensaio de calorimetria por condução isotérmica realizados em pastas com substituição de 1% da massa de cimento pelas NSF desenvolvidas por ele, até as 100h de hidratação.

Figura 17 - Curvas calorimétricas acumuladas das pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NSF em teores de 4ml, 6ml e 8ml de APTES (Martins, 2022)



O efeito acelerador da NS pode ser visto ao comparar o calor acumulado pelo tempo entre as pastas estudadas. A pasta com NS liberou calor em uma taxa maior e mais rápida que todas as amostras, até 75 horas de ensaio. A amostra P-NSFA4 iniciou a liberação de calor com 12 horas, um atraso de cerca de 7 horas para a amostra de referência e de 10 horas para

a amostra P-NS. Esse atraso foi ocasionado pela funcionalização que, conforme já explicado, provocou um mecanismo de envenenamento dos sítios de nucleação dos hidratos. Apesar deste atraso, após 24 horas, a pasta P-NSFA 4 conseguiu ultrapassar a quantidade de calor acumulado da amostra de referência e, após 50 horas, manteve-se cerca de 10% abaixo do calor acumulado da amostra P-NS.

Essas conclusões podem se corroboradas, também, com os dados apresentados na Tabela 3, relacionados ao tempo de pega obtidos pelo ensaio da agulha de Vicat, que possibilita determinar o tempo de enrijecimento das pastas no qual ocorre a perda de plasticidade.

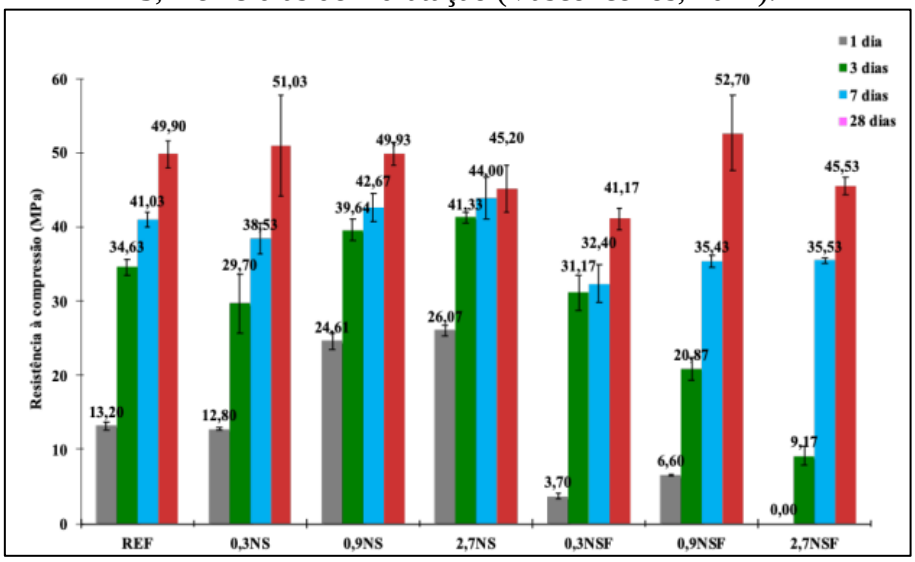
Tabela 3 - Tempo de inicio e fim de pega de pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NSF em teores de 4ml, 6ml e 8ml de APTES (Martins, 2022)

Pasta	**Tempo de pega (horas:minutos)**	
	Início	**Fim**
P-REF	06:10	07:05
P-NS	04:15	05:05
P-NFA4	10:00	11:55
P-NSFA6	30:30	33:59
P-NSFA8	31:30	35:59

O tempo de início de pega da P-NS foi de 4h15min, cerca de 2hs a menos que a da P-REF (6h10min). Já as pastas com NSFA apresentaram retardo no tempo de início e fim de pega quando comparadas a P-REF e P-NS, indo ao encontro das conclusões obtidas através do ensaio de calorimetria. Este resultado pode ser justificado por 2 mecanismos: o primeiro é o efeito do superplastificante a base de policarboxilato no meio cimentício e o segundo é o efeito supramencionado do consumo gradual do aminosilano (Melo Neto, 2008; Vasconcellos, 2021; Martins, 2022; Fraga, 2023).

O maior grau de hidratação das pastas de cimento ocasiona uma formação mais intensa de hidratos, em particular o C-S-H, que influencia no desempenho mecânico do material. Com base nos estudos de Vasconcellos (2021), o teor de NS ou NSF adicionada à composição tem efeitos diretos nas resistências à compressão, mostrados na Figura 18, aos 1, 2, 7 e 28 dias. As pastas 0,9NS e 2,7NS apresentaram valores maiores que a referência para as idades de 1, 3 e 7 dias, sendo o ganho mais acentuado na idade de 1 dia (86,44% e 97,5%, respectivamente), já a pasta 0,3NS apresentou decréscimo na resistência para as mesmas idades analisadas em relação a referência e aumento de 2,26% aos 28 dias.

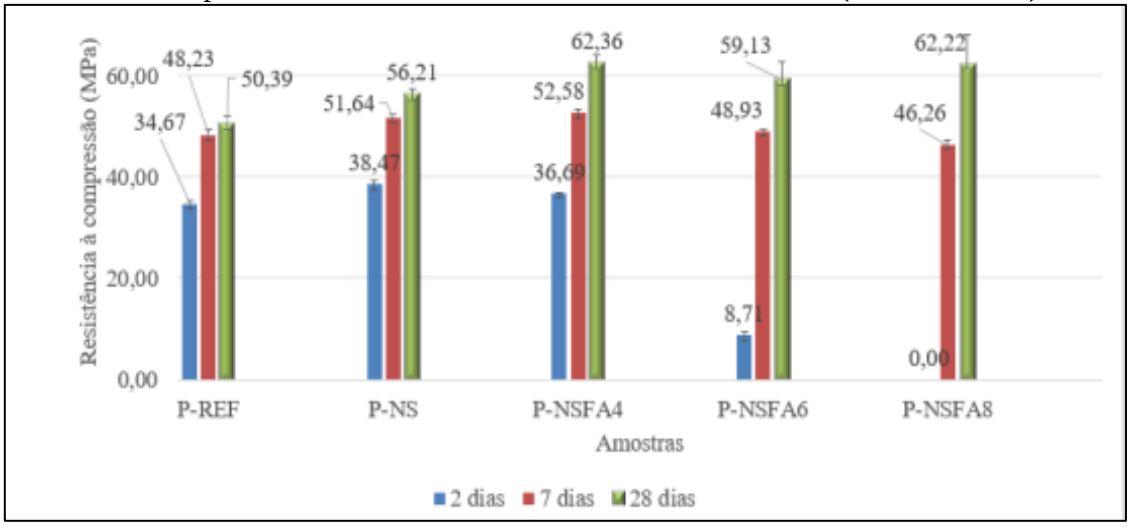
Figura 18- Resistencia a compressão das pastas com diferentes teores de NS e NSF aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação (Vasconcellos, 2021).



Em relação a aplicação de nanossílica funcionalizada, as pastas com NSF apresentaram os menores valores de resistências até os 7 dias, corroborando com os resultados obtidos no ensaio de calorimetria que mostra a redução na quantidade de calor liberado nas primeiras idades, diminuindo a produção de hidratos. A pasta 0,9NSF foi a única que apresentou valor de resistência superior ao REF, com um aumento de 5,61% aos 28 dias, sendo esse o maior valor de resistência a compressão para esta idade entre as pastas analisadas

Quanto a influência da NSF nas propriedades mecânicas dos materiais cimentícios, Martins (2022) analisou a resistência de pastas com nanossílica funcionalizada. A figura 19 traz a representação dos valores obtidos por Martins.

Figura 19 - Resistência à compressão em pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NSF em teores de 4ml, 6ml e 8ml de APTES (Martins, 2022)



A resistência foi obtida através da média entre três ensaios e o maior desvio em cada ponto de dados medido é da ordem de ±3 MPa. Percebe-se que adição de NS produz um aumento significativo na taxa de desenvolvimento de resistência da pasta de cimento em idades precoces. Para a NSFA4, os valores iniciais são superiores aos da REF e ligeiramente inferior ao da NS. Porém, essa diferença é recuperada aos 7 dias de hidratação e aos 28 dias a NSFA4 apresenta valores de resistência a compressão 23% maiores que a P-REF.

Ainda aos 2 dias, a pasta P-NSFA6 apresentou apenas 8,71 MPa de resistência à compressão, mais de 3 vezes inferior que a pasta P-NSFA4. A pasta P-NSFA8 não apresentou resistência, tendo em vista que ainda estava no estado fluído (nem sequer foi desmoldada após 24 horas de moldagem). Esses resultados corroboram com a análise calorimétrica que mostraram que, quanto maior for a proporção APTES/NS nas NSFA, maior será o retardo das reações de hidratação das pastas. Aos 7 dias, foi possível observar que as resistências de todas as pastas foram mais homogêneas, destacando-se a pasta P-NSF 4 que apresentou maior resistência entre todas as pastas, um aumento de 43% em relação a mesma pasta na idade de 2 dias.

Outro destaque nessa idade é para o avanço da resistência à compressão das pastas P-NSF6 e P-NSF8 entre as idades de 2 dias e 7 dias. Aos 28 dias foi possível observar que todas as pastas com NSFA resultaram em maiores resistências médias que a pasta P-REF (50,39Mpa) e que a pasta P-NS (56,21 MPa). Destacando a amostra P-NSFA4 com 62,36 MPa e a amostra P-NSFA 8 com 62,22 MPa. Esse incremento na resistência da amostra nas amostras NSFA8 e NSFA4 correspondeu a um aumento de, aproximadamente, 10% em relação a amostra com NS e a 20% em relação a amostra de referência.

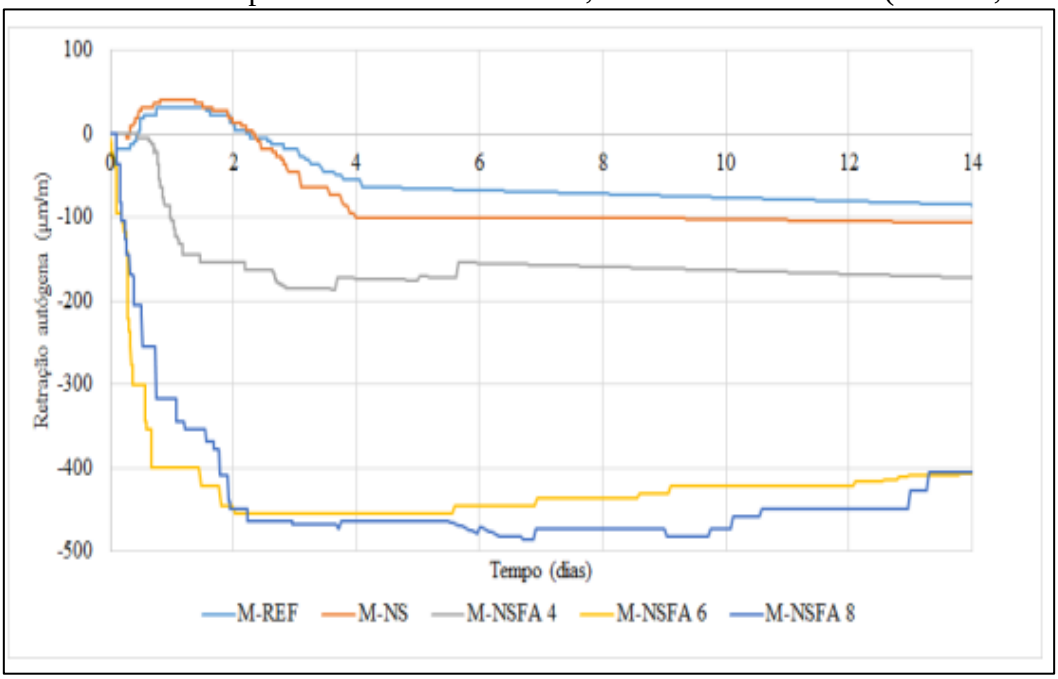
De acordo com Gu *et al.* (2017), estes resultados podem ser atribuídos a dois aspectos principais. Primeiro, a modificação da superfície NS com moléculas APTES faz com que as partículas se dispersem melhor no fluido cimentício dos poros. Sabe-se que a NS pura, devido ao efeito químico da reação pozolânica e físico dos pontos de nucleação, fornece maiores resistências nas idades inicias. Porém, devido a aglomeração natural das partículas, a resistência final é prejudicada e a produção do C-S-H é reduzida. Já a NS funcionalizada melhora a dispersão das nanopartículas. Na funcionalização os grupos funcionais enxertados na NS criam uma camada protetora que provoca um efeito repulsivo entre as NP’s por repulsão estérica. Apesar da resistência inicial ser reduzida em comparação a NS, isso gera

muito mais locais de nucleação de C-S-H e produz uma pasta hidratada de forma mais homogênea do que a pasta NS.

Em segundo lugar, à medida que a hidratação continua em torno das partículas bem dispersas, a acumulação de produtos de hidratação pode resultar em tensão e alteração de carga na superfície da partícula. Como resultado, mais C-S-H pode ser produzido através da reação pozolânica ao longo do tempo, o que leva a maior resistência em idades posteriores.

Outra variável investigada por Martins foi a retração autógena. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 20.

Figura 20 - Efeito da NSF na retração autógena de microconcretos com 1% de substituição da massa do cimento por NSF em teores de 4ml, 6ml e 8ml de APTES (Martins, 2022)

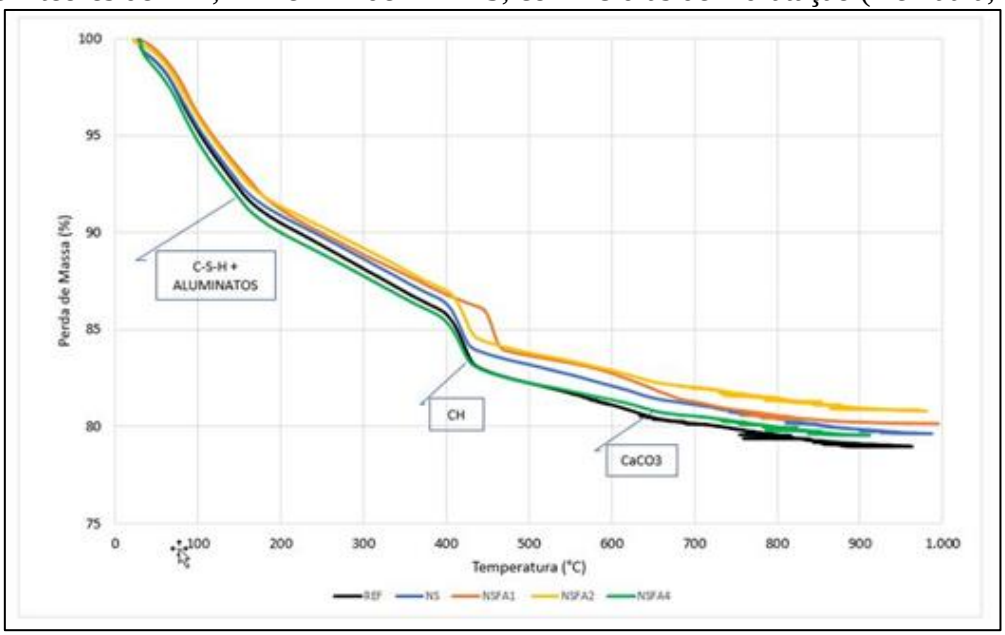


Neste estudo foram avaliadas argamassas com adição de NS e NS com APTES (NSFA) em teores de 4ml, 6ml e 8 ml de APTES em relação a 60 ml de NS na solução de funcionalização. Foi possível observar que a funcionalização da NS provocou perceptíveis alterações nos microconcretos estudados. Vê-se claramente três grupos distintos de resultados entre as amostras. O primeiro grupo com a amostra de M-REF e M-NS, em que ocorreu pico de expansão em aproximadamente 1 dia e início da retração após 1 dia. Para estas amostras, a retração acumulada ao final de 14 dias foi na ordem de -106µm/m para M-NS e de -85µm/m para M-REF. O segundo grupo intermediário, com microconcreto contendo NSFA4, em que houve retração ao longo de 14 dias de aproximadamente -174µm/m e o terceiro grupo de

microconcreto, com NSFA6 e NSFA8, onde as magnitudes da retração aos 14 dias ficaram entre -400µm/m e -500µm/m

De Paula (2023) realizou o ensaio de ATG e FTIR para analisar materiais cimentícios com adição de NS funcionalizada com baixos teores de APTES (1 mL, 2mL e 4 mL). A Figura 21 apresenta os resultados da ATG aos 28 dias das pastas referência, com NS e com NS funcionalizada com diferentes teores de APTES.

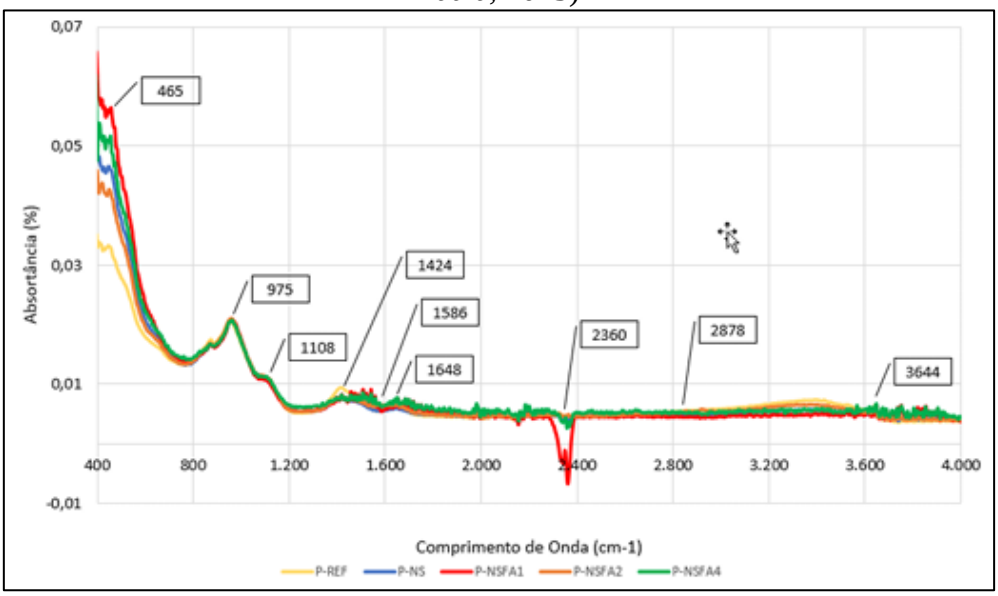
Figura 21 – ATG das pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NS pura e da NSF em teores de 1ml, 2ml e 4ml de APTES, com 28 dias de hidratação (De Paula, 2023)



De modo geral, as curvas termogravimétricas de todas as amostras em todas as idades apontaram o mesmo comportamento, ou seja, formando os mesmos tipos de hidratos, porém em quantidades diferentes de acordo com idade e o tipo adição (no caso o tipo de NSF). De acordo com De Paula, tanto os comportamentos quanto os formatos das curvas estão de acordo com a literatura (Kshirsagar; Mahulikar, 2017; Sun *et al*., 2017).

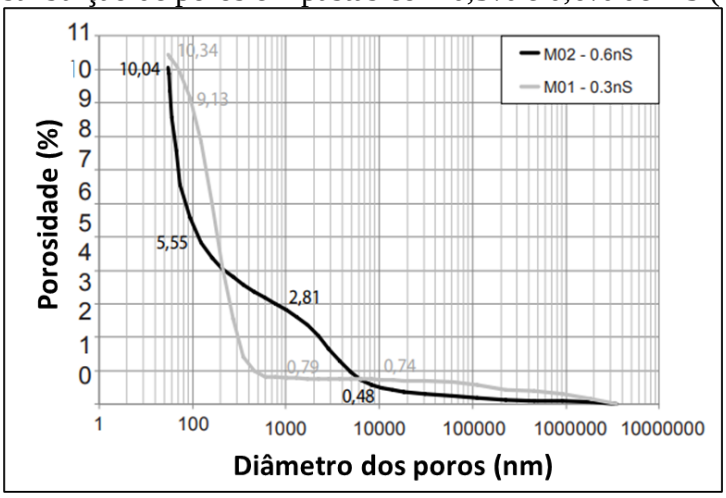
Quanto ao FTIR, De Paula (2023) observou que também não houve diferença significativa na quantidade de C-S-H formada aos 28 dias de hidratação entre todas as pastas, confirmando os resultados encontrados no ensaio de ATG. Percebe-se que o processo de funcionalização da NS com APTES aumentou ligeiramente a quantidade de CH das pastas com NSF em comparação com a P-NS. Todas as pastas contendo NS ou NSF, resultaram em uma menor quantidade de CH em comparação com a P-REF (Figura 22).

Figura 22 - Espectros FTIR das pastas com 1% de substituição da massa do cimento por NS pura e da NSF em teores de 1ml, 2ml e 4ml de APTES aos 28 dias de hidratação (De Paula, 2023)



Mendes (2017) estudou a aplicação da NS e seus efeitos na microestrutura de concreto de alto desempenho, com a adição de diferentes volumes de NS. As medidas de NS utilizadas na mistura foram de 0,3% (M01 – 0,3nS) e 0,6% (M02 – 0,6nS). Uma das análises realizadas foi a de distribuição do tamanho dos poros das pastas de cimento Portland, medida pela porosímetria por intrusão de mercúrio. Os resultados obtidos por Mendes podem ser observados na Figura 23.

Figura 23 – Distribuição de poros em pastas com 0,3% e 0,6% de NS (Mendes, 2017)



A adição de NS gerou um refinamento na estrutura porosa do material. É possível observar um baixo volume de poros mais grossos que 1 µm. Para tamanhos de poros variando de 0,1

a 1 µm, a mistura M01+0,3nS apresentou um aumento considerável no volume de poros em comparação com M02+0,6nS, 2,81% e 0,79%, respectivamente. Para poros variando entre 0,1 e 0,01 µm, os resultados mostraram um refinamento de poros mais representativo para M02+0,6nS. Mendes (2017) afirma que, à medida que o conteúdo de nanosílica ou material amorfo aumentou, a nucleação e o efeito pozolânico foram mais eficazes, mas o ar incorporado e, consequentemente, a porosidade também devem aumentar. Além disso, tal autor conclui que o conteúdo ótimo de nanossílica pode ser obtido quando o efeito positivo dos produtos de hidratação foi equilibrado pelo efeito negativo da porosidade.

2.6. NSF no contexto da Química Verde

Ao longo dos últimos anos, o processo de funcionalização da NS passou por diversas mudanças objetivando minimizar a quantidade de produtos envolvidos no processo e reduzir o número de etapas na preparação do produto. O processo de funcionalização da NS com APTES e o estudo dos seus efeitos em materiais cimentícios são relativamente recentes. Sendo assim, a metodologia de funcionalização está em constante modificação, sendo adaptada a cada pesquisa desenvolvida a fim de aperfeiçoa-la de forma a se obter um procedimento que permita maior eficiência e eficácia na acoplagem do agente funcionalizante na superfície da NS.

Inicialmente, Collodetti (2014) desenvolveu um estudo para o desenvolvimento de híbrido sílica/siloxano para uso como aditivo em pastas de cimento como trabalho para obtenção de título de doutor na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), utilizando como agente funcionalizador o N-(2-aminoetil)-3 aminopropil trimetoxissilano (AAS) e (3-glicidoxipropil) trimetoxissilano (GS). O processo de mistura se baseia na dispersão da NS em água e mistura por 10 minutos. Em seguida foi adicionado o siloxano numa proporção de 2,5 vezes a massa de NS e agitação por no mínimo de 4 horas e no máximo 3 dias.

Sousa (2017) produziu a NSF utilizando dois processos diferentes. Primeiramente, a NS foi funcionalizada a partir de uma solução composta por NS, 3-aminopropiltrietoxisilano, Etanol e solução aquosa de amônia. Os procedimentos consistiram em adicionar em um balão de fundo redondo uma mistura de 10 mL de NS em suspensão e 3 mL de solução de amônia (28%). Em seguida, foi adicionada uma mistura de 100 mL de etanol e 1 mL de APTS. Em cada etapa, a mistura ficou sob agitação magnética durante 5 minutos para

homogeneização. Após este período, o sistema foi mantido sob agitação (aproximadamente 500 rpm) durante 24 h. A mistura foi centrifugada a 6000 rpm por 10 minutos e o sólido obtido foi lavado duas vezes com 15 ml de etanol e, depois, mais duas vezes com 20 ml de água deionizada.

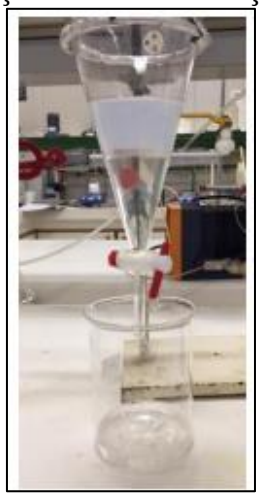
O segundo processo foi semelhante ao anterior, porém com a utilização do diclorometano como solvente (CH_2Cl_2) na quantidade de 20 mL, obtendo um sistema bifásico. Em síntese, o segundo processo apresentou maior eficiência na acoplagem do 3-aminopropiltrietoxisilano na superfície da nanossílica (Sousa, 2017). Estes processos foram avaliados por Vasconcellos (2021) que verificou a eficiência da funcionalização da NS com APTES para aplicação em materiais cimentícios.

Pesquisas posteriores objetivaram tornar este processo tecnológico e ecologicamente mais eficiente, simplificando as etapas e materiais empregados na solução funcionalizante. Posteriormente, visando otimizar o processo de funcionalização da NSF, Martins (2022) desenvolveu um estudo visando avaliar a funcionalização da NS para diversos teores de APTES (4 mL, 6mL e 8 mL), utilizando como parâmetro inicial para síntese da NSF a repetibilidade e reprodutibilidade da pesquisa de Sousa (2017), adotando-se adaptações.

A principal alteração realizada no procedimento executado neste trabalho foi a remoção do reagente amônia. Essa remoção foi feita com intuito de simplificar o processo e com a justificativa de que o meio reacional formando sem estes reagentes manteriam o padrão de funcionalização (meio básico). Foi adicionado em um balão de fundo redondo 100ml de diclorometano, 60 mL de NS previamente ultrassonicada por 10 min e APTES. Iniciou-se a agitação mecânica constante (1500 rpm), à temperatura ambiente, durante 24 horas.

Após o período de agitação, transferiu-se a mistura bifásica para um funil de separação para separar a fase orgânica mais densa (parte de baixo, contendo diclorometano) e a fase aquosa, menos densa, orgânica, contendo a nanossílica (em cima) (Figura 24). Posteriormente, estes estudos foram retomados por De Paula (2023) que, por sua vez, estudou a funcionalização da NS para baixos teores de APTES (1mL, 2mL e 4mL), utilizando-se das mesmas técnicas empregadas por Martins (2022).

Figura 24 – Fases da solução de funcionalização da NS (Martins, 2022)



Gu *et al* (2017) funcionalizou a NS com aditivo redutor de retração (ARR) por um método de duas etapas. Primeiro, a NS foi funcionalizada com aminossilanos: 4 g de NS coloidal e 0,011 mol APTES foram dispersos em tolueno recentemente destilado. A suspensão obtida foi colocada em um frasco de 100 mL e depois agitada a 95°C por 16 horas após evacuação do ar com N2 por 20 minutos. O produto foi lavado com tolueno sob ultra-sonicação, precipitado por centrifugação e seco sob vácuo à temperatura ambiente durante 1 dia. A segunda etapa é a automontagem entre NS e ARR por força eletrostática em solução aquosa: 10 g de NSF foI dispersa em 100 mL de água destilada e uma solução de ARR a 10% (base em massa) foi adicionada gota a gota ao sistema, sob agitação em temperatura ambiente por 2 h para que as moléculas de ARR fossem adsorvidas na superfície do amino. Por fim, o produto resultante foi purificado por meio de diálise para remover o ARR livre no sistema.

Fraga (2023) também estudou e realizou a produção da NS funcionalizada com ARR em duas etapas. A primeira etapa de funcionalização ocorreu com a aplicação do 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) junto a uma quantidade de diclorometano, que é posteriormente retirado da solução, originando a NSF. O APTES é um dos agentes mais aplicados em processos de funcionalização da NS por possuir polaridade que possibilita uma maior dispersão em meios iônico, reduzindo a quantidade de grupos OH livre para reação pozolânica. A segunda etapa do processo baseia-se na funcionalização da NSF com aplicação do ARR, originando a NSFArr. Como o ARR possui muitos grupos carboxila, ele é carregado negativamente e pode ser atraído para a superfície da NSF que é carregada positivamente, funcionalizando a NSF por forças eletrostáticas (Gu *et al*., 2017b).

Apesar da evolução da funcionalização da NS com APTES, ainda se aplica neste processo o diclorometano como reagente químico. Diclorometano (CH_2Cl_2), ou cloreto de metileno, pode ser classificado como hidrocarboneto clorado, sendo um líquido incolor, extremamente volátil à temperatura ambiente, usado como solvente em diversos processos químico, principalmente na produção de fibras sintéticas, na extração de óleos e gorduras e na decapagem de tintas. Quando inalado, o diclorometano é capaz de ocasionar cefaleia, náuseas, perda de memória e tontura, além de ser considerado um possível material cancerígeno humano (Grupo 2B) pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC).

A continua aplicação deste produto no campo de tecnologia de materiais vai de encontro aos conceitos da Química Verde, vertente da Química clássica, cuja conceituação começou a ser discutida nos anos 90 por John Warner e Paul Anastas, membros da agência ambiental norte-americana (EPA). Sua aplicação volta-se para o desenvolvimento de produtos químicos e processos que buscam a redução ou eliminação do uso e da geração de substâncias perigosas ao meio ambiente e à saúde humana, como o diclorometano (Vaz *et al*., 2023).

Mais do que um conceito, a Química Verde (ou química sustentável) é uma ciência que busca a prevenção e redução da emissão de poluentes por atividades relacionadas a processos químicos. O processo de funcionalização da NS e o estudo dos seus efeitos em materiais cimentícios são relativamente recentes. Sendo assim, a metodologia de funcionalização vem sendo adaptada a cada pesquisa desenvolvida, buscando aperfeiçoa-la de forma a se obter um procedimento que permita maior eficiência e eficácia na acoplagem do agente funcionalizante na superfície da NS, em qualquer área de aplicação. Tem como objetivo primordial a readequação de metodologias, etapas e materiais a fim de promover a despoluição de produtos e processos químicos, permitindo que as atividades desenvolvidas em indústrias químicas gerem menos danos ao meio ambiente e, consequentemente, à saúde humana.

Os estudos e pesquisas relacionados à Química Verde vem se expandido consideravelmente, fazendo com que alguns autores definissem, seja de forma clara ou subtendida, os principais pontos elementares que abrangem e definem a aplicação correta da *Green Chemistre*. De forma geral, criou-se doze princípios basilares que necessitam serem perseguidos para se alcançar este conceito:

1) **Prevenção:** Busca a redução na produção de resíduos, considerando que "evitar é melhor do que limpá-lo" após sua geração.
2) **Economia de Átomos**: Desenvolvimento de alternativas que visem maximizar o aproveitamento de todos os materiais na confecção do produto.
3) **Síntese de Produtos Menos Perigosos:** Quando possível, deve-se gerar resíduos que possuam toxicidade baixa ou nula à saúde humana e meio ambiente.
4) **Desenho de Produtos Seguros:** Deve-se conciliar a função desejada para o produto e sua toxicidade, sendo a última a menor possível.
5) **Solventes e Auxiliares mais Seguros:** Incentivar a redução do uso de substâncias auxiliares, como reagentes, buscando tornar seu uso desnecessário e, se necessário utilizá-las, estas devem ser inofensivas.
6) **Busca pela Eficiência de Energia**: Sempre que possível, os processos químicos devem ser realizados à temperatura e pressão ambientes, minimizando os impactos sociais, econômicos e ambientais.
7) **Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima:** Sempre que técnica- e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis.
8) **Evitar a Formação de Derivados:** Deve-se minimizar ou, se possível, evitar derivatizações descartáveis que gerem resíduos desnecessários.
9) **Catálise:** Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
10) **Desenho para a Degradação:** Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
11) **Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição**: Foco em precaução e prevenção, buscando desenvolver métodos que possibilitem o monitoramento e controle do processo para que não ocorra a formação de substâncias nocivas.
12) **Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes:** Todos os procedimentos e materiais empregados deverão buscar a diminuição do risco potencial de acidentes, como explosões e incêndios.

Esta dissertação busca alcançar os princípios citados, principalmente o 4 e 8, promovendo a produção de um material ecoeficiente e com propriedades capazes de entregar os efeitos desejados, sem que haja grandes interferências negativas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O programa experimental dessa pesquisa foi desenvolvido com a finalidade de verificar a eficiência do processo alternativo de funcionalização da NS sem a utilização de diclorometano e o efeito da substituição do cimento Portland pela NSFSD nas propriedades dos materiais cimentícios. Será elaborada uma investigação inicial com o intuito de definir os materiais e métodos a serem empregados, as técnicas de produção e caracterização das NS's.

Para o início da realização do programa experimental, desenvolver-se-á o estudo preliminar, visando definir os materiais empregados para produção das amostras de NSFSD e das pastas de cimento Portland (cimento Portland, nanossílica, aditivos químicos e reagentes). Posteriormente, será desenvolvido o processo de produção da NSFSD, a confecção dos corpos de prova (CdP's) e a realização dos ensaios de caracterização necessários para observar os efeitos da adição da NSFSD para o teor de 1% de substituição em relação ao cimento.

Logo, para se avaliar a adequação e responsividade das técnicas quanto ao comportamento das pastas de cimento Portland com a incorporação da NSFSD, este programa experimental será estruturado em torno de três etapas:

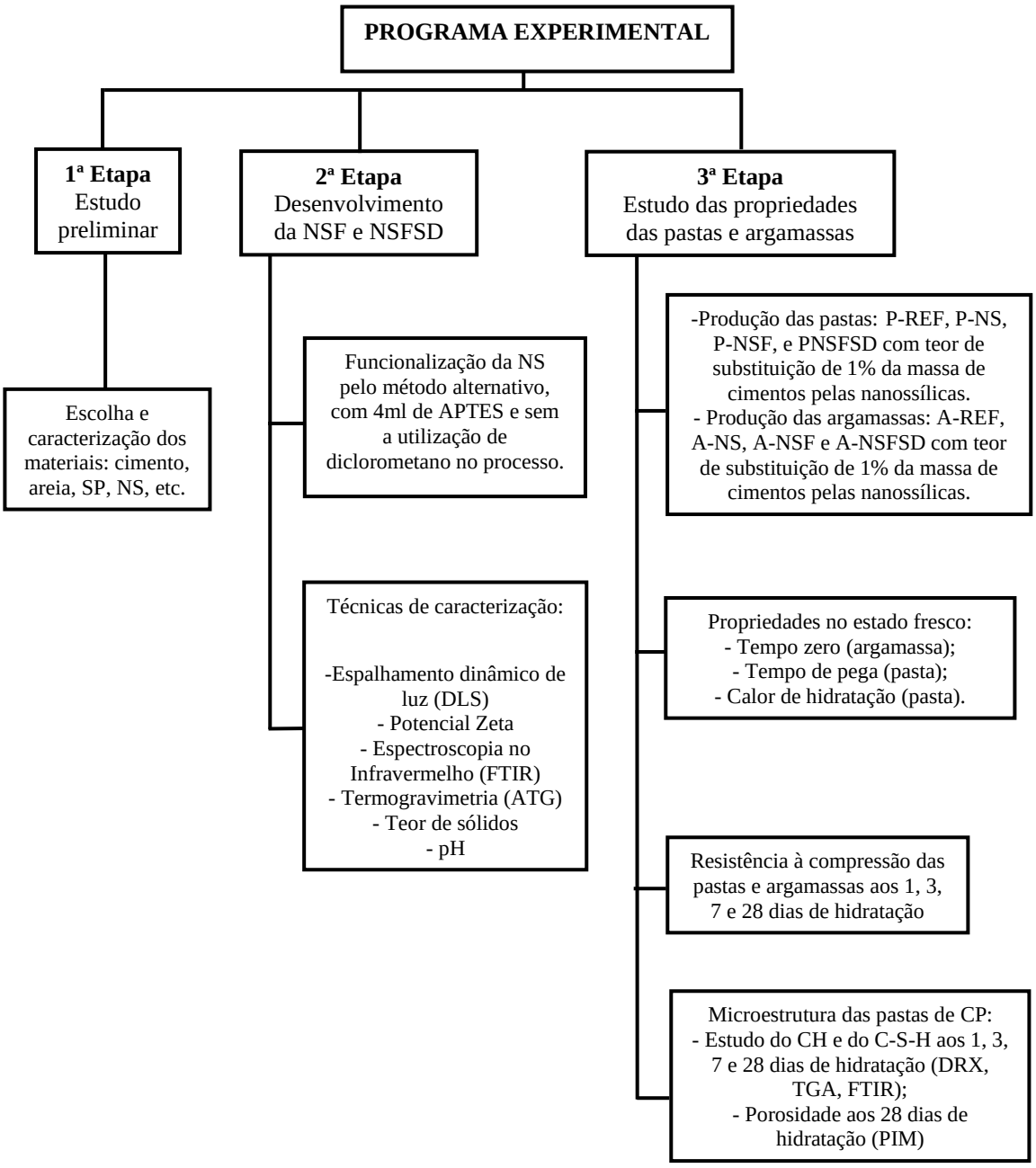
- **Etapa 01:** Escolha e caracterização dos materiais utilizados nesta pesquisa (cimento Portland, aditivo, NS, reagentes, etc);

- **Etapa 02:** Produção e caracterização da NS funcionalizada pelo método tradicional (NSF) e pelo método alternativo sem a utilização do diclorometano (NSFSD), com volume de APTES na funcionalização de 4ml.

- **Etapa 03**: Confecção das pastas de cimento e argamassas utilizando 1% de substituição de nanossílica (NS, NSF e NSFSD) sobre a massa de cimento, análise dos comportamentos dos materiais no estado fresco e endurecido (quatro idades de hidratação escolhidas para realizar os ensaios mecânicos e microestruturais: 1, 3, 7 e 28 dias).

O fluxograma do procedimento experimental que será executado nesta pesquisa foi dividido em três etapas, conforme mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Fluxograma da pesquisa



3.1. Etapa 01 - Materiais utilizados na pesquisa

Para o desenvolvimento deste programa experimental, utilizou-se os seguintes materiais:

- Cimento Portland CP-V ARI (Cimento Ciplan), visto que possui a menor quantidade de material cimentício suplementar entre os cimentos disponíveis no mercado;
- Nanossílica coloidal em suspensão com 30% de SiO_2 (NS), Levasil CB 30 - Nouryon Chemicals;
- Reagente: 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) com 99% de pureza, Sigma-Aldrich;
- Dispersante: Diclorometano 99,8% P.A ACS do fabricante Êxodo Científica;
- Areia normal brasileira do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) nas quatro frações granulométricas (n° 100, n° 50, n° 30 e n° 16);
- Aditivo superplastificante (SP) à base de policarboxilato Tipo 2 (NBR 11768-1:2019) CONCERA SA8225 da GCP Applied Technologies;
- Água deionizada e água da Companhia de Saneamento do Distrito Federal.

3.1.1. Cimento Portland

Para esta pesquisa escolheu-se o Cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) por possuir menor finura e maior teor de clínquer em sua composição que seus concorrentes comerciais (≥ 90% de clínquer e sulfato de cálcio), conforme a NBR 16697 (ABNT, 2018). O material foi fornecido pela fábrica de cimentos CIPLAN localizada em Sobradinho no Distrito Federal, em sacos de 40 kg.

A caracterização do cimento Portland foi realizada no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB) e consistirá nos seguintes ensaios:

a) Ensaios de tempo de pega - NBR 16607 (ABNT, 2017a);
b) Finura por peneiramento na peneira 75 μm - NBR 11579 (ABNT, 2013);
c) Massa específica - NBR 16605 (ABNT, 2017b);
d) Finura pelo método de permeabilidade ao ar (ou método de Blaine) - NBR 16372 (ABNT, 2015);
e) Resistência à compressão - NBR 7215 (ABNT, 2019);
f) Granulometria a laser e Fluorescência de raios-X.

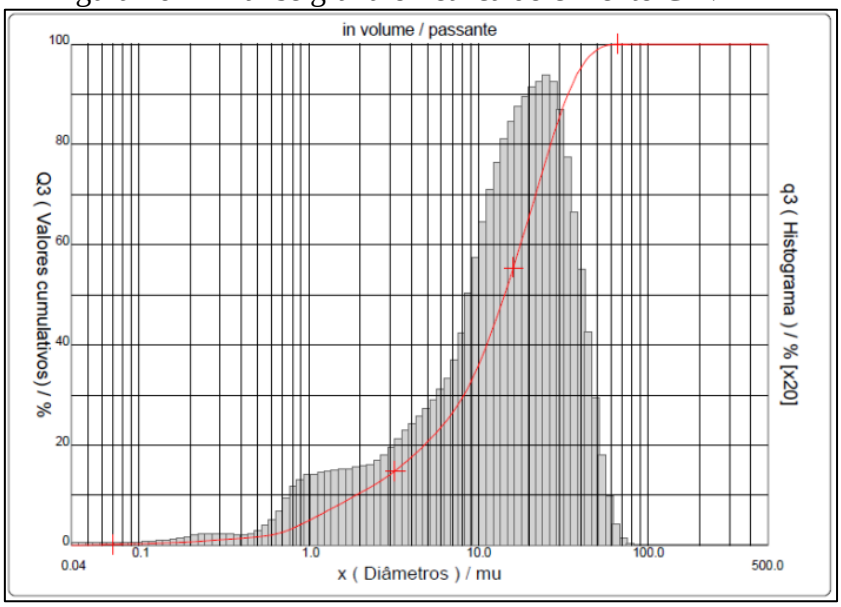
Na Tabela 4 são mostrados os resultados da caracterização do cimento Portland. A NBR 16697 (2018), relaciona os requisitos a serem atendidos para caracterização do cimento.

Tabela 4 - Propriedades físicas, químicas e mecânicas do cimento Portland.

PROPRIEDADE DETERMINADA		LIMITES	RESULTADOS
Massa específica (g/cm³)		NBR NM 23 (ABNT, 2000)	3,06
Área Específica Blaine (cm²/g)		NBR 16372 (ABNT, 2015)	4692
Finura- Resíduo na peneira 75 µm (%)		≤ 6,0% (ABNT NBR 16697:2018)	4,26
Tempo de Início de Pega (h:min)		≥ 60 min (ABNT NBR 16697:2018)	02:41
Tempo de Fim de Pega (h:min)		≤ 600 min (ABNT NBR 16697:2018)	03:11
Resistência à Compressão (MPa)	1	≥ 14 MPa (ABNT NBR 16697:2018)	19,93
	3	≥ 24 MPa (ABNT NBR 16697:2018)	31,40
	7	≥ 34 MPa (ABNT NBR 16697:2018)	38,55
	28	-	-

Analisando os resultados demonstrados acima, percebe-se que o cimento utilizado nesta pesquisa atendeu a todos os requisitos técnicos exigidos para o cimento Portland. De forma adicional, realizou-se o ensaio de granulometria a laser na Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UFRGS), com o granulômetro CILAS PARTICLE SIZE 1064 LÍQUIDO. O resultado deste ensaio é visto na Figura 26. Este equipamento é capaz de trabalhar com tamanho de partícula entre 0,04 pm e 2.500 pm, fornecendo dados pelos quais é possível gerar a curva granulométrica e definir o diâmetro médio, D10 (10% das partículas estão abaixo deste diâmetro), D50 (diâmetro mediano, 50% abaixo e 50% acima deste diâmetro), D90 (90% das partículas estão abaixo deste diâmetro)

Figura 26 – Análise granulométrica do cimento CPV-ARI



Com base nos resultados, observou-se que 10% das partículas (D10) estão abaixo de 1,89 µm, 50% dos grãos (D50) estão abaixo de 14,19 µm e 90% dos grãos (D90) estão abaixo de 33,59. Percebe-se que os grãos de cimento possuem granulometria classificada como contínua e com diâmetro médio igual a 16,57 µm.

Por fim, buscando analisar a composição do cimento utilizado, realizou-se o ensaio de Fluorescência de Raios-X (XRF) no Laboratório Quinosan (Brasília – DF). Os testes foram feitos com o uso do equipamento Tipo CTX, Modelo 800, número de série: 800C10726.A Tabela 5 mostra os resultados obtidos nestes testes. O cimento Portland V-ARI é majoritariamente composto de CaO e SiO_2, 5,58% e 25,22% respectivamente, visto que suas principais matérias primas são o calcário e a argila. Além disso, o CPV-ARI apresentou 6,19% de SO_3, valor acima do limite máximo adequado de 4,5%, de acordo com a ABNT NBR 16697:2018. Por fim, percebe-se que este material não inclui óxido de magnésio (MgO) em sua composição, componente caracterizado por baixa atividade hidráulica, servindo como fase praticamente inerte no processo de hidratação do cimento e sendo expansivo, portanto, indesejado na formulação de cimento (Menino, 2015; De Paula, 2023).

Tabela 5 - tados da FRX do cimento CPV-ARI

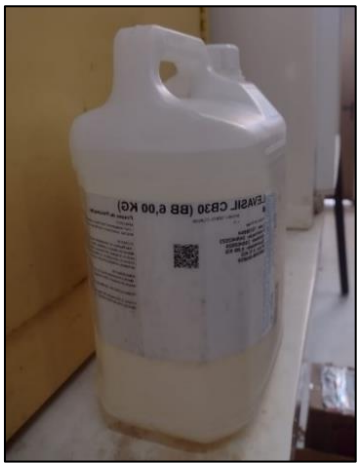
COMPOSIÇÃO QUÍMICA	RESULTADO (%)	LIMITES
Al_2O_3	7,28	-
SiO_2	23,78	-
P_2O_5	0,22	-
SO_3	5,83	≤ 4,5% (ABNT NBR 16697:2018)
K_2O	1,00	-
CaO	52,41	-
TiO_2	0,40	-
MnO	0,10	-
Fe_2O_3	3,26	-
LOI	5,72	≤ 6,5% (ABNT NBR 16697:2018)

3.1.2. Nanossílica coloidal

A NS investigada nesta pesquisa foi adquirida na sua forma coloidal com 30% de NS em suspenção aquosa (teor de sólidos de 30% de SiO_2 em massa) (Figura 27). Para a caracterização deste material, obteve-se valores referentes às suas propriedades relacionados a massa específica (g/cm³), teor de sólidos (%), diâmetro médio (nm), área superficial específica (m²/g), viscosidade (MPa) e composição química (%). Os ensaios e equipamentos

utilizados serão os mesmos dos aplicados para a caracterização da NSF e NSFSD. A aparência física da dispersão é um líquido translúcido, ligeiramente mais viscoso que a água.

Figura 27 - Nanossílica coloidal Levasil CB 30



De acordo com as informações do fabricante, a dispersão de sílica é estabilizada com sódio e suas partículas são amorfas e transportam uma carga superficial negativa. As partículas de sílica são nanométricas, têm uma forma esférica levemente áspera. A Tabela 6 traz as características do produto apresentadas pelo fabricante.

Tabela 6 - Características da NS coloidal de acordo com o fabricante

PROPRIEDADE		**RESULTADO**
Natureza química		Sílica amorfa
Massa específica (g/cm^3)		1,2
pH		10,5
Teor de sólidos (%)		30
Diâmetro médio (nm)		17,85
Área superficial específica (m^2/g)		305
Viscosidade (MPa.s)		7
Composição Química (%)	LOI	8
	SiO_2	91
	S	0,183
	K_2O	0,02
	Ca	0,008
	Cr	0,004
	Zr	0,005
	Au	0,002
	Th	0,001

3.1.3. Aditivo superplastificante

O *CONCERA® SA8225* é o aditivo superplastificante (SP) escolhido para esta pesquisa. É um material a base de policarboxilato que proporciona a redução de água e modificação da reologia de concretos com alta fluidez ("Control Flow Concrete" - CFC), oferecendo elevada capacidade de trabalho sem segregação no concreto. A caracterização deste material seguiu as recomendações da NBR 11768:2019 (ABNT, 2019) e permitiu observar o teor de sólidos do SP. Logo, auxiliou na determinação do volume de líquido que deverá ser descontado da quantidade de água de amassamento que será utilizada nas misturas, além da definição das características apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Caracterização do aditivo superplastificante.

PROPRIEDADE	RESULTADO
Cor	Âmbar a marrom
Aspecto	Líquido
Homogeneidade	Homogêneo
Massa específica (g/cm³)	1,066
Teor de sólidos (%)	27,22
pH	5,16

Com teor de sólidos de 27,22%, tem-se que o teor de líquidos é 77,78% e deverá ser descontado durante os cálculos do volume de água a ser utilizado na fabricação das pastas e argamassas. A Figura 28 apresenta o aditivo superplastificante CONCERA® SA8225, utilizado nesta pesquisa.

Figura 28 - Aditivo superplastificante CONCERA® SA82250

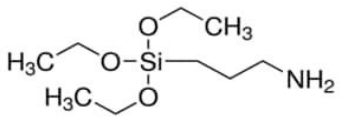
3.1.4. Reagente 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES)

O reagente utilizado nesta pesquisa é o 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES), adquirido através de um fabricante estrangeiro e mostrado na Figura 29. A quantidade determinada a ser utilizada no processo de fabricação foi baseada nas pesquisas de Martins (2022) e De Paula (2023).

Figura 29 – Reagente 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES)

O 3-Aminopropiltietoxissilano (APTES), é um aminosilano utilizado principalmente como dispersante. O APTES liga um grupo amino ao silano funcional para bioconjugação. A escolha desse reagente para enxertar grupos aminosilanos na superfície da NS foi baseada em pesquisas anteriores que utilizaram o APTES com a mesma função (Martins *et al*., 2020; Vasconcellos *et al*., 2020; Martins, 2022; Vasconcellos *et al*., 2023, De Paula, 2023). A Tabela 8 traz as características do APTES de acordo com as informações do fabricante.

Tabela 8 - Caracterização do 3-Aminopropiltietoxissilano (APTES)

TESTE	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO
Cor	Incolor	Incolor
Forma	Liquida	Liquida
Teste de cor	< 25APHA	< 10 APHA
Pureza	> 98,5%	99,60%
Peso molar	221,37g/mol	221,37g/mol
Fórmula	C9H23NO3Si	

3.1.5. Água

Nesta pesquisa, serão utilizados dois tipos de água: a) água deionizada utilizada na produção da NSFSD e obtida pelo processo de purificação; b) água encanada utilizada para a produção das pastas e argamassas na etapa 03 e obtida da rede de abastecimento público da Companhia de Saneamento do Distrito Federal (CAESB).

3.2. Etapa 02 - Funcionalização e caracterização da NSF e NSFSD

A etapa 02 do procedimento experimental consistiu na confecção da NS funcionalizada com diclorometano (NSF), pelo método tradicional, e sem diclorometano (NSFSD), pelo método alternativo. Nesta seção, fez-se necessário escolher os principais parâmetros a serem utilizados na produção e caracterização das NS's.

3.2.1. Procedimento de funcionalização

Algumas pesquisas realizadas pelo grupo de pesquisa "Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios" do PECC/UnB objetivaram a funcionalização pelo método de silanização da superfície das nanopartículas por hidrólise/condensação, com a utilização de APTES como agente de funcionalização. Como o objetivo dessa pesquisa é avaliar a funcionalização sem diclorometano, optou-se por utilizar a proporção 4ml/60ml (APTES/NS), razão que apresentou os resultados mais adequados para utilização em materiais cimentícios de alto desempenho na pesquisa de Martins (2022). Na Tabela 9 podem ser observados o volume de APTES, o volume de NS e a proporção mássica (APTES:NS) aplicados nesta pesquisa.

Tabela 9 – Volume de APTES e NS empregados na funcionalização

VOLUME DE APTES (ml)	VOLUME DE NS (ml)	PROPORÇÃO MÁSICA (APTES/NS)
4	60	1:19,03

Estudos já realizados por Vasconcellos (2020), Martins (2022) e De Paula (2023), participantes do grupo de pesquisa "Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios" do PECC/UnB constataram que uma relação em torno de 8mL/60mL de APTES/NS coloidal proporciona saturação da superfície da NS. A saturação na superfície da NS dos grupos OH com a utilização de APTES faz com que a quantidade de grupos OH livre para a reação pozolânica seja menor, o que pode levar a uma redução dos efeitos da NSF nos materiais cimentícios. Martins (2022) utilizou em sua pesquisa NSF com proporções de APTES/NS

coloidal de 8mL/60mL, 6mL/60mL e 4mL/60mL, já De Paula (2023) utilizou proporções menores iguais a 1mL/60Ml, 2mL/60Ml e 4mL/60Ml. Ambos constataram que os resultados mais satisfatórios se deram na NSF com 4 mL de APTES, ou seja, na amostra pouco saturada.

Foram desenvolvidos dois processos de funcionalização da NSF com APTES. Em ambos os casos, se adotou a proporção APTES/NS de 4mL/60mL, que apresentou resultados mais satisfatórios na literatura. Inicialmente, a funcionalização foi realizada da forma tradicional, método já desenvolvido por outros autores. Posteriormente, desenvolveu-se o processo alternativo no qual a reação de funcionalização das NS é direta com o APTES, sem adição de solvente químico. O detalhamento do processo de funcionalização tradicional está descrito abaixo:

a) Preparou-se a solução de 60mL de NS coloidal e 100mL diclorometano em um balão de fundo de 1000 mL redondo. O sistema foi submetido à agitação constante de um agitado magnético a 900 rpm (Figura 30).

Figura 30 - Equipamentos utilizados para agitação magnética por 24 horas.

b) Posteriormente, adicionou-se 4mL de APTES com o auxílio de uma seringa, vedando o sistema com o acoplamento de um condensador, para evitar uma possível perda de reagentes por evaporação. Em seguida, o sistema foi submetido a rotação de 1500 rpm por 24 horas a temperatura ambiente.

c) Após o fim do tempo de agitação, a mistura foi transferida para um funil de separação para separar o diclorometano da fase contendo a NSF (Figura 31).

Figura 31 – Separação da fase orgânica (diclorometano) na parte de baixo com coloração transparente da fase menos densa (NSF) na parte de cima com coloração translucida.

d) Posteriormente, a solução com NSF foi transferida para um béquer e mediu-se o pH das amostras. Em seguida, a solução foi misturada a 100 mL de água deionizada. O diclorometano foi coletado e armazenado para posterior descarte.

e) A etapa seguinte consiste na ultrassonicação da NSF para retardar a não aglomeração das partículas através do processador ultrassônico com amplitude de 65%, em temperatura ambiente pelo período de 10 min, sendo que a cada 50s o equipamento repousa por 10s, para retardar o aumento da temperatura da amostra, minimizando os efeitos indesejados (Figura 32).

Figura 32 - Ultrassonicação da solução de NSF

f) Por fim, armazenou-se as amostras coletadas em frascos de plástico, que evitam o ataque químico da NSF. Esta foi armazenada para uso posterior útil caracterização.

Exceto pelo potencial Zeta, todas as outras técnicas de caracterização das nanossílicas necessitam que o material esteja seco e em forma de pó. Sendo assim, procedeu-se posteriormente para a secagem da solução em placa de Petri, colocando 15mL por vez de cada solução para secar em local aberto e arejado, conforme procedimento utilizado por De Paula (2023) e Serafim (2023).

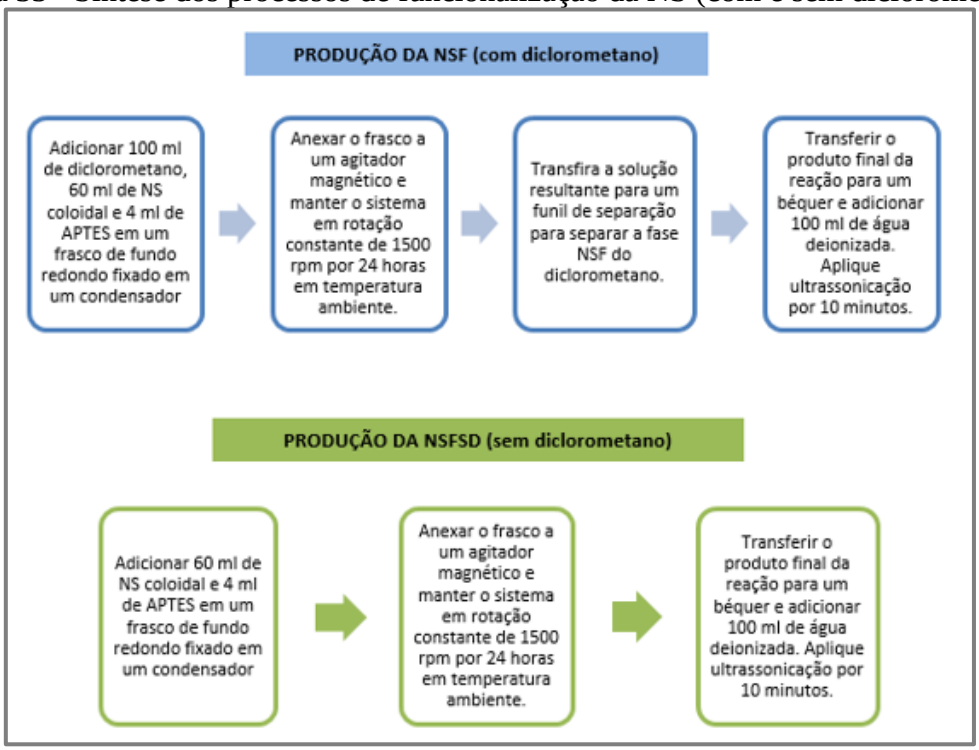
Uma segunda forma de funcionalização consiste na utilização de um processo alternativo no qual a reação de funcionalização das NS é direta com o APTES, sem adição de solvente químico, originando a NSFSD. O processo ocorre da seguinte forma:

a) As primeiras etapas são similares ao processo tradicional, porém sem adição do diclorometano. Emprega-se 60mL de NS coloidal e 4Ml de APTES em um balão de fundo de 500 mL redondo. O sistema foi submetido à agitação constante de um agitado magnético a 1500 rpm.
b) Após o fim do tempo de agitação, a mistura foi transferida um béquer e mediu-se o pH das amostras. Devido a não utilização do diclorometano, não houve necessidade de utilizar o funil de separação para separar as fases. Em seguida, a solução foi misturada a 100 mL de água deionizada. O diclorometano foi coletado e armazenado para posterior descarte
c) A última etapa consiste na ultrassonicação da NSF, de forma idêntica à do processo tradicional e utilizando-se dos mesmos parâmetros (amplitude de 65%, em temperatura ambiente pelo período de 10 min, sendo que a cada 50s o equipamento repousa por 10s).
d) Por fim, armazenou-se as amostras coletadas em frascos de plástico, que evitam o ataque químico da NSF.

Uma das diversas facilidades do processo alternativos é a não utilização do diclorometano e, consequentemente, a não necessidade de realizar a separação do solvente químico ao término do período de reação. Sendo assim, esta metodologia atende aos princípios da Química Verde, tão debatidos no cenário moderno, que se baseiam na ideia de que processos químicos que geram problemas ambientais possam ser substituídos por alternativas menos

poluentes ou não poluentes, reduzindo a toxidade e dejetos desta atividade ao minimizar a quantidade de produtos e etapas necessárias. Uma síntese de ambos os processos descritos pode ser observada na Figura 33.

Figura 33 - Síntese dos processos de funcionalização da NS (com e sem diclorometano).



3.2.2. Caracterização das Nanossílicas

A caracterização do material foi realizada utilizando técnicas de análise que possibilitaram a correta compreensão da influência da retirada do diclorometano do processo de produção e nas propriedades da NSFSD. As técnicas de ensaio selecionadas para esta caracterização foram:

- **Teor de sólidos**: Verificou a quantidade efetiva de nanopartículas de cada amostra, possibilitando o adequado desconto da água existentes nesses materiais no volume de água de amassamento necessária. É realizado de acordo com a NBR 11768 (ABNT, 2019) no LEM/UnB. O ensaio de teor de sólidos foi realizado para o aditivo superplastificante, para a NS e as NSF's. As amostras foram então levadas para secar na estufa (Figura 34) da marca a uma temperatura de 105 ± 5°C durante um período de 8 hs. Após esse tempo a amostra foi resfriada e pesada e voltou para a à estufa por aproximadamente 2 hs. Foi resfriada e pesada novamente. Este procedimento foi

repetido até que a que as diferenças de massa fossem inferiores a 0,1 % entre pesagens sucessivas.

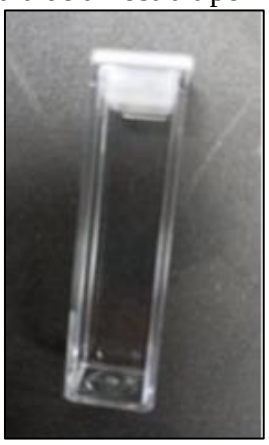
Figura 34 - Secagem de amostras em estufa

- **Análise do pH das amostras:** foi verificado através do uso de fita indicadora de pH e, posteriormente, do pHmetro do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do IQ/UnB.
- **Difração de Raio-X (DRX):** Técnica analítica de caracterização microestrutural que contém informações qualitativas e quantitativas de materiais cristalinos. O ensaio de DRX foi realizado no Laboratório de difratometria de Raios-X - IG/UnB. Os parâmetros para realização dos ensaios de DRX foram os mesmos utilizados por Martins (2022). As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro marca RIGAKU modelo Última IV (Figura 35) de acordo com os parâmetros de 2 teta: 2 a 60°, passo: 0,05°, velocidade: 5°/min.

Figura 35 - Difratômetro marca RIGAKU modelo Última IV.

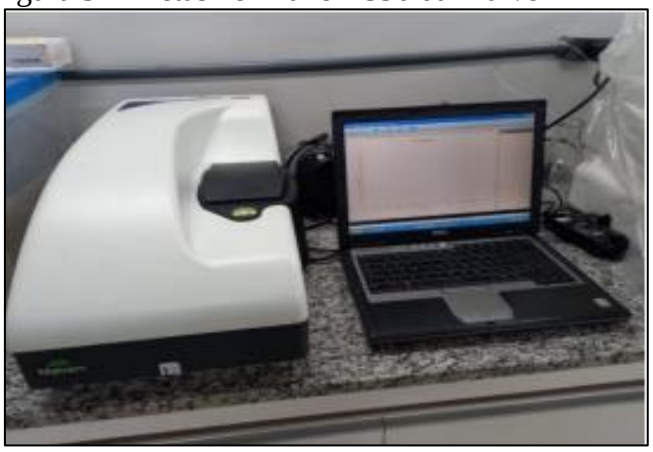
- **Dynamic Light Scattering (DLS):** Este ensaio verificou o aumento do tamanho das partículas a partir dos dois diferentes processos de funcionalização. De acordo com Gu *et al*. (2017b), quanto maior o tamanho das partículas da NSF e NSFSD, maior o indicativo do grau de funcionalização devido à formação de uma camada em sua superfície. Para a realização deste ensaio utilizou-se a célula para amostra tipo PC51115 (Glass curvette with square aperture) (Figura 36).

Figura 36 - Célula de amostra tipo PC51115



Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análise de Águas da Universidade de Brasília (LAA/UnB), utilizando equipamento Zetasizer Nano ZS90 da Malvern (Figura 37). O equipamento utilizado foi o Zetasizer Nano ZS90 da Malvern, com utilização do índice de refração 1,458 e absorção igual a 0,01, referentes aos grupos silicatos. O programa utiliza a equação de Smoluchowski para realização dos cálculos. Tal equação relaciona o Potencial Zeta com a mobilidade eletroforébica (velocidade) das partículas. Para a realização do ensaio, foi necessário realizar a diluição da NS funcionalizada em água deionizada na proporção de 2:100.

Figura 37 - Zetasizer Nano ZS90 da Malvern



- **Potencial Zeta:** Este ensaio verificou a carga superficial das nanossílicas produzidas. O potencial Zeta mede quantitativamente a carga efetiva das partículas e está relacionado aos processos de estabilidade e aglomeração. Quando a força repulsiva entre as partículas é alta, as partículas se repelem e se separam, mas se esta força repulsiva for fraca, as partículas se aglomeram. De acordo com Sousa (2017), a tendência à agregação diminui se as partículas em suspensão apresentarem um alto valor de potencial Zeta, positivo ou negativo, indicando que há uma tendência destas partículas se repelirem, portanto, considera-se que suspensões de partículas com potenciais maiores que + 30 mV ou menores que – 30 mV são estáveis. O equipamento e o local de realização desse ensaio foram os mesmos utilizados no ensaio de DLS (Zetasizer Nano ZS90 da Malvern no LAA/UnB), apenas com a mudança de célula de amostra utilizada. Para este ensaio, utilizou-se a célula tipo DTS1060C (Figura 38).

Figura 38 - Célula de amostra tipo DTS1060C

- **Análise termogravimétrica (ATG):** verificou a perda de massa das NSF com diferentes processos de funcionalização em função do aumento da temperatura. A partir disso, é possível quantificar o teor dos grupos funcionais presentes na NSF após o processo de funcionalização com APTES. O TGA foi realizado com auxílio do equipamento de análise térmica SHIMADZU, modelo DTG-60H, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1000°C, utilizando cadinhos de platina

- **Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR):** verificou os grupos funcionais presentes no APTES e nas nanossílicas (NS, NSF e

NSFSD), identificando-os por meio de bandas de absorção. Este ensaio foi realizado no Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB). A análise FTIR foi realizada em um equipamento PERKIN ELMER FT-IR Espectrum 400, na região entre 4000 a 500 cm-1, com pastilhas de KBr na proporção 2/200 mg. Para a realização dos ensaios discutidos acima, a amostra deve estar no estado sólido, em virtude disso, fez-se necessário secar as amostras, ao ar livre em local fresco e arejado, e pulveriza-las no almofariz de porcelana, com o auxílio de um pistilo até resultar em um pó fino. Posterior e isso, as amostras foram adicionadas a um produto também moído finamente denominado KBr, que sob pressão adquire um aspecto translúcido, facilitando assim, a leitura do infravermelho. A amostra foi levada para a prensa hidráulica manual onde sob pressão de 10 toneladas, forma uma pastilha transparente com diâmetro aproximado de 13 mm.

3.3. Etapa 03 - Estudo das propriedades no estado fresco, retração autógena, resistência à compressão e microestrutura das pastas e argamassas.

Para o desenvolvimento do programa experimental, definiu-se as variáveis de estudos. As variáveis podem ser classificadas como independentes (manipuláveis pelo pesquisador) e dependentes (influenciadas por outras variáveis). Pela Tabela 10 é possível observar as variáveis que estruturam esta pesquisa.

Tabela 10 - Variáveis independentes e dependentes da pesquisa

VARIÁVEIS INDEPENDENTES	Funcionalização pelo método tradicional e alternativo, com e sem a utilização do diclorometano
	Idade de avaliação das pastas e argamassas (1, 3, 7 e 28 dias).
VARIÁVEIS DEPENDENTES	Teor de aditivo superplastificante das pastas
	Calor de hidratação das pastas
	Resistência à compressão das argamassas
	Quantidade de CH e C-S-H das pastas
	Porosidade das pastas

3.3.1. Preparação das pastas e argamassas

Ao todo, foram desenvolvidos quatro traços diferentes de pastas de cimento. As pastas foram preparadas com os materiais descritos na etapa 01. Em relação aos traços, desenvolveu-se uma referência com 100% de cimento Portland e pastas com substituições do cimento por NS, NSF e NSFSD com teor de 1%. Os Corpos de prova (CdP's) foram moldados em formas cilíndricas 50 x 100 mm e utilizados para avaliar o calor de hidratação, a resistência à

compressão, o teor de CH e C-S-H e a porosidade das pastas. A composição e nomenclatura dos traços podem ser observadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Tabela de traços das pastas de cimento Portland.

ABREVIACÃO	PASTA DE CIMENTO
P-REF	100% CP V-ARI
P-NS	99% de CP V-ARI + 1% de NS
P-NSF	99% de CP V-ARI + 1% de NSF
P-NSFSD	99% de CP V-ARI + 1% de NSFSD

A Tabela 12 apresenta a composição das pastas produzidas para o desenvolvimento deste estudo. O aditivo SP foi incorporado em quantidade particular a cada mistura para obter a consistência pré-fixada em 110±10mm para as pastas (NBR 16606, 2018), os mesmos teores foram aplicados nas argamassas. Todas as pastas foram produzidas com relação a/agl fixa = 0,35. A quantidade de água presente nas nanossílicas e aditivo superplastificante foi subtraída do valor total a ser utilizado nas misturas, com base nos resultados de teor de sólidos obtidos. O processo de mistura dos materiais seguiu recomendações da literatura (Ordóñez, 2013; Martins, 2022).

Tabela 12 - Composição das pastas de cimento Portland em massa (g)

NOME	CIMENTO (g)	ÁGUA (g)	NS (g)	NSF (g)	NSFSD (g)	SP (%)
P-REF	2000	691,30	-	-	-	0,6
P-NS	1980	643,96	61,54	-	-	1
P-NSF	1980	569,09	-	137,93	-	0,9
P-NSFSD	1980	576,23	-	-	130,72	0,9

Além das pastas, foram produzidas argamassas para analisar a resistência à compressão aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação. A quantidade de aditivo SP foi a mesma previamente definida para as pastas. O espalhamento das argamassas foi obtido pelo ensaio da mesa de consistência. A mistura das argamassas foi realizada em um misturador planetário e seguiu os procedimentos descritos na literatura (Martins, 2022; Fraga, 2023), com adaptações propostas em relação à aplicação do aditivo superplastificante, que inicialmente era adicionado junto com todos os líquidos e neste trabalho foi colocado somente nas etapas finais, evitando qualquer reação química com a nanossílica. Para este caso, utilizou-se os mesmos teores de substituição das pastas de CP por NS's, conforme Tabela 13.

Tabela 13 - Tabela de traços dos argamassas.

ABREVIACÃO	ARGAMASSA
A-REF	100% CP V-ARI
A-NS	99% de CP V-ARI + 1% de NS
A-NSF	99% de CP V-ARI + 1% de NSF
A-NSFSD	99% de CP V-ARI + 1% de NSFSD

A quantidade de água presente nas nanossílicas e aditivo superplastificante também foi subtraída do valor total. A composição mássica das argamassas está descrita na Tabela 14. Para cada traço citado, utilizou-se na mistura 4 medidas de areia normal brasileira IPT (Números 16, 30, 50 e 100).

Tabela 13 - Composição das argamassas de cimento Portland em massa (g)

NOME	CIMENTO (g)	ÁGUA (g)	AREIA (x4)	NS (g)	NSF (g)	NSFSD (g)	SP (%)
A-REF	700	241,90	335	-	-	-	0,6
A-NS	693	207,35	335	48,27	-	-	1
A-NSF	693	199,14	335	-	48,97	-	0,9
A-NSFSD	693	201,70	335	-	-	45,75	0,9

É importante considerar que, assim como em estudos anteriores do "Grupo de Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios" do Programa de Pós-graduação em Construção Civil (PECC), a relação de medida utilizada nesta pesquisa foi em massa (g) (Vasconcellos, 2021; Martins, 2022, Fraga, 2023; De Paula, 2023; Serafim, 2024). Porém, tal relação pode gerar interferência nos resultados e análises realizadas, visto que não leva em consideração a mudança volumétrica causada pela adição dos materiais, assim como uma redução na relação a/c efetiva. Logo, visando aspectos relacionados a facilidade de dosagem e, principalmente, tais interferências citadas acima, converteu-se o quantitativo dos traços de pastas e argamassas de massa para volume, parâmetro mais adequado para pesquisas com materiais cimentícios. Tais valores podem ser consultados na Tabela 15.

Tabela 14 - Composição das argamassas de cimento Portland em volume (cm^3)

NOME	CIMENTO (cm^3)	ÁGUA (cm^3)	NS (cm^3)	NSF (cm^3)	NSFSD (cm^3)	SP (%)
P-REF	653,59	691,30	-	-	-	0,6
P-NS	647,06	643,96	27,97	-	-	1
P-NSF	647,06	569,09	-	62,69	-	0,9
P-NSFSD	647,06	576,23	-	-	59,41	0,9
A-REF	228,75	241,90	-	-	-	0,6
A-NS	226,47	207,35	21,94	-	-	1
A-NSF	226,47	199,14	-	22,71	-	0,9
A-NSFSD	226,47	201,70	-	-	20,79	0,9

A conversão foi realizada utilizando a massa especifica de cada material fornecido nesta pesquisa. Como visto, a massa específica do cimento é de 3,06 g/cm³ e fixou-se um valor médio de 2,2 g/cm³ para as nanossílicas. É importante ressaltar que tais dados foram apresentados apenas para maior conhecimento do processo. Além das pesquisas desenvolvidas na UNB, este estudo utilizou-se, tanto na metodologia dessa pesquisa quanto na análise dos resultados, de fontes bibliográficas externas que também utilizaram a medição da dosagem em massa (Quing *et al*, 2007; Liu *et al*., 2021; Dantas, 2013).

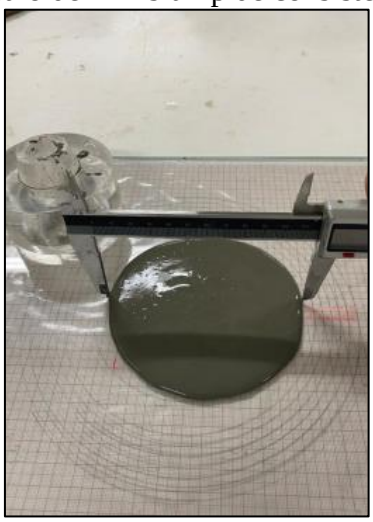
Logo, não se leva em consideração que tais análises podem sofrer efeitos nos seus resultados, como na consistência e resistência à compressão, devido a uma possível diferença volumétrica pela utilização das nanossílicas funcionalizadas. Tal decisão justifica-se pelo estudo desenvolvido ser a continuação de uma linha de pesquisa que, desde os estudos científicos iniciais, optou também por tal escolha. Logo, a comparação com resultados anteriores não seria possível, ou adequada, caso tal processo na metodologia fosse alterado. Ademais, os traços desenvolvidos estão sob o efeito das mesmas condições, permitindo que haja uma análise comparativa entre eles.

O processo de preparação das pastas consistiu na adição de água, as nanossílicas e cimento Portland, respectivamente, numa cuba de aço inox. Após o contato do cimento com a água, contabilizou-se 30s em repouso, depois o misturador planetário foi ligado com velocidade baixa (rotação em torno de eixo de 140 rpm) por 1min (Figura 39). Em seguida foi desligado por 60s sendo que durante os primeiros 30s foi feita a raspagem das paredes internas da cuba com uma espátula de borracha. Após esse procedimento, o misturador foi ligado com velocidade alta por mais 1,5 min, sendo que durante os 30s iniciais foi adicionado o aditivo SP conforme orientação do fabricante. O tempo total de mistura foi de 4 min.

Figura 39 - Misturador planetário utilizado para a mistura das pastas e argamassas

Após o término da mistura, foram realizados testes, ainda em estado fresco, para medir a consistência das pastas. Como dito anteriormente, foi variado o teor de aditivo superplastificante até a pasta resultar no espalhamento de 110±10 mm no ensaio de mini slump descrito por Kantro (1980), conforme mostrado na Figura 40.

Figura 40 - Ensaio de minislump de consistência das pastas



No caso dos exemplares de argamassas, os componentes secos (cimento e areia) foram adicionados em uma cuba e misturados com auxílio do misturador planetário em velocidade baixa por 4 minutos iniciais. Posteriormente, adicionou-se os componentes líquidos (água e SP) e a mistura foi submetida a velocidade alta por 3 minutos. Após esse processo, o misturador foi ligado em velocidade alta por um período de 5 minutos para finalização do processo. Após o término da mistura das argamassas, foi realizado o ensaio da mesa de consistência de acordo com a NBR 13276 (2016) para verificar o espalhamento das argamassas (Figura 41).

Figura 41 - Ensaio da mesa de consistência para verificação do espalhamento das argamassas

Realizou-se a moldagem dos exemplares de pastas e argamassas utilizando CdP's cilíndricos com dimensão padrão de 50 mm de diâmetro e 100mm de altura (ANBT NBR 7215, 2019). Ao contrário das argamassas, não foi necessário a aplicação de qualquer adensamento para moldagem das pastas, devido à alta fluidez desse tipo de material. Após a moldagem, os CdP's foram submetidos a cura úmida por 24 horas. Neste período, para impedir mudanças na relação a/agl, vedou-se a parte aberta das formas. Após 24 horas, realizou-se a desforma dos CP'S, que foram posteriormente submetidos à cura submersa (água + cal) até a realização dos ensaios mecânicos aos 1, 3, 7, e 28 dias.

3.3.2. Paralisação da hidratação e preparação das amostras para os ensaios microestruturais

O processo de paralisação da hidratação das pastas para realização dos ensaios microestruturais consistiu na utilização dos fragmentos da parte interna dos CdP's utilizados no ensaio de resistência à compressão (Figura 42). Estes fragmentos ficaram imersos em isopropanol por 24 horas e depois foram secos em estufa à 40°C por 24 horas, conforme literatura (Scrivener *et al*., 2016). Por fim, eles foram armazenados em um recipiente contendo sílica gel e cal soldada até o dia de realização dos ensaios microestruturais, conforme programa experimental.

Figura 42 - Paralização da hidratação das amostras obtidas

Para os ensaios de ATG e FTIR, foram utilizados os fragmentos internos dos corpos de prova utilizados no ensaio de resistência à compressão. Eles foram triturados até a granulometria de aproximadamente 4,8 mm para aumentar a efetividade do processo de paralisação da

hidratação. Na segunda, para o ensaio de porosímetria, foi utilizado um corpo de prova de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura moldado especificamente para retirada do corpo de prova com 1 cm x 1 cm x 1 cm de dimensões da parte central do cilindro com auxílio de uma serra circular.

3.3.3. Caracterização das pastas e argamassas

Para caracterização das pastas e argamassas, os seguintes ensaios no estado fresco e endurecido dos materiais foram realizados:

a) **Teor de superplastificante:** os valores dos teores de aditivos determinados para utilização em cada uma das pastas através da aplicação do método mini slump, que considera como espalhamento adequado valores medidos na faixa entre 110±10 mm.
b) **Calorimetria de condução isotérmica:** permite a análise do calor de hidratação do cimento a partir da quantificação do fluxo de calor liberado pelas pastas. Os resultados obtidos permitem compreender informações relacionadas a hidratação, como o período de indução, a taxa de liberação de calor durante o período de aceleração, interpretada pela inclinação da curva de calorimetria, e o pico máximo de calor. Os ensaios de calorimetria por condução isotérmica foram realizados nas pastas de cimento durante as primeiras 72 horas, logo após o término do processo de mistura. A calorimetria por condução isotérmica foi realizada com o equipamento Thermometric AB da TAM Ai e empregada para monitorar e quantificar o fluxo de calor numa amostra de 10g de cada pasta nas primeiras 72 horas de hidratação, a uma temperatura de 23°C (Figura 43).

Figura 43 - Calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB da TAM Air

De acordo com Martins (2022), não é possível obter os dados de liberação de calor nos minutos iniciais da hidratação através dessa metodologia, visto que a amostra é inserida no equipamento para análise após o início das reações de hidratação do cimento. A Tabela 16 apresenta as massas utilizadas para a realização do ensaio, calculadas de forma proporcional.

Tabela 15 – Quantitativo de material utilizado para ensaio de calorimetria (g)

NOME	CIMENTO	ADITIVO	NS	NSF	NSFSD	ÁGUA
REF	50	0,14	0	0	0	17,4
NS	49,5	0,5	1,54	0	0	16,1
NSF	49,5	0,45	0	3,45	0	14,22
NSFSD	49,5	0,45	0	0	3,27	14,41

c) **Resistencia a compressão:** Para a verificação da resistência a compressão, desenvolveu-se quatro CdP's de cada traço argamassa, com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. O rompimento foi realizado em uma máquina universal para ensaios mecânicos no LEM/UnB para cada uma das idades. Para a realização da aplicação da carga até o rompimento foi utilizada a prensa Denison modelo TIA/MC com capacidade máxima de 200 toneladas (Figura 44).

Figura 44 – Prensa Denison modelo TIA/MC

Para verificar as propriedades mecânicas das argamassas de cimento produzidas, foi realizado o ensaio de resistência à compressão em 4 amostras cilíndricas (50x100mm) para cada idade (1, 3, 7 e 28 dias de hidratação). A resistência foi

definida de acordo com recomendações (NBR 7215, 2006), obtendo a média das resistências individuais dos 4 corpos de prova da mesma idade. Foi realizada a análise de variância ANOVA para verificar se houve diferença significativa da resistência à compressão das pastas e argamassas aos 28 dias de hidratação. Posteriormente, foi realizado o teste de Duncan para agrupar as pastas e argamassas em classes homogêneas e heterogêneas de resistência à compressão.

d) Análise termogravimétrica: este ensaio permitiu a análise quantitativa do teor de CH presente nas pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação e das Fases hidratadas (FH aos 28 dias. Com os valores da perda de massa das pastas e auxilio de cálculos estequiométricos é possível determinar de forma adequada o quantitativo CH das amostras em cada idade estudada, conforme equação abaixo:

Teor de CH = 4,11 x teor de água volatizada (Equação 02)

As análises térmicas foram realizadas em amostras sólidas em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo DTG-60H. O ensaio ocorreu sobre fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente a 1000 °C. O ensaio foi realizado usando cadinhos de platina.

e) Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR): Foi aplicado nas pastas aos 28 dias de hidratação e realizado no laboratório de Física da Universidade de Brasília. Os experimentos de FTIR foram realizados utilizando um espectrômetro Bruker, modelo Vertex 70 (Billerica, Alemanha, detector DLaTGS), com um módulo de reflectância total atenuado (ATR). As medições foram calculadas em 96 varreduras, tiradas em resolução de 4 cm^{-1} de 400 a 4000 cm^{-1}. Antes de cada medição, o software OPUS 65 foi usado no sistema Windows XP para medir os dados de fundo e, em seguida, cada dado de amostra foi medido.

f) Porosimetria por intrusão de mercúrio: objetiva avaliar a estrutura porosa do material aos 28 dias de hidratação. A partir desta técnica é possível analisar a quantidade e distribuição dos poros, bem como seus tamanhos. Os parâmetros de ensaio serão mercúrio com tensão superficial de 0,485 N/m, densidade de 13,5335 g/mL e ângulo de contato de 130°C. A faixa de pressão utilizada no ensaio será de

aproximadamente 0, 6582 psi até 25.4162 psi. Este ensaio realizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (IFSC/USP). O equipamento utilizado foi o Micromeritics Poresizer, modelo 9320.

O resumo das técnicas empregadas, bem como o material analisado em cada uma, é mostrado no Quadro 4.

Quadro 4 - Resumo dos ensaios realizados nas pastas e argamassas.

ENSAIO	**IDADE**	**MATERIAL**
Teor de superplastificante	-	Pasta e argamassa
Calorimetria de condução isotérmica	Primeiras 72 horas de hidratacão	Pasta
Resistencia à compressão	1, 3, 7 e 28 dias	argamassa
ATG	1, 3, 7 e 28 dias	Pasta
FTIR	1, 3, 7 e 28 dias	Pasta
Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)	28 dias	Pasta

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização das Nanossílicas

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados das técnicas empregadas para a caracterização, tanto da NS pura quanto das reações obtidos nos processos de funcionalização tradicional (NSF) e alternativo sem diclorometano (NSFSD), a fim de avaliar a eficiência dos procedimentos utilizados.

4.1.1. Caracterização física e química inicial

Os ensaios de caracterização física e química das nanossílicas foram utilizados para coletar informações relacionadas a coloração da dispersão, teor de sólidos e pH das amostras, sendo consideradas características de uso padrão dos materiais. A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos destes ensaios.

Tabela 16- Valores do teor de sólidos e pH das nanossílicas

AMOSTRA	TEOR DE SÓLIDOS	PH
NS	32,5	10,7
NSF	15,3	11,2
NSFSD	14,5	11,3

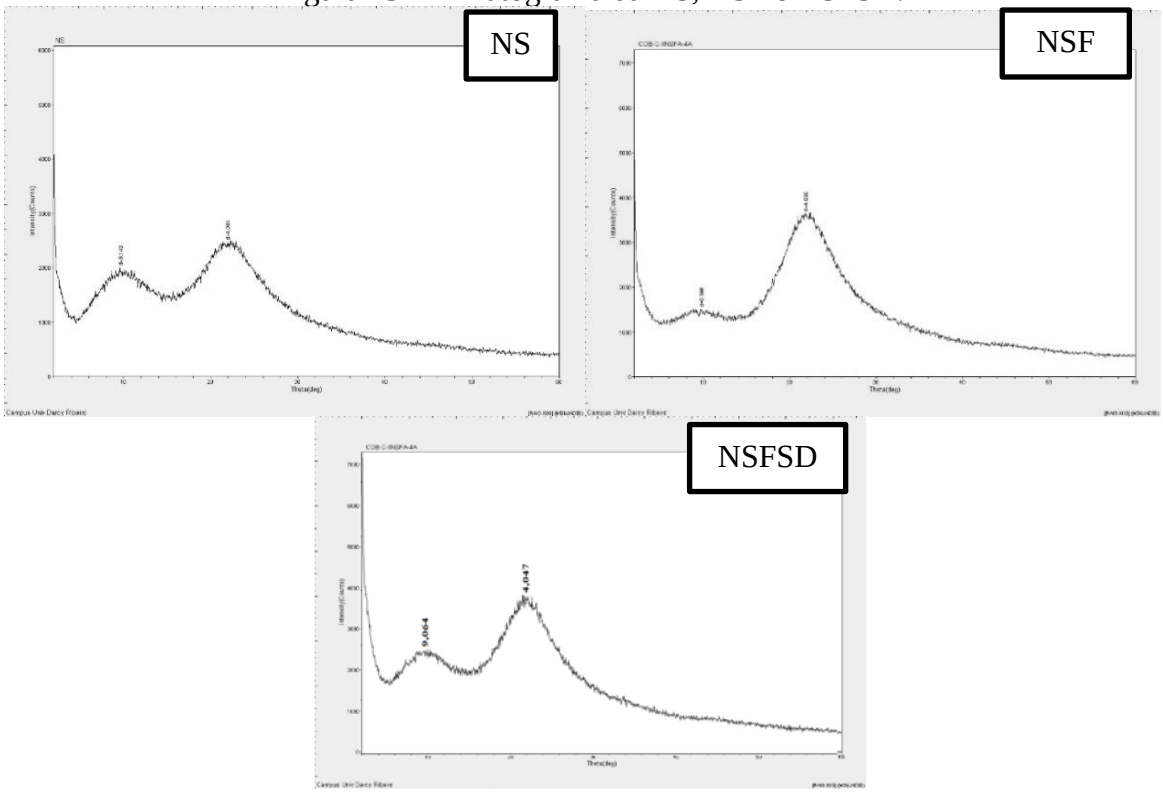
A NS possui tonalidade transparente, enquanto as NSF apresentam coloração esbranquiçada. Nota-se que a presença de APTES aumenta a opacidade do material, comportamento também observado por Martins (2022) e Vasconcellos (2020). Gu *et al*. (2018) afirma que este comportamento ocorre devido ao aumento do tamanho das partículas pós funcionalização e por uma possível gelatinização, causada pela formação de longas cadeias poliméricas.

Os valores obtidos relacionados ao teor de sólidos foram determinantes para a correta dosagem dos traços de pastas e argamassas produzidos nesta pesquisa. Durante a produção dos exemplares de ensaio, o percentual de água da NS e das NSF's foi descontado do volume de água utilizado, mantendo a relação a/agl = 0,35 em todos os CP's. As amostras de NSF (NSF com 15,3% e NSFSD com 14,5%) apresentaram teores de sólidos próximas umas das outras, mas distante da amostra de NS (32,5%). Esse efeito ocorreu por conta do acréscimo de água deionizada ao final do processo de funcionalização, diminuindo o teor de sólidos

4.1.2. DRX

A análise de Difração de Raios-x foi desenvolvida com o intuito de determinar o grau de cristalinidade ou amorfismo dos materiais. Os espectros DRX das amostras são apresentados na Figura 45.

Figura 45 – Difratôgrama da NS, NSF e NSFSD.



Note que a NS apresentou halo amorfo com cristalinidade relativamente baixa e apresentando duas bandas largas características, em 2θ = 10º e 2θ = 23º, comportamento idêntico ao apresentado pelas nanossílicas funcionalizadas.

Mesmo apresentando perfil característico da sílica amorfa, é possível observar modificações na intensidade das bandas nos difratogramas da NSF e NSFSD, sugerindo que a funcionalização interfere na intensidade do pico do material. Na banda centrada em 10°, percebe-se suavização do pico para os materiais funcionalizados, com maior intensidade na NSF. Comportamento contrário ocorre na banda centrada em 23° em que ocorreu uma mudança mais representativa, agora relacionada ao aumento na intensidade dos picos característicos. A maior mudança nas difrações, principalmente no ângulo 2θ = 23º, pode indicar maior quantidade de APTES na rede de sílica (Lourenço, 2010).

Os resultados indicaram que a silanização da NS afeta principalmente o plano cristalográfico com reflexão 2θ = 23º, característica de difração da sílica amorfa SiO_2. Maiores variações apresentadas nas vibrações pela NSF podem representar maior desenvolvimento da rede de revestimento do APTES na NS, indicando maior espessura da camada de recobrimento nas nanopartículas ou maior polimerização dessas ligações (Lourenço, 2010). De forma geral, os difratogramas indicam uma natureza caracteristicamente amorfa nas nanossílicas, sem modificações significativas dos deslocamentos das reflexões e nos planos interplanares.

4.1.3. Diâmetro hidrodinâmico e Potencial Zeta

O Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) é uma técnica recorrentemente utilizada para verificar se ocorreu aumento no tamanho das partículas devido a ligação de grupos funcionais na superfície da NS a partir da determinação do diâmetro médio hidrodinâmico das nanopartículas (Gu, 2018; Liu *et al*., 2020; Sargam *et al*., 2021), verificando essa variação de acordo com o tipo e teor de funcionalização empregados. Os resultados do raio hidrodinâmico e o potencial Zeta das amostras são mostrados na Tabela 18.

Tabela 17 - Resultado do Raio hidrodinâmico, Potencial Zeta e ATG das amostras

AMOSTRA	PICO 1 (r,nm)	ÁREA 1 (%)	PICO 2 (r,nm)	ÁREA 2 (%)	PICO 3 (r,nm)	ÁREA 3 (%)	POTENCIAL ZETA (mV)
NS	8,3	75,2	49,0	23,6	2196	1,2	-32,3
NSF	11,7	80,7	180,0	18,1	2086	1,2	-20,0
NSFSD	9,0	57,9	74,1	36,9	2152	5,2	-23,8

A análise desenvolvida nesta técnica permitiu a divisão das partículas em 3 faixas de diâmetros distintas: o pico 1 é referente a NS em seu tamanho próximo ao natural (em torno de 8 nm); o pico 2 abrange tamanhos entre 49 - 180 nm e a última faixa engloba diâmetros médios superiores a 2000 nm. Os resultados mostram que a funcionalização alternativa sem diclorometano proporcionou resultados similares a NSF produzida pelo processo tradicional, aumentando o tamanho de partículas funcionalizadas com aminosilano em relação ao tamanho da NS nas faixas 1 e 2, comportamento esperado e descrito na literatura (Balapour *et al*., 2018; De Paula, 2023).

Althoey *et al.* (2023) avaliou a funcionalização da NS com polímeros híbridos, obtendo aumento máximo do raio hidrodinâmico de 25% no pico 1, pós funcionalização. Nesta pesquisa, é possível observar que os valores podem ser superiores aos encontrados por Althoey (2023). No pico 1, a NSFSD e NSF apresentaram diâmetros 9% e 41% maior que a

NS, respectivamente. Este aumento indica o sucesso dos processos de funcionalização, visto que é esperado que, com a inserção de um material adicional na superfície da NS, ocorra o aumento do raio hidrodinâmico desta. A NSF foi a amostra que apresentou tanto o maior raio (11,7 r,nm), valor maior em 30% quando comparada a NSFSD, além da maior área de partículas neste pico (80,7%), sugerindo que o diclorometano intensifica a acoplagem do aminossilano na NS.

Já no pico 2, a NSF também apresentou aumento mais significativo no tamanho médio que a NSFSD, porem abrangendo uma porcentagem de área relativamente menor da amostra. A terceira faixa é composta por partículas com tamanho médio superior a 2.000 nm, sendo o maior valor relacionado à amostra NSFSD. Os picos 2 e 3 são bastante representativos, pois podem estar relacionados a uma tendência de aglomeração das partículas. Nestas faixas, a funcionalização alternativa englobou uma maior área de partículas (42,10%) que o processo tradicional (19,30%). Tal efeito pode ter ocorrido devido a menor quantidade de solvente no meio reacional da NSFSD relacionada a não utilização do diclorometano.

A eficiência do método de funcionalização alternativo pode ser corroborada com os valores do Potencial Zeta, que está associado à estabilidade da suspensão coloidal. Segundo a literatura, as suspensões coloidais que apresentam potencial Zeta próximo a 30 mV, positivo ou negativo, possuem alta estabilidade coloidal. De acordo com a literatura, quanto maior o teor de APTES acoplado na superfície da NS, menos estável é a suspensão (De Paula, 2023; Martins, 2022; Gu *et al*., 2017; Sousa, 2017). De Paula (2023) avaliou a funcionalização da NS com diversos teores de APTES, identificando o decaimento do potencial Zeta com o aumento do teor de APTES aplicado.

Wei *et al* (2017) observou que a NS utilizada em seu estudo possuía valor de potencial Zeta de -19,3 mV, sugerindo estabilidade na dispersão. Após a funcionalização com APTES, a NSF apresentou potencial Zeta positivo, com valor igual a 12,5 mV. Vasconcellos (2021) sugeri que tal situação indica maior conteúdo de agente funcionalizante na superfície das partículas de NS.

Segundo Martins (2022), este decaimento pode indicar uma possível instabilidade e tendência de aglomeração das partículas, visto que com uma maior quantidade de agente funcionalizante acoplado na superfície da NS, menor é a quantidade de moléculas OH^- livres

na superfície. Esta condição dá a particular maior carga positiva, justificando o potencial Zeta menor. Bravo (2013) atribui tal efeito à protonação de grupos -NH2 do APTES acoplados na superfície da NSF, modificando o ponto isoelétrico (PIE)

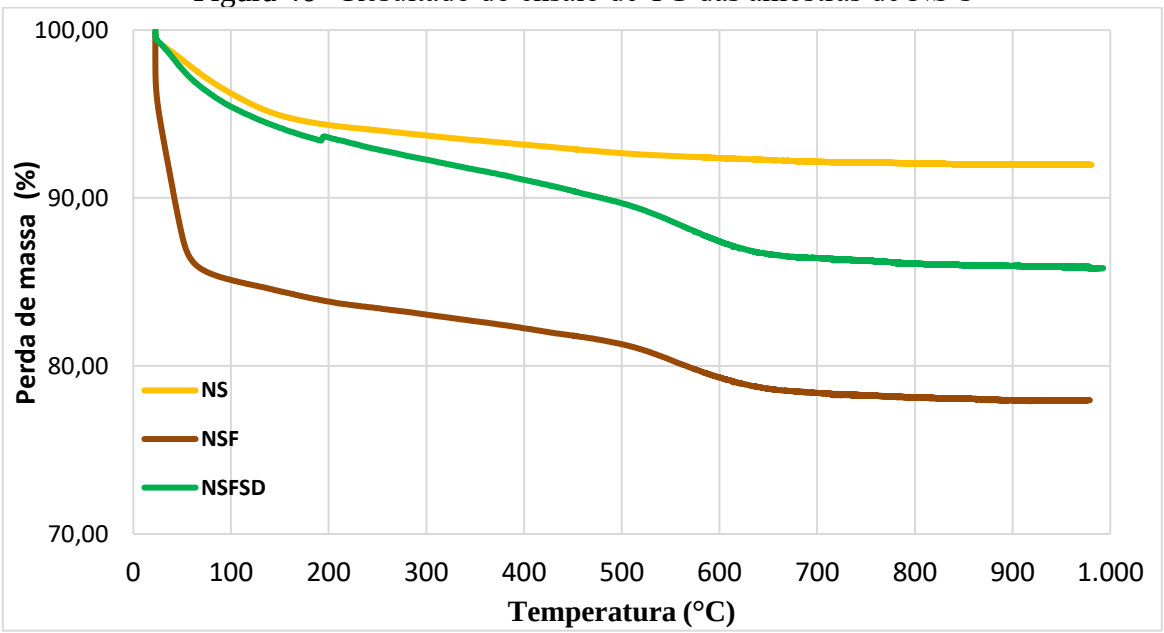
A NSF apresentou potencial Zeta inferior ao atribuído à NSFSD (-20 e -23,8, respectivamente), possuindo menor estabilidade. Estes resultados fazem referência ao conteúdo de APTES acoplado nos materiais funcionalizados. Sabe-se que a NS apresenta carga superficial negativa devido à presença de grupos silanóis (OH^-) em sua superfície, com a funcionalização são construídas ligações covalentes entre as moléculas do APTES e a superfície hidroxilada, neutralizando os grupos OH^- na superfície. Com isso, a carga superficial tende a aumentar seu valor positivo quanto maior for o conteúdo do agente funcionalizante presente na NS (De Paula, 2023; Martins, 2022; Gu *et al*., 2017).

4.1.4. Análise Termogravimétrica

O TGA, por sua vez, permitiu avaliar a funcionalização das amostras a partir da variação da perda de massa do material em função do aumento da temperatura em uma taxa programada, comparando-as com a NS referência (Vasconcellos, 2020; Martins, 2022).

A Figura 46 apresenta as curvas termogravimétricas das amostras de NS para uma faixa de 20°C a 1000°C.

Figura 46 - Resultado do ensaio de TG das amostras de NS's



A análise de perda de massa por variação da temperatura pode ser dividida em 3 faixas de temperaturas diferentes, como apontado na literatura (Martins, 2022). A perda de massa na primeira faixa (20°C a 200°C) está relacionada a evaporação da água contida na amostra, seja livre adsorvida na superfície do material ou presente nos grupos silanóis residuais que a compõe. A amostra produzida sem a adição de solvente (NSF) teve maior perda de massa, devido a maior presença de moléculas de água livre na amostra. Sabe-se que o processo de funcionalização com aminossilano permite uma maior absorção de líquido (Martins, 2022). Porém, acredita-se que a maior perda de materiais voláteis na NSF, entre 20°C a 200°C, está relacionada a execução do processo de secagem, que pode ter sido menos eficiente que das demais nanossílicas. Outra justificativa para tal situação é a quantidade de água deionizada utilizada no processo final de funcionalização, na etapa posterior a separação das fases, que pode ter sido maior na produção da NSF.

A faixa entre 200°C e 300°C corresponde à condensação dos grupos silanol em siloxanos. Já a perda de massa entre 300°C e 800°C corresponde a decomposição dos grupos aminas, resultando na separação do agente de acoplamento da superfície da NS, podendo ser um parâmetro utilizado para verificar a taxa de enxerto do APTES. Nesta faixa de temperatura, todas as curvas da nanossílica funcionalizada indicaram que a perda de peso total destas amostras foi superior à da matriz de NS.

A Tabela 19 apresenta os valores da perda de massa entre 300°C e 800°C. A perda de massa nessa faixa corresponde à decomposição dos grupos aminas, resultando na separação do agente de acoplamento da superfície da NS funcionalizada (Gu, 2018; Fraga, 2023).

Tabela 18 - Resultados do ATG das amostras (%)

	ATG (300°C A 800°C)
NS	1,8
NSF	5,1
NSFSD	4,9

A perda de massa na NSF e NSFSD foi 183% e 172% superior à da NS pura, respectivamente. Este resultado mostra que os processos de funcionalização foram eficientes, corroborando com os resultados do DLS e Potencial Zeta. Além disso, a NSF obteve valor de perda cerca de 4% superior a NSFSD, podendo ser indicador da maior presença do agente de acoplamento na funcionalização tradicional. Este comportamento tem relação com o meio reacional utilizado, visto que a presença do solvente aumenta a diluição

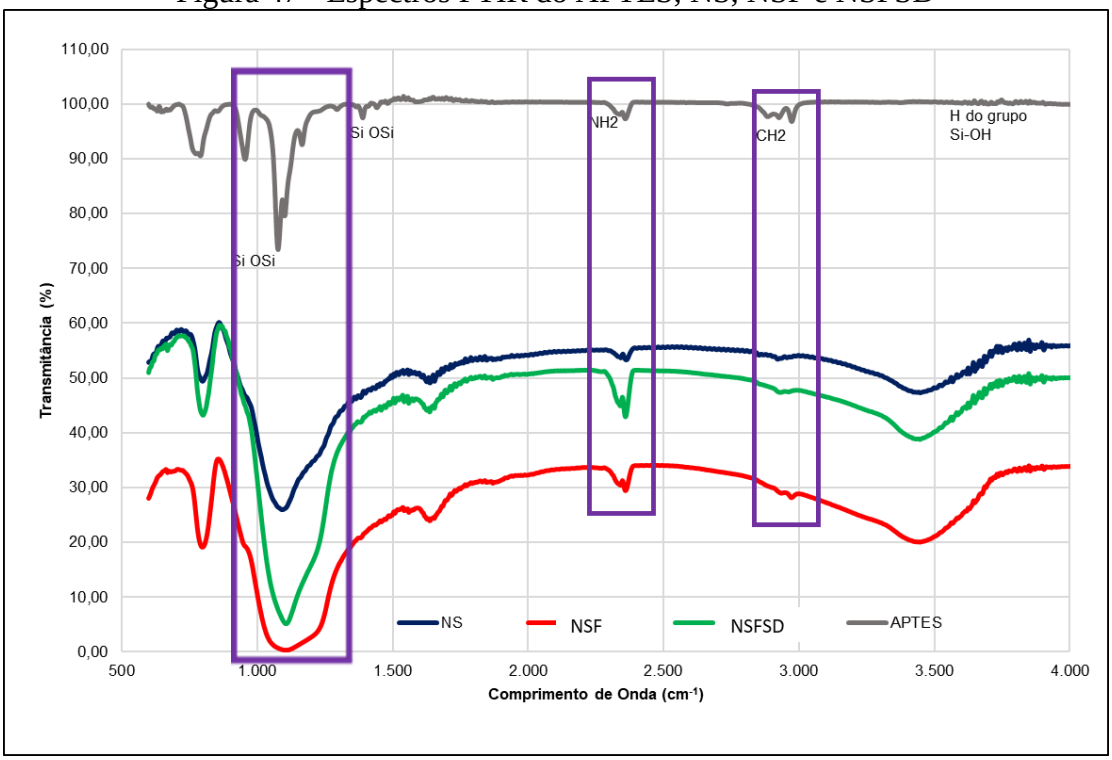
deste meio e pode propiciar a adsorção do aminosilano na superfície da NS. Tais resultados corroboram com as análises anteriores, que mostram maior taxa de enxerto na NSF.

Serafim (2024) estudou a funcionalização com o mesmo reagente utilizado nesta pesquisa (APTES). Nos seus resultados ATG, observou que a NS perdeu 2,04% de sua massa na faixa de temperatura em análise, enquanto a nanossilica funcionalizada com 2ml de APTES apresentou perda de 4,36% da sua massa, valor 113% superior a NS pura. Gu *et al* (2027) e Martins (2022) observaram situação similar em suas análises, com aumento maior que 100% da perda de massa da NS após a funcionalização, atribuindo esta diferença ao processo de adsorção do APTES na superfície do material.

4.1.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 47 apresenta os espectros FTIR das amostras de NS's e do APTES isolado na faixa de varredura de 500 a 4000 cm^{-1}.

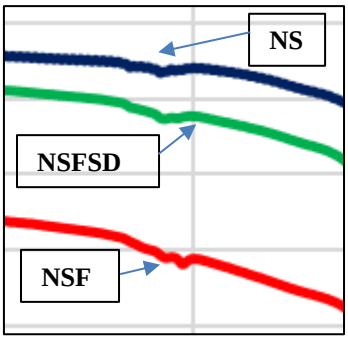
Figura 47 - Espectros FTIR do APTES, NS, NSF e NSFSD



O FTIR possibilita a identificação das bandas relacionadas a inserção do APTES na superfície da nanossílica funcionalizada, relacionando uma menor transmitância a maior presença do material na funcionalização. Percebe-se o surgimento de bandas na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} na NSF e NSFSD, conforme a Figura 48. Estas bandas podem indicar que

ocorreu a funcionalização da NS, visto que são características do APTES e não aparecem no espectro da NS. Pesquisas afirmam que essas bandas são associadas ao estiramento C–H do APTES (Martins, 2022; Fraga, 2023), sugerindo a presença do aminosilano na superfície das NSF.

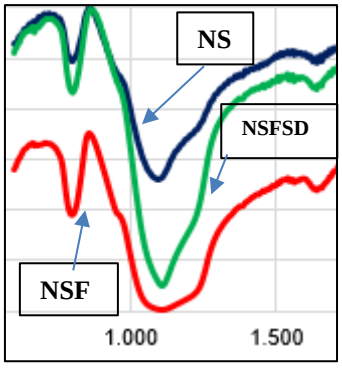
Figura 48 – Recorte da banda na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} de FTIR.



A NSF e NSFSD apresentaram o mesmo padrão de espectrômetro FTIR. É possível observar duas outras faixas que podem ser pontos de observação da presença de grupos aminas: entre 1000 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} e 2300 cm^{-1} a 2500 cm^{-1}. A banda na região de comprimento de onda de 1000 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} (Figura 49) é referente a à vibração de estiramento do Si-O-Si, relacionado a formação de ligações entre a superfície da NS e o APTES.

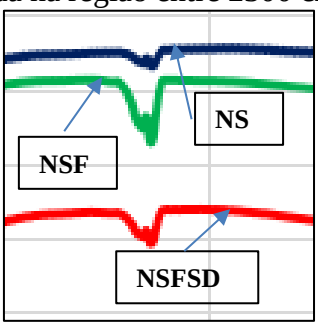
De acordo com os resultados obtidos por Feng et al. (2020) e De Paula (2023), essas bandas devem ser mais pronunciadas quanto maior a taxa de enxerto do APTES no processo. É evidente o aprofundamento e alargamento da área sob estes picos das NSF's quando comparadas a NS pura, indicando um aumento na concentração do sistema de ligação Si–O–Si pós funcionalização. A intensidade do espectro neste comprimento de onda pode indicar que o grau de polimerização do tetraedro Si-O da NSF teve aumento, condição que confirma que maior teor de APTES está conectado a superfície.

Figura 49 – Recorte da banda na região entre 1000 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} de FTIR.



Já a banda na região de 2300 cm^{-1} até 2500 cm^{-1} (Figura 50) é referente a movimentação do N-H. De acordo com a literatura, o APTES forma uma ligação covalente com as partículas de sílica através do grupo OH e sua superfície torna-se terminada em NH (Khosroshahi, 2018), intensificando o pico característico do APTES nesta faixa de onda.

Figura 50 – Recorte da banda na região entre 2300 cm-1 até 2500 cm-1 de FTIR



4.1.6. Síntese da caracterização da NSFSD

A utilização de técnicas de caracterização das nanossílicas permitiu averiguar a eficiência de ambos os processos de funcionalização desenvolvidos. De forma geral, sabe-se que a funcionalização permitiu a acoplagem de APTES na superfície da NS, resultando em maiores partículas que variam de tamanho, de acordo com o grau de funcionalização obtido durante os processos.

A caracterização química e física inicial permitiu obter características básicas das soluções obtidas, como cor, teor de sólidos e pH. Percebe-se que a NS pura possui coloração transparente e teor de sólidos maior que as demais soluções (32,5%). Com a aplicação da funcionalização, a coloração muda para um aspecto esbranquiçado devido a adição do APTES. Além disso, o processo auxilia na dispersão das partículas em suspensão aquosa, diminuindo o teor de sólidos tanto no processo tradicional (15,3%) quanto no processo de funcionalização alternativo (14,5%). Todas as NS's apresentaram pH próximos, com um leve aumento na NSF e NSFSD.

Com a aplicação do DRX, percebeu-se que as nanossílicas funcionalizadas apresentaram halo amorfo com baixa cristalinidade semelhante a NS pura, mantendo assim o grau de amorfismo do material. Porém, mesmo mantendo bandas centradas em 10° e 20°, percebe-se suavização do pico para os materiais funcionalizados, principalmente a NSF. Tal modificação se dá pela maior taxa de funcionalização deste material, modificando seus picos com maior intensidade que na NSFSD.

A eficiência da funcionalização também foi comprovada com outras técnicas. O DLS mostrou o aumento do tamanho das partículas após os processos funcionalizantes. A NSF e NSFSD apresentaram diâmetros 9% e 41% superiores a NS, respectivamente. Porém, quando se compara o efeito entre ambos os processos, percebe-se acréscimo de 30% no raio hidrodinâmico da NSF em comparação com a NSFSD. Além disso, 42,1% das partículas da NSFSD pertencem aos picos 2 e 3, de maior aglomeração, valor 118% maior que da NSF. Este comportamento indica que o processo de funcionalização tradicional alcançou maior êxito na inserção de APTES na superfície da NS. Já o potencial Zeta corroborou com as conclusões obtidas no DLS, visto que a NSF obteve incremento positivo deste potencial 19% que o da NSFSD, confirmando maior adição do APTES na sua superfície, que fornece carga positiva ao material.

A análise termogravimétrica indicou a presença de conteúdo de APTES na NSF e NFSD, visto que a perda de massa nas amostras funcionalizadas foi superior à da NS pura. Por sua vez, a NSF, desenvolvida pelo processo tradicional, apresentou perda 4% maior que a NSFSD, na faixa de temperatura de 300°C a 800°C. Tal resultado indica maior presença do agente de acoplamento na NSF, corroborando com os resultados obtidos no DLS e Potencial Zeta.

Por fim, a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) propiciou uma análise qualitativa dos resultados. Observou-se o surgimento de duas bandas na região entre 2800 e 3000 cm-1 tanto da NSF quanto da NSFSD, que indicam o sucesso da funcionalização da NS, visto que são característicos do APTES e não aparecem no espectro da NS pura. Os picos são mais preponderantes na nanosílica funcionalizada pelo processo tradicional.

Estes resultados mostram que o processo de funcionalização tradicional foi mais eficiente, visto que apresentou maior incremento nos parâmetros característicos da NS, como raio hidrodinâmico e perda de massa. Sendo assim, é notório que o processo tradicional possibilitou maior acoplagem de APTES, indicando que a presença do diclorometano no meio reacional pode facilitar a acoplagem do APTES na superfície da NS.

4.2. Caracterização das pastas e argamassas

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios empregados para a caracterização das pastas e argamassas desenvolvidas nesta pesquisa, dividindo a análise em relação à caracterização dos materiais no estado fresco e endurecido. Os ensaios de índice de consistência, calorimetria por condução isotérmica, Resistência à compressão, ATG, FTIR e porosímetria por intrusão de mercúrio foram utilizados para avaliar a eficiência das NS produzidas nas propriedades dos materiais citados.

4.2.1. Índice de consistência

A Tabela 20 mostra os espalhamentos e os valores dos teores de aditivos determinados para utilização em cada uma das pastas através da aplicação do método *mini slump*, que considera como espalhamento adequado valores medidos na faixa entre 110±10 mm.

Tabela 19 - Resultado do Espalhamento das pastas

TRAÇO	ESPALHAMENTO (mm)	TEOR DE ADITIVO (%)
P-REF	119,28	0,60
P-NS	112,79	1,00
P-NSF	113,70	0,90
P-NSFSD	111,48	0,90

A partir da Tabela 20 é possível perceber o aumento do teor de aditivo devido a adição de NS ou NSF's na mistura para manter a mesma faixa de espalhamento pré-determinada. Este resultado é esperado e condizente com demais resultados encontrados na literatura. De acordo com a literatura pesquisada, a quantidade de água e aditivo que deve ser adicionado a mistura está muito relacionada a superfície especifica dos materiais (Da Silva *et al*., 2018; Fraga; Martins; Rêgo, 2021; Kong, Deyu *et al*., 2013; Liu, Xin *et al*., 2020). A NS é composta por partículas com pequenos tamanhos e sua inclusão fornece uma elevada área de superfície à mistura, reduzindo a quantidade de água lubrificante na mistura e demandando maior volume para molhar a superfície das partículas com NS (Berra *et al*., 2012; Vasconcellos *et al*., 2023; De Paula, 2023; Fraga, 2023).

Percebe-se também uma redução no valor de aditivo necessário nas pastas com adição de NSF quando comparadas a P-NS. É notório que a NS pura induziu a um maior consumo de aditivo entre todas as pastas, enquanto a funcionalização permitiu uma leve redução no

consumo do material. De acordo com Vasconcellos *et al*. (2023) e De Paula (2023), a funcionalização permite uma redução da área superficial da NS, a partir do aumento das partículas com a acoplagem do material funcionalizante na superfície. Logo, reduzindo a intensidade de adsorção de água característica da NS.

Outra característica que pode justificar este efeito é a afinidade química que o grupo amina possui com o aditivo à base de policarboxilato. Esta condição somada a melhor repulsão eletrostática e estérica causado pelo efeito dos grupos aminas nas partículas, melhorando a dispersão destas devido a sua polaridade, justifica a redução do teor de aditivo necessário nas pastas com NSF's (Silvestro *et al*., 2021, 2022; Fraga *et al*., 2021; Vasconcellos, 2021; Martins, 2022; De Paula, 2023; Da Silva Andrade *et al*., 2018; Fraga, 2023).

Em relação aos diferentes processos de funcionalização, percebe-se similaridade em relação a quantidade de aditivo utilizada, sem qualquer diferença entre eles. Essa condição se justifica pela diferença da quantidade de APTES presente no final de cada um dos processos, que não é grande o suficiente para acarretar uma diferença significativa na fluidez dos materiais.

Além das pastas, o ensaio e índice de consistência também foi realizado nas argamassas. Nesta pesquisa, a análise e avaliação da consistência nas argamassas foi realizada com a finalidade de melhorar a compreensão dos resultados de resistência obtidos. Para estes materiais, optou-se por utilizar os mesmos teores de aditivos definidos para as pastas. Desta forma, para as argamassas, fixou-se o teor de aditivos/cimento em vez do espalhamento na mesa de consistência. Os resultados do espalhamento estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 20 - Resultado do Espalhamento das argamassas

TRAÇO	ESPALHAMENTO (mm)	TEOR DE ADITIVO (%)
P-REF	190,90	0,60
P-NS	164,17	1,00
P-NSF	184,67	0,90
P-NSFSD	205,00	0,90

É perceptível a redução do escoamento da argamassa com a adição da NS e NSF com o aumento da coesão do material devido a elevada área superficial fornecida pelas adições. A argamassa com NS foi que apresentou o menor espalhamento, mesmo com uma maior

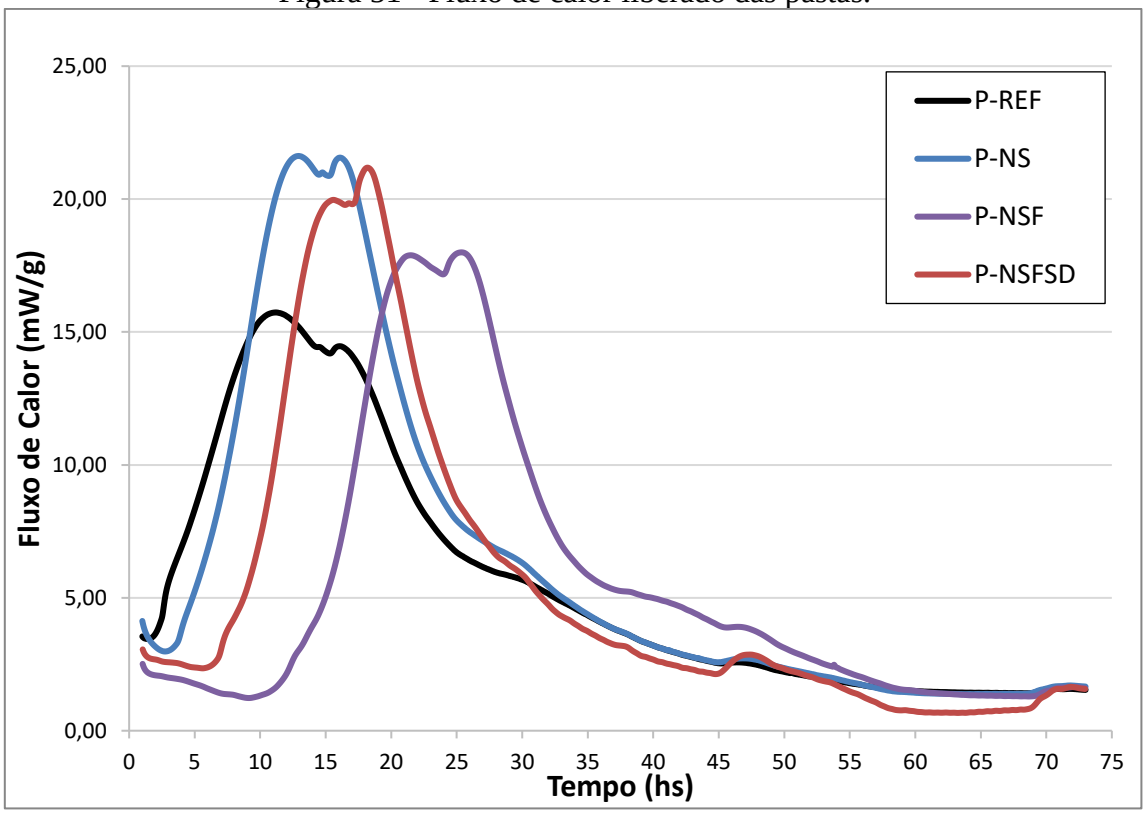
quantidade de aditivo na mistura Apenas a A-NSFSD não está de acordo com as demais, com variação de 20,33 mm em relação a A-NSF.

De acordo com Gu *et al*. (2016), a fluidez superior da A-NSF e A-NSFSD quando comparada a A-NS pode ter relação com o ciclo de funcionalização e desfuncionalização dentro da matriz cimentícia. De acordo com esse autor, as NSF's dentro da mistura cimentícia tendem ocupar os espaços entre grãos. Dentro do grão e com a alteração do pH para básico as cadeias funcionalizadas na NS começam a se desprender na superfície da NS, causando efeitos diretos na consistência do material.

4.2.2. Cinética de hidratação

A curva produzida a partir dos resultados do ensaio de calorimetria isotérmicas das pastas é apresentada na Figura 51, permitindo a avaliação do efeito dos diferentes processos de funcionalização na cinética de hidratação do cimento. Percebe-se que a adição de NS e NSF não promoveu a adição de novos picos, mas trouxe mudanças significativas na intensidade e tempo do processo.

Figura 51 - Fluxo de calor liberado das pastas.



Alguns picos característicos da cinética da hidratação do cimento Portland podem ser observados na Figura 51. Utilizando-se a P-REF para análise, percebe-se que o tempo de 1hs é referente ao início da hidratação. O pico marcado às 12hs pode representar a formação de C–S–H devido à hidratação de C_3S, enquanto o pico às 16hs pode denotar a formação renovada de etringita. Estes dois últimos picos são mais preponderantes para as pastas com adição de NS e NSFSD, sendo mais tardio e menos intenso para a pasta com NS funcionalizada na presença de diclorometano. Sendo assim, percebe-se que a funcionalização pode interferir nas reações de hidratação (Rupasinghe *et al*., 2017). Ambos os processos funcionalizantes apresentaram atraso nas reações e menor liberação de calor acumulado que a P-NS e P-REF, aumentando o tempo necessário para se atingir o valor de calor máximo.

A NS proporcionou maior intensidade do fluxo de calor para a pasta (aproximadamente 22 mW/g), enquanto a pasta referência apresentou a menor intensidade de fluxo de calor entre todas as amostras (aproximadamente 16 mW/g). O aumento na taxa de liberação de calor está relacionado a aceleração da hidratação do cimento causada pela incorporação as pequenas partículas de NS e consequente aumento da área superficial disponível na amostra, que facilita a absorção de íons de cálcio, aumentando a taxa de dissolução do clínquer. Com o enxerto de grupos amina na NS pela funcionalização, cria-se uma camada de íons nas partículas que são liberados em solução e se adsorvem aos sítios de nucleação, dificultando a formação progressiva de hidratos (Singh *et al*., 2016). Este efeito é exemplificado pelo comportamento das pastas P-NSF, que apresentou intensidade de fluxo de calor próxima de 18 mW/g, inferior aos 21 mW/g obtidos pela P-NSFSD.

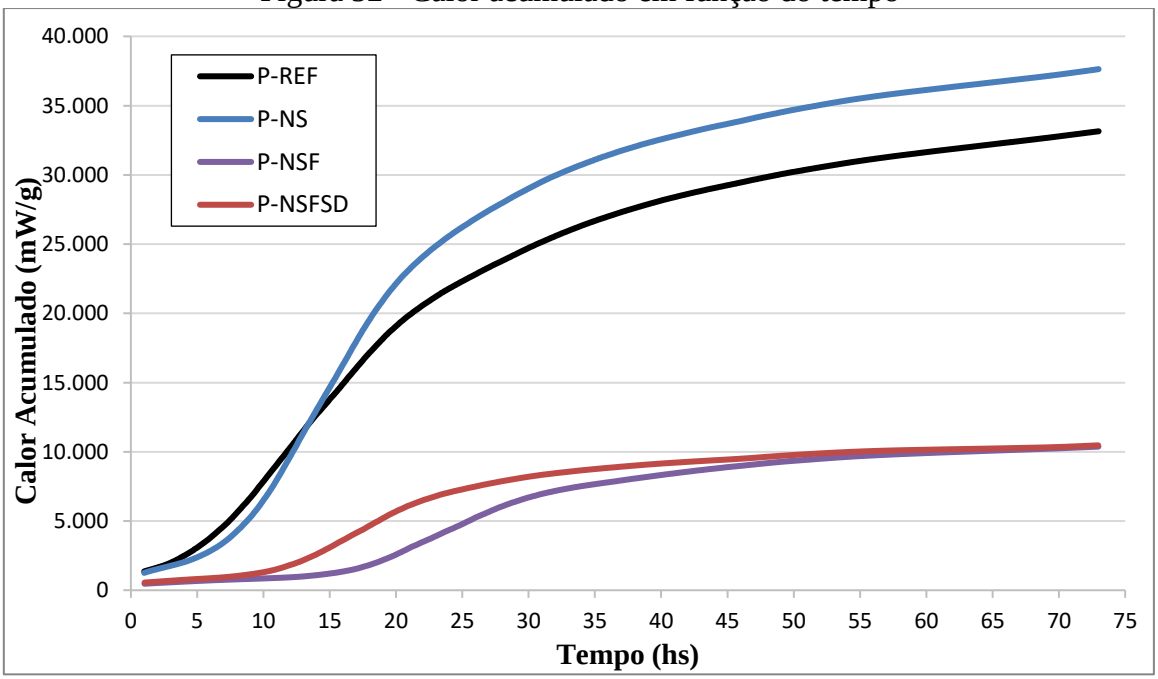
O processo tradicional de funcionalização também teve maior aumento no período de dormência, representado pelo prolongamento inicial da curva de hidratação na Figura 51. A amostra P-NSF, com maior atraso, iniciou a liberação de calor com 12 hs. Este tempo é superior em cerca 10 hrs em relação a P-REF, 8 hs para a P-NS e de 5 hs em relação a P-NSFSD. Sendo este um indicativo de que a NSF funcionalizou em uma maior taxa que a NSFSD, que teve comportamento mais próximo da NS quando aplicada na matriz cimentícia.

Collodetti *et al*. (2014), realizou a funcionalização da NS com (2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano e o (3-glicidoxipropil)-trimetoxissilano, aplicando tais

materiais em pastas de cimento com teores de até 0,5% de substituição do CP. Neste estudo, ela observou redução do fluxo de calor com o aumento da taxa de funcionalização da NSF, com retardo máximo do pico de calor superior a 24 horas. Martins (2022) e De Paula (2023) observaram atraso de 10 hs para a amostra funcionalizada com 4 ml de APTES em relação a P-REF, corroborando com os resultados desta pesquisa. Para funcionalização com teor de 6ml e 8ml, Martins (2022) observou que o atraso foi superior a 30hs, confirmando que quanto maior o teor de APTES, maior será o retardo no período de indução das pastas.

Nota-se, pela Figura 52, que o calor de hidratação acumulado às 72 horas foi superior na P-NS. Como discutido anteriormente, a NS permitiu a ocorrência de reações mais intensas e maior liberação de calor. Este resultado é coerente com a literatura que afirma que maior parte dos hidratos em materiais contendo NS ocorrem até os 3 primeiros dias de idade (Cheung *et al*., 2011; Collodetti; *et al*., 2014; Vasconcellos *et al*., 2020, Feng *et al*., 2020, Martins, 2022). Ambos os processos funcionalizantes apresentaram atraso nas reações e menor liberação de calor acumulado que a P-NS e P-REF.

Figura 52 - Calor acumulado em função do tempo



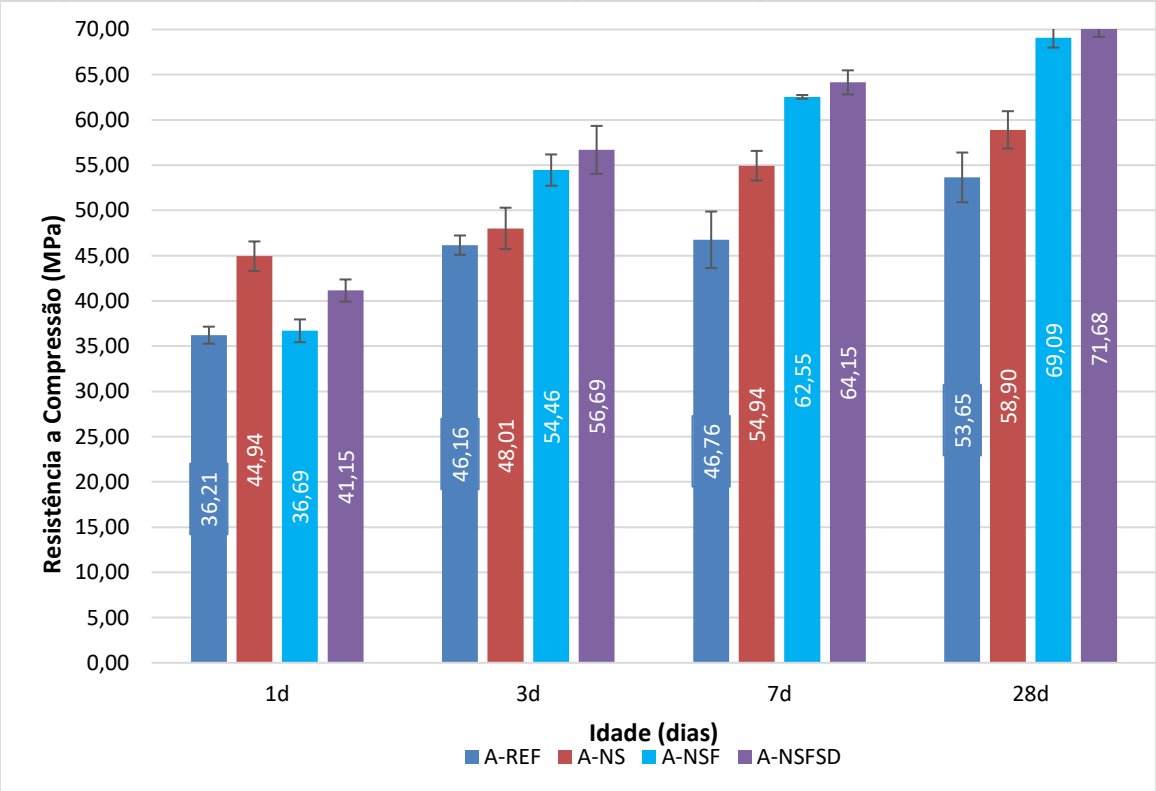
Estes resultados são esperados, visto que a utilização desses materiais se caracteriza por proporcionar retardo inicial na hidratação, em contrapartida as reações são mais intensas e completas ao longo tempo, melhorando o grau de hidratação dos materiais. Observa-se na pasta P-NSF, com NS funcionalizada pelo método tradicional, maior extensão do período de

dormência, marcado pelo maior retardo inicial e consequentemente menor consumo de aglomerante neste intervalo.

4.2.3. Resistência à compressão das Argamassas

Os resultados obtidos para a resistência a compressão de todas as argamassas analisadas nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias podem ser observados na Figura 53. Nota-se o aumento sistemático dos valores de resistências das argamassas com NS e NSF em relação à referência, desde as idades iniciais de medição. A argamassa A-NS foi a que apresentou maior resistência ao 1 dia de hidratação (44,15 MPa), valor 25% maior do que a A-REF. Este resultado é esperado e já relatado pela literatura (Andrade *et al*., 2019; Fraga *et al*., 2020; Vasconcellos, 2021; Martins, 2022, De Paula, 2023),

Figura 53 - Resultado da resistência à compressão das argamassas aos 1, 3, 7 e 28 dias.



Andrade *et al*. (2019) atribui este comportamento à elevada área superficial da NS, funcionando como pontos de nucleação que aumentam a taxa de reação e a quantidade de produtos de hidratação formados nesta idade, como observado nos resultados da calorimetria. De acordo com Gu *et al* (2017), a NS produz aumento significativo na taxa de desenvolvimento da resistência das argamassas, atingindo uma constância nos valores de

resistência a partir dos 14 dias de hidratação e sendo ligeiramente superior à referência aos 28 dias.

De fato, a A-NS obteve valor similar a A-REF na idade mais avançada. De Paula (2023) justifica, em sua pesquisa, que tal decréscimo na taxa de crescimento de resistência da A-NS vincula-se a tendência da NS se agregar ao longo do tempo na presença de íons como $Ca^{2+,}$ Na^{+} e K^{+}, presentes nas soluções dos poros. Tais íons são responsáveis pela aglomeração das partículas de NS, impedindo sua adequada dispersão.

Para todas as idades analisadas, as amostras com NS, NSF e NSFSD apresentaram resistência à compressão superior à referência, 2% e 14% respectivamente. Porém, ambas as amostras obtiveram resistência inferior a A-NS na idade mais inicial. Fraga (2023) avaliou a funcionalização da NS com ARR, verificando que argamassas com NSF apresentaram menor resistência inicial idades precoces, comportamento similar aos exemplares desta pesquisa. Gu *et al* (2017) atribui ao efeito de blindagem fornecido pelo APTES ao cobrir as partículas de NS, tornando seus núcleos menos acessíveis e indisponíveis para servir como locais de nucleação.

Nota-se, ainda, que a A-NSFSD obteve resistência 12% superior a A-NSF ao 1 de hidratação. Martins (2022) avaliou a resistência de argamassas com NSF a partir de variados teores de APTES, concluindo que o tratamento da superfície da NS com grupos aminas origina um efeito de envenenamento dos sítios de nucleação ao liberar íons que impedem o crescimento de hidratos neste local, mitigando o efeito acelerador característico da NS. Além disso, De Paula (2023) verificou em suas pesquisas que, quanto maior o teor de APTES presente nas argamassas, menor é a resistência nas idades iniciais. Logo, tal efeito de retardamento das reações é intensificado pelo maior teor de agente acoplante presente na NS. De fato, verificou-se na caracterização das nanossílicas maior teor de APTES presente na NSF, corroborando com os valores de resistência apresentados.

Nesta pesquisa, percebeu-se que o benefício da funcionalização é maior ao avançar da hidratação. A partir dos 3 dias, observa-se que a A-NSFSD apresenta, não só o maior ganho em relação a REF, como também o maior valor de resistência observado entre todos os exemplares (23% e 56,69 MPa), seguida da A-NSF (18% e 54,46 MPa). Tal situação se mantém ao 7 dia, com a A-NSFSD e A-NSF apresentando valores similares. Aos 28 dias, ambas as argamassas com NSF possuem resistência maior que a A-REF, com ganhos

superiores a 17%, enquanto a A-NS apresentou valor similar a referência. Nesta idade, a A-NSFSD obteve valor 4% maior que a A-NSF. Tais comportamentos não se justificam por conceitos já supracitados, relacionados a maior presença de APTES na NSF, que tende a retardar a hidratação e melhorar sua resistência em idades mais avançadas.

Martins (2022) investigou microconcretos com adição de NS funcionalizada em diversos teores de APTES. Nestes estudos, verificou-se que o benefício às propriedades mecânicas dos microconcretos ocorreu até o teor de 4ml de agente funcionalizante. Teores superiores a isso retardaram a hidratação de forma a trazer prejuízos às medidas de resistência a compressão. Microconcretos com NS funcionalizada com 6ml de APTES (NSFA6) apresentaram queda de 20% na resistência quando comparadas a microconcretos com NS funcionalizada com 4ml (NSFA4). Indicando que o teor exagerado de APTES no meio cimentício pode prejudicar tal propriedade.

Ainda assim, o estudo realizado por Martins (2022) não é a melhor justificativa para o comportamento encontrado nesta pesquisa. Tanto a NSF quanto a NSFSD foram funcionalizadas para o mesmo teor de APTES (4ml) e a diferença de conteúdo de agente funcionalizante presentes nessas amostras, obtida pelo ensaio ATG, é consideravelmente menor que a encontrada entre os exemplares estudados por Martins, não sendo suficiente para causar tais efeitos. Enquanto nesta pesquisa a NSF apresentou perda de massa 4% maior que a NSFSD, a perda da NSFA6 foi 26% superior a NSFA4 quando estudada por Martins.

A fim de verificar se os resultados encontrados foram significativos, foi realizada a análise de variância aos 1, 3, 7 e 28 dias, principal idade de avaliação, conforme mostrado na Tabela 22. O p-valor obtido através da análise de variância para todas as análises realizadas foi menor que o nível de significância 0,05.

Tabela 21 - Análise de variância dos resultados de resistência das argamassas

DIA	***SQ***	***MQ***	***F***	***P-VALOR***	***RESULTADO***
1 dia	168,5929	56,1976	33,8859	0,0000676	**Significativo**
3 dias	176,0507	58,6835	14,3104	0,0014005	**Significativo**
7 dias	389,0558	129,6852	36,3725	0,0000520	**Significativo**
28 dias	697,8316	232,6105	66,5308	0,0000051	**Significativo**

Onde:

SQ = Soma dos quadrados;

MQ = Média dos quadrados;

F= Parâmetro de Fisher para o teste de significância;

p-valor= probabilidade de significância.

Para saber quais argamassas resultaram em maior ou menor desempenho mecânico, foi realizado o teste de Duncan, cujos resultados são apresentados nas próximas tabelas. Tal análise consistiu em organizar os exemplares analisados em grupos nos quais haja proximidade estatística dos valores de suas resistências, sendo que o "*X*" representa o pertencimento da pasta a determinado grupo.

Na Tabela 23, referente ao teste de Duncan para o 1 dia de hidratação, observa-se a formação de 2 grupos distintos. O grupo 01 é composto pelas A-REF e A-NSF, corroborando com os resultados obtidos a partir da calorimetria por condução isotérmica, no qual foi possível concluir que, quando comparada a NS e NSFSD, a inclusão de NSF atrasa a liberação de calor, acarretando em menor valor de resistência nessa idade. O grupo 02 é formado pela P-NS e A-REF, com valores no mínimo 14% maiores que o primeiro grupo. Percebe-se que a NSFSD proporcionou resultado mais próximo a NS que a NSF.

Tabela 22 - Análise de Duncan da resistência das argamassas ao 1 dia de hidratação

Dia	ARGAMASSA	RESIST. MÉDIA À COMPRESSÃO	DESVIO PADRÃO	GRUPO 01	GRUPO 02
1 dia	A-REF	36,21	0,94	X	
	A-NS	45,15	1,63		X
	A-NSF	36,69	1,26	X	
	A-NSFSD	41,15	1,22		X

A partir do 3 dia, a A-NSF obtém um ganho de resistência significativa, devido a intensa reação pozolânica que ocorrem após o retardo inicial, se aproximando da A-NSFSD. Já a A-NS teve uma diminuição no seu ganho de resistência, obtendo valores próximos a A-REF. Tais dados podem ser observados na Tabela 24.

Tabela 23 - Análise de Duncan da resistência das argamassas aos 3 dias de hidratação

Dia	ARGAMASSA	RESIST. MÉDIA À COMPRESSÃO	DESVIO PADRÃO	GRUPO 01	GRUPO 02
3 dias	A-REF	46,16	1,07	X	
	A-NS	48,26	2,29	X	
	A-NSF	54,46	1,73		X
	A-NSFSD	56,69	2,65		X

Já aos 7 dias, como observado na Tabela 25, ocorre a formação de 3 grupos de resistências com comportamentos distintos: (1) a argamassa A-REF tende a estabilizar o valor da

resistência e possui a menor grandeza entre as amostras analisadas, (2) a A-NS volta a ganhar resistência com intensidade superior a A-REF, mas ainda distante das argamassas (3) A-NSF e A-NSFSD, que possuem os maiores valores observados.

Tabela 245 - Análise de Duncan da resistência das argamassas aos 7 dias de hidratação

Dia	ARGAMASSA	RESIST. MÉDIA À COMPRESSÃO	DESVIO PADRÃO	GRUPO 01	GRUPO 02	GRUPO 03
7 dias	A-REF	46,96	3,12	X		
	A-NS	54,94	1,64		X	
	A-NSF	62,55	0,21			X
	A-NSFSD	64,15	1,33			X

Por fim, aos 28 dias de hidratação formam-se 2 grupos com resistências bastante características. O grupo 1 (A-REF e A-NS) de menor resistência e o grupo 2 (A-NSF e A-NSFSD) de maior resistência. É possível perceber que, apesar de possuir valor 4% maior, a argamassa A-NSFSD apresentou resistência estatisticamente similar a A-NSF e com tendência de aumento em relação tanto à amostra A-REF quanto a A-NS, conforme mostrado na Tabela 26.

Tabela 256 - Análise de Duncan da resistência das argamassas ao 28 dia de hidratação

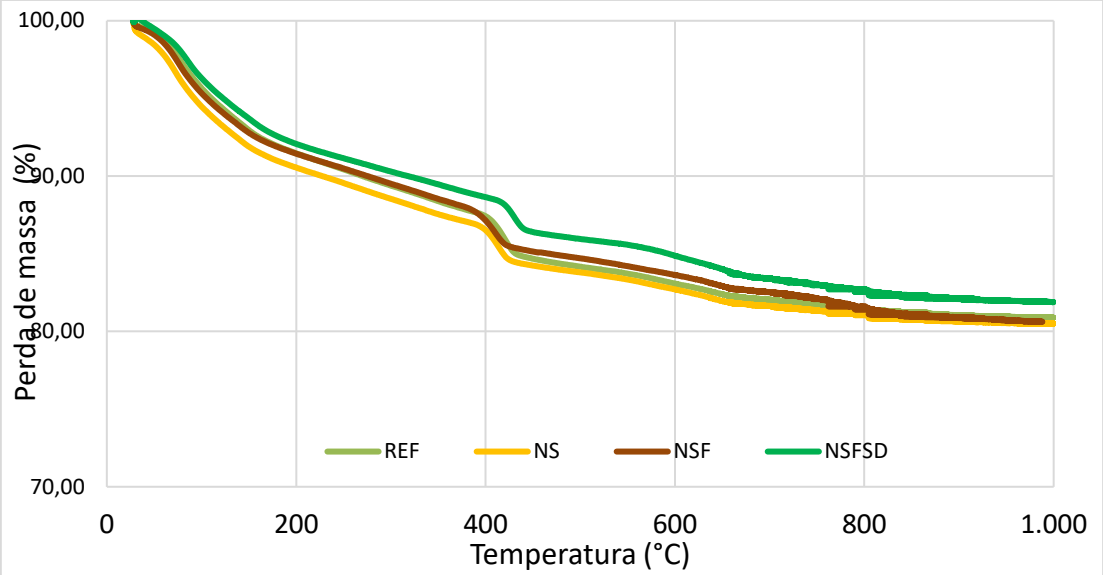
Dia	ARGAMASSA	RESIST. MÉDIA À COMPRESSÃO	DESVIO PADRÃO	GRUPO 01	GRUPO 02
28 dias	A-REF	58,65	2,75	X	
	A-NS	59,30	2,06	X	
	A-NSF	69,09	0,09		X
	A-NSFSD	71,68	2,5		X

4.2.4. Análise Termogravimétrica

A técnica de análise termogravimétrica permitiu avaliar os materiais em relação a perda de massa aos 1, 3, 7 e 28 dias. Inicialmente, a Figura 54 apresenta as curvas termogravimétricas das pastas ao 1 dia de hidratação. A partir dela, é possível perceber que as curvas termogravimétricas ao 1 dia de hidratação apresentaram os formatos similares, indicando que as reações ocorridas propiciaram a formação dos mesmos tipos de hidratos, comportamento esperado e de acordo com a literatura (Fraga, 2023; De Paula, 2023, Pinheiro, 2023).

Todavia, a formação desses hidratos é influenciada diretamente pelo tipo de adição empregada na composição das amostras. Sendo assim, percebe-se que ocorreu diferença significativa da perda de massa das amostras em determinadas faixas de temperatura (principalmente entre 105-200°C e 400-470°C), que se relacionam com os produtos resultantes da hidratação das pastas de CP, como o C-S-H, etringita e o CH.

Figura 54 - Análise termogravimétrica das amostras com 1 dia de hidratação



A partir da figura 54 é possível perceber que as curvas termogravimétricas ao 1 dia de hidratação apresentaram os formatos similares, indicando que as reações ocorridas propiciaram a formação dos mesmos tipos de hidratos, comportamento esperado e de acordo com a literatura (Fraga, 2023; De Paula, 2023). Todavia, a formação desses hidratos é influenciada diretamente pelo tipo de adição empregada na composição das amostras. Sendo assim, percebe-se que ocorreu diferença significativa da perda de massa das amostras em determinadas faixas de temperatura (principalmente entre 105-200°C e 400-470°C), que se relacionam com os produtos resultantes da hidratação das pastas de CP, como o C-S-H, etringita e o CH.

De acordo com a literatura, a perda de massa na faixa entre 20°C e 170°C pode estar associada ao processo de evaporação da água e demais componentes voláteis (GU *et al*. (2017b); Martins *et al*. (2020); Monasterio *et al*.;(2015), Rong *et al*., 2020). O pico de perda de massa relacionado a faixa de temperatura entre 50-400°C corresponde a desidratação das fases hidratadas, como C-S-H e etringita, enquanto a perda referente a faixa 400-470°C se relaciona a desidroxilação do $Ca(OH)_2$ (Alonso-Domínguez *et al*., 2017; Vasconcellos,

2020; FRAGA, 2023; De Paula, 2023). Por fim, percebe-se o formato planar das curvas termogravimétricas após 800°C, sendo este um indicativo de que a decomposição está completa.

A tabela 27 apresenta os resultados dos teores de CH das pastas ao 1 dia de hidratação. De acordo com Vasconcellos (2020) e Fraga (2023) é possível determinar um quantitativo referentes as fases hidratadas, análise possível devido o alinhamento entre valores obtidos a partir da análise termogravimétrica e a utilização de cálculos estequiométricos. Por exemplo, multiplicando-se a perda de massa na faixa entre 400-470°C por 4,11 (relação do teor de água volatizada e a massa molar do CH com a massa molar da água) obtém-se o teor de CH de cada pasta.

Tabela 26 - Perda de massas e Indice de CH das pastas ao 1 dia de hidratação.

Conteúdo	**Pastas**			
	REF	**NS**	**NSF**	**NSFSD**
Perda de massa na faixa de temperatura de 400 - 470 ºC (CH)	2,96%	2,66%	2,35%	2,43%
Índice de CH em relação ao REF	100%	89,86%	79,50%	82,09%

Inicialmente, é perceptível que a pasta P-REF apresentou o maior teor de CH entre todas as pastas analisadas, resultado esperado e condizente com a literatura (Vasconcellos, 2020; Martins, 2022; Fraga, 2023; De Paula, 2024). A menor quantidade de CH presente nas pastas com adições é justificada pela existência das reações pozolânicas proporcionadas pelas nanossílicas adicionadas. Enquanto na P-NS ocorre a aceleração das reações causadas pelos efeitos supracitados da NS, as pastas P-NSF e PNSFSD apresentaram atraso nestas reações, conforme resultados de Calorimetria apresentados anteriormente.

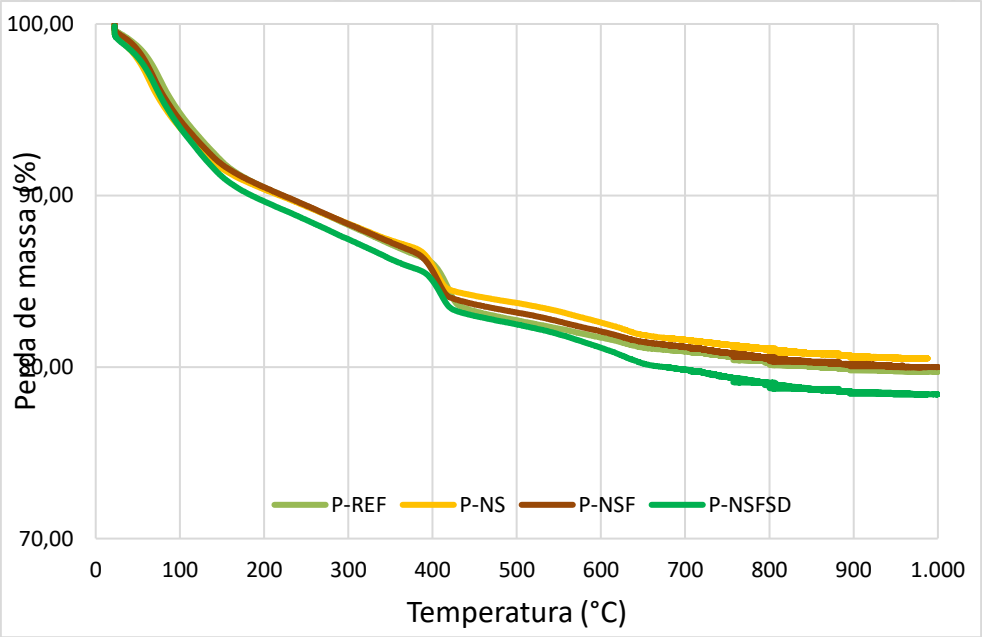
Em seus estudos, Vasconcellos (2021) investigou a adição de diversos teores de NSF em materiais cimentícios, obtendo o mesmo comportamento desta pesquisa. Em seus estudos, todas as pastas com NS ou NSF resultaram em menores teores de CH do que a pasta REF desde o 1 dia de hidratação. Tal comportamento também foi evidenciado por De Paula (2024), cujo estudos mostraram que a NS e NSF apresentaram índice de CH em relação a amostra de REF a 1 dia entre 95% e 80%.

Ademais, a pasta P-NSF (79,50%) obteve menor índice de CH que a P-NSFSD (82,09%), sendo este também o menor valor entre todas as amostras. De Paula (2023) afirma que o maior consumo de CH pode-se traduzir em maiores valores de resistência. Essa conclusão é

colaborada com outras fontes bibliográficas, que afirmam que a redução do índice de CH dos materiais cimentícios possibilitam a produção de uma matriz porosa mais refinada e densa, propiciando a formação de um cimento de maior desempenho. Os resultados apresentados pela P-NSF divergem da conclusão apresentada anteriormente, visto que esta apresentou valor de resistência menor que a P-NSFSD, mesmo com menor teor de CH. Já o fato da P-REF apresentar o maior teor de CH, corrobora com os resultados obtidos no ensaio de compressão a resistência, que mostram esse exemplar como o de menor valor de resistência mecânica.

Dando continuidade à análise dos resultados, as curvas termogravimétricas das pastas aos 3 dias de hidratação são mostradas na Figura 55.

Figura 55 - Análise termogravimétrica das amostras com 3 dias de hidratação



Conforme processo de análise ao 1 dia de hidratação, realizou-se a quantificação da perda de massa na faixa de 400-470°C aos 3 dias, para melhor compreensão do conteúdo de CH. Os valores obtidos desta análise podem ser observados na Tabela 28.

Tabela 27 - Perda de massa e Indice de CH das pastas aos 3 dias de hidratação.

Conteúdo	**Pastas**			
	REF	NS	NSF	NSFSD
Perda de massa na faixa de temperatura 400 - 470 ºC (CH)	3,02%	2,63%	2,70%	2,60%
Índice de CH em relação ao REF	100%	87,09%	89,52%	86,09%

Analisando a Tabela 28, é possível observar que aos 3 dias de hidratação ocorreu resultado similares aos do 1 dia, com a P-REF apresentando maior teor de CH que as demais pastas. Além disso, a pasta P-NS apresentou menor índice de CH que a pasta com NSF, enquanto P-NSFSD obteve o menor valor. Tal análise indica que o processo de funcionalização com diclorometano pode promover maior formação de hidróxido de cálcio devido à melhoria da hidratação dos grãos de cimento (Fraga, 2023). Esse resultado colabora com os dados de calorimetria que apontam um atraso na formação de CH e C-S-H para esta amostra.

Zhao *et al* (2017) concluiu que um dos fatores que intensificam as reações pozolânicas é a geração de pontos de nucleação, que favorece a interação iônica entre o CH e a NS. Sendo assim, tais reações são prejudicadas pela funcionalização nas idades iniciais. Porém, percebe-se que não há um comportamento padrão das pastas com nanossilica funcionalizada. Esperava-se que a P-NSF apresentasse teor de CH inferior a P-NS, enquanto esta apresenta resistência superior. De forma geral, ocorreu a diminuição do teor de CH nas pastas, situação representada pela redução da perda de CH na faixa analisada. De acordo com Rupasinghe *et al*. (2017) e De Paula (2023), essa redução pode ocorrer pelo efeito da reação pozolânica da NS.

A seguir, é possível observar as curvas termogravimétricas aos 7 dias de hidratação a partir da Figura 56 e da Tabela 29.

Figura 56 - Análise termogravimétrica das amostras com 7 dias de hidratação

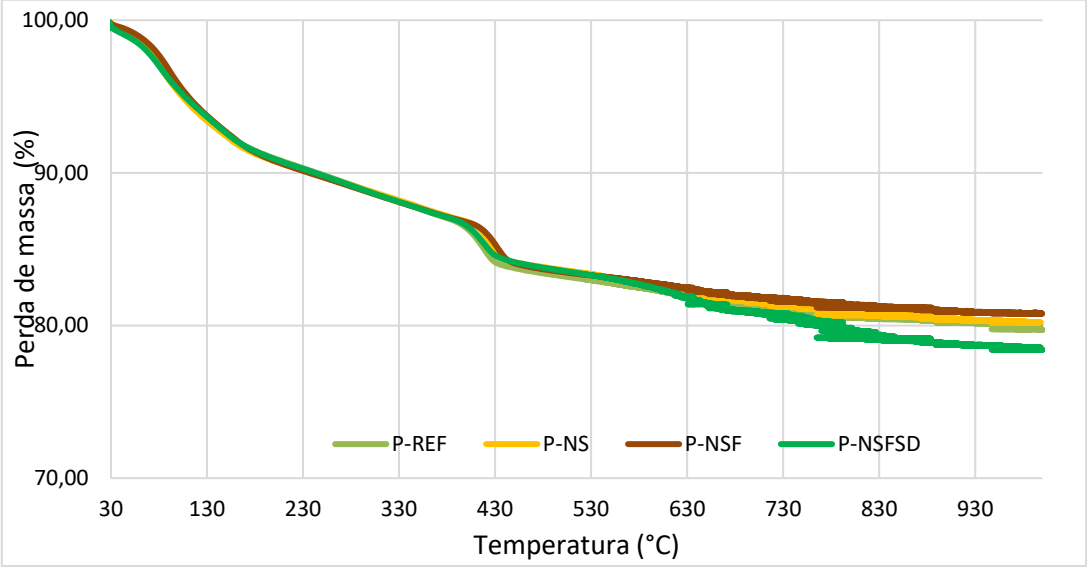


Tabela 289 - Perda de massa e Indice de CH das pastas aos 7 dias de hidratação

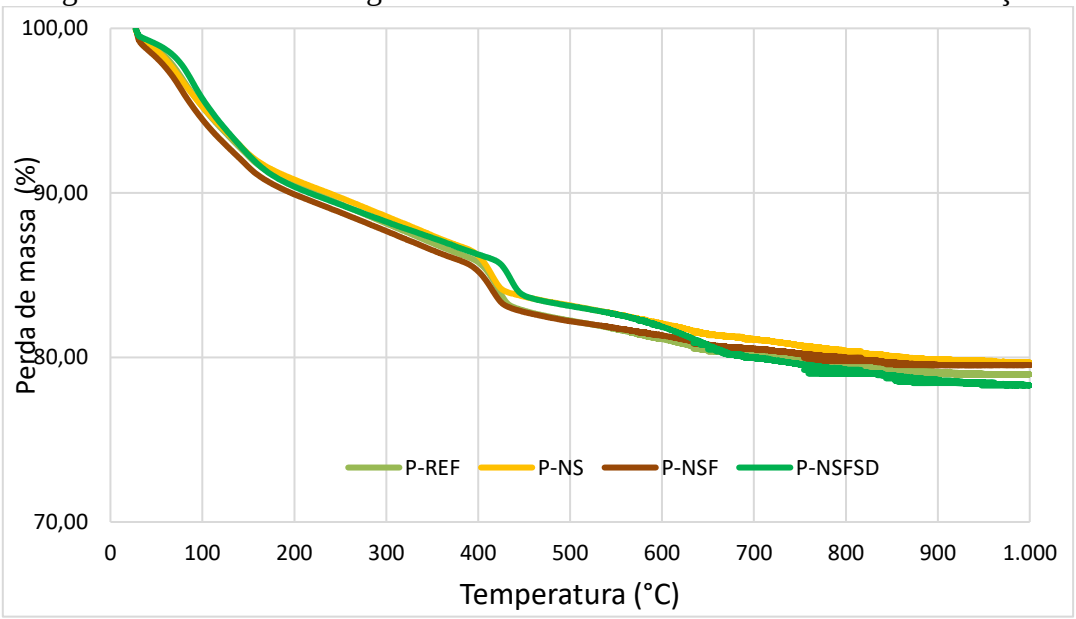
Conteúdo	Pastas			
	REF	NS	NSF	NSFSD
Perda de massa na faixa de temperatura 400 - 470 ºC (CH)	2,86%	2,82%	2,82%	2,61%
Índice de CH em relação ao REF	100%	98,60%	98,84%	91,26%

Verifica-se que, com 7 dias de hidratação, todas as pastas (P-NS, P-NSF e P-NSFSD) apresentaram índices de CH menor que a P-REF, sendo a P-NSFSD a que apresentou o menor valor. A P-NSFSD alcançou maior perda de massa que a com NS pura, diferentemente da P-NSF. No caso da P-NS, o conteúdo de CH diminui mais rapidamente entre o 1 e 3 dias de hidratação, indicando que a reação pozolânica ocorre principalmente nas idades iniciais e corroborando com os resultados de calorimetria obtidos.

Com base na Tabela 29, é possível inferir que ambos os processos de funcionalização utilizados apresentaram teor de CH menor que a referência. A redução do índice de CH nos exemplares em questão deve-se, principalmente, ao retardo da hidratação provocado por ambos processos funcionalizantes. De forma geral, os resultados indicaram que os processos de funcionalização geraram reações pozolânicas mais intensas, apesar de promover o atraso inicial destas. (Martins, 2020; Fraga, 2023; De Paula, 2023; Martins, 2020).

Por fim, desenvolveu-se a análise propostas nas idades anteriores também para os 28 dias de hidratação. As curvas termogravimétricas aos 28 dias estão representadas na Figura 57.

Figura 57 - Análise termogravimétrica das amostras com 28 dias de hidratação



Conforme tabela 30, aos 28 dias de hidratação, a pasta P-NSFSD produzida com adição de nanossílica funcionalizada pelo processo alternativo apresentou menor teor de CH em comparação a todas as amostras. Por sua vez, a P-NSF, produzida com adição de NS funcionalizada com o uso de diclorometano, apresentou menor teor de CH em comparação com a pasta P-REF e resultou em maior teor de CH em comparação com a pasta P-NS (Khan, 2022; Vasconcellos, 2020; De Paula, 2023).

Tabela 29 - Perda de massa e Indice de CH das pastas aos 28 dias de hidratação

Conteúdo	**Pastas**			
	REF	NS	NSF	NSFSD
Perda de massa na faixa de temperatura 400 - 470 ºC (CH)	3,22%	2,83%	2,91%	2,70%
Índice de CH em relação ao REF	100%	87,89%	90,38%	83,85%

Kotsay *et al.* (2020) afirma que quanto mais lenta o processo de hidratação, possivelmente menor será a quantidade de CH presente e melhor será a qualidade dos produtos hidratados formados. Em seus estudos, De Paula (2023) observou que a pasta P-NSFA4, funcionalizada com 4ml de APTES, com maior retardo no período de indução na hidratação (10h) também foi a que apresentou menor teor de CH e a maior resistência aos 28 dias, valor 30% superior a referência. Sendo assim, os resultados nesta pesquisa não corroboram com as informações apontadas na literatura. A P-NSF apresentou maio retardo e lentidão na liberação de calor durante a hidratação, porém alcançou valor de resistência menor que a NSFSD. Percebe-se que o processo funcionalizante alternativo contribui para promover a melhora da reação pozolânica, consumindo maior teor de CH.

Fraga (2023) observou que todas as pastas de NSF com ARR, produzidas em sua pesquisa, apresentaram teor de CH inferior a REF, devido ao consumo desse produto de hidratação para formar C-S-H adicional graças à reação pozolânica.

Além disso, o teor de fases hidratadas também foi avaliado aos 28 dias usando a perda de massa no intervalo de 50-400°C (Tabela 31), associada à desidratação das principais fases mineralógicas geradas durante a hidratação do cimento Portland ou reação pozolânica (Fraga, 2023; Pinheiro, 2023). Nessa faixa de temperatura, ocorre a dihidroxilação do gel C-S-H, perda de água da etringita, desidroxilação do hidrato de tetracálcio aluminato e desidroxilação do monocarboaluminato hidratado ((M. Frías; S. Martínez-Ramírez; R. Vigil de la Villa c; L. Fernandez-Carrasco; R. García, 2021; Rojas, 2006; Taylor, 1997).

Tabela 30 - Perda de massa e índice FH para as pastas aos 28 dias

Conteúdo	Pastas			
	REF	NS	NSF	NSFSD
Perda de massa na região das fases hidratadas (50-400°C)	12,97%	13,45%	13,96%	13,98%
Índice de FH em relação ao REF	100%	103,70%	107,63%	107,79%

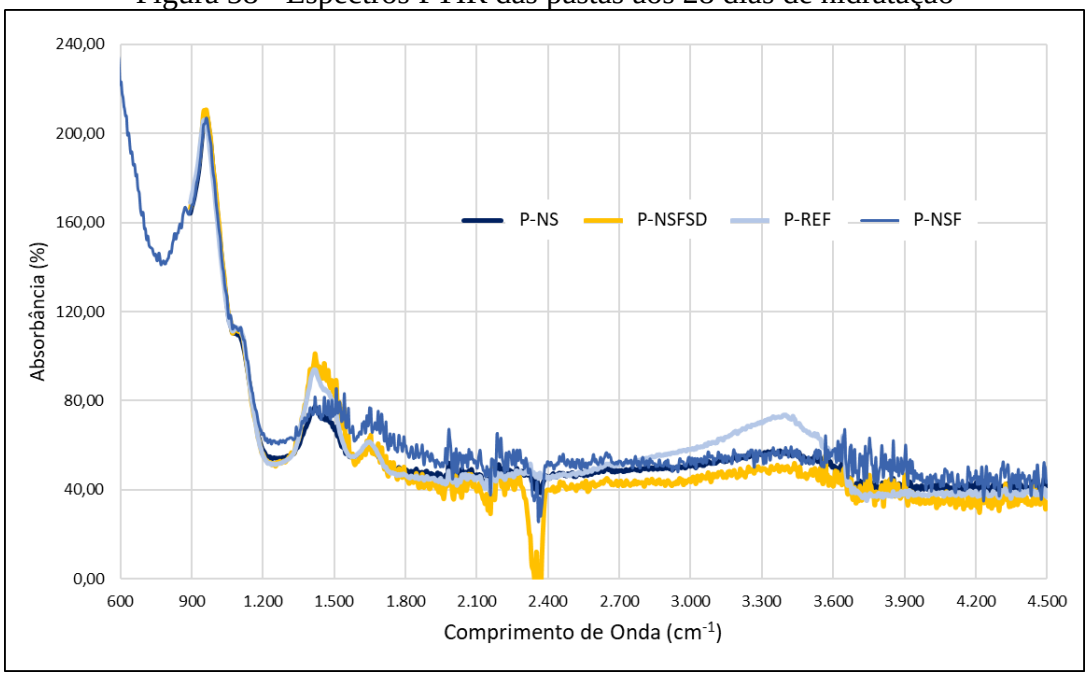
A quantificação das FH corroborou com o desempenho mecânico das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. Como observado, a P-REF foi a amostra que apresentou o menor teor de produtos hidratados e, consequentemente, a menor resistência entre todas as amostras nesta idade. Com a adição da NS, percebe-se aumento do índice das FH em comparação a referência. A P-NS obteve índice de FH superior a P-REF mas ainda inferior as pastas com nanossílica funcionalizada. Algumas pesquisas demonstram que a alta reatividade da NS entre 1 e 3 dias de hidratação forma uma camada de C-S-H na superfície do clínquer, impedindo a sua completa hidratação aos 28 dias, situação que não ocorre na P-NSF e P-NSFSD devido a funcionalização do material (Althoey *et al*., 2023; Vasconcellos *et al*., 2023).

Quanto a influência dos diferentes processos de funcionalização, as pastas com NSF e NSFSD alcançaram os maiores valores observados. Além do mais, percebe-se que não houve diferenças significativas entre elas, visto que estas pastas apresentaram valores similares de conteúdo de fases hidratadas aos 28 dias, corroborando com os resultados de resistência à compressão obtidos. De acordo com Fraga (2023), o maior teor de FH nas pastas P-NSF e P-NSFSD é consequência da dissolução dos grupos amina durante a hidratação do clínquer e consequente lentidão nas reações dos grãos de cimento que interagem com as nanopartículas. Logo, apesar deste retardo provocado pela funcionalização, a presença de grupos aminossilanos contribuem para o aumento do grau de hidratação das pastas aos 28 dias, acarretando em maiores valores de resistência.

4.2.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) tem como objetivo buscar a compreensão da estrutura molecular individual e composições das moléculas dos mais diversos materiais. Os espectros de infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação podem ser observados na Figura 58.

Figura 58 - Espectros FTIR das pastas aos 28 dias de hidratação



De início, é possível observar algumas bandas características da pasta de cimento Portland a partir da análise da P-REF. De acordo com Fraga (2023), a banda de comprimento de onda em torno de 975 cm^{-1} é características do C-S-H, relacionadas ao estiramento do Si-O. Além do mais, outro pico particular de materiais silicosos ou com existência do C-S-H é observado, no comprimento de onda próximo a 1.085 cm^{-1}, também relacionado ao estiramento do Si-O do $Si\text{-}O_4$ (Vasconcellos, 2020; Fraga, 2023). Já a região que corresponde ao pico característico do CH é o espectro de infravermelho com comprimento de onda entorno de 3644 cm^{-1}, relacionado a vibração de estiramento de grupos livres OH do hidróxido de cálcio. Por fim, ainda é possível salientar duas outras bandas de comprimento de onda: a banda na região próxima a 1450 cm^{-1}, relacionada às vibrações de estiramento assimétrico dos grupos CO_3^{2-} do $CaCO_3$, e o comprimento de onda entre 1.000 e 1.120 cm^{-1}, em que ocorre simultaneamente bandas dos grupos $SO4^{2-}$ da etringita com as bandas de estiramento do Si-O, formando uma sobreposição de bandas (Andrade *et al.*, 2019; Martins, 2022; Fraga, 2023).

De forma geral, não se identifica o surgimento de nenhum novo composto nas pastas P-NS, P-NSF e P-NSFSD quando comparadas a P-REF. Observando a Figura 58 é possível perceber que as bandas de absorção coincidem entre si nos mais diferentes comprimentos de onda, corroborando com a literatura existente (Andrade *et al.*, 2019; Martins, 2022; Fraga, 2023; Martins, 2022; Fraga, 2023, Pinheiro, 2023; Suh, 2023).

Analisando o comprimento de onda em torno de 3644 cm^{-1}, correspondente ao pico característico do CH, percebe-se maior intensidade na pasta P-REF, o que indica maior presença de CH nesta amostra. Este resultado corrobora com os dados de ATG que apresentam maior teor de CH na referência, visto que não há ocorrência de reação pozolânica, caracterizada pelo consumo de CH para a produção de C-S-H adicional. A pasta P-NSF apresentou bandas mais intensas que a P-NS e P-NSFSD, indicando maior intensidade das reações pozolânicas devido ao retardo provocado pelo processo de funcionalização tradicional, indicado nos dados de calorimetria já apresentados. Por sua vez, o processo de funcionalização tradicional resultou em aumento na quantidade de CH na pasta P-NSF, quando comparada a P-NSFSD.

De acordo com Abd.El.Aleem *et al.* (2014), os espectros de infravermelho das pastas ao substituir 2% de cimento Portland por NS, aos 28 dias, mostraram redução no pico de CH relacionado as reações pozolânicas, resultando em uma estrutura mais compacta e densa. Nas pesquisas de Singh et al. (2015), também se observou redução do pico de CH em pastas contendo 3% de NS aos 28 dias de hidratação, devido a redução dos capilares grandes e médios, além da consequente diminuição da porosidade capilar das pastas.

Pesquisas de Andrade (2019), Martins (2022) e Fraga (2023) evidenciaram que a notória redução da quantidade de CH presente nas pastas com nanossílicas está vinculada a formação adicional de C-S-H, que consome parte do CH oriundo das reações de hidratação. Todavia, nos estudos de Fraga (2023), a redução do teor de CH e aumento da quantidade de C-S-H em comparação a REF tornou-se perceptível somente a partir dos 3 dias de hidratação nas pastas com NS funcionalizada com 2 e 4 ml de APTES e aos 7 e 28 dias na P-NSFA1. Nesta pesquisa, a redução é perceptível desde as idades iniciais, para todas as pastas com NS, como demonstra os resultados de ATG. Tal resultado vai ao encontro às pesquisas de Andrade (2019), Martins (2022) e Fraga (2023).

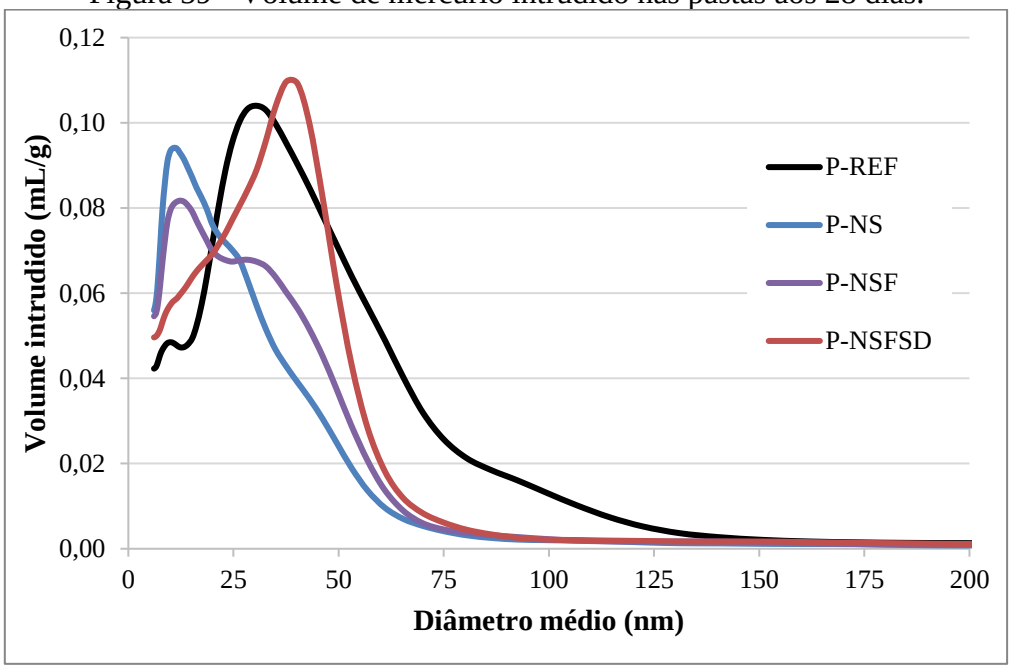
Como dito anteriormente, o pico particular de materiais silicosos ou com existência do C-S-H é observado no comprimento de onda próximo a 1.085 cm^{-1}. A análise do gráfico mostra que não houve diferença significativa na quantidade de C-S-H formada aos 28 dias de hidratação entre todas as pastas. Destaca-se que a P-NSFSD resultou em maior resistência à compressão que a P-NSF, mesmo apresentando valor similar de FH, como mostrou os resultados de ATG. Tal efeito corrobora com as hipóteses de das pesquisas de Sun et al. (2017) e Martins (2022) que acreditam que o C-S-H formado em composições cimentícias

com NSF com grupos amina seja de melhor qualidade, o que justificaria o aumento da resistência.

4.2.6. Porosímetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosímetria por intrusão de mercúrio (PIM) tem como objetivo avaliar a estrutura porosa das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. A Figura 59 traz os resultados de volume de mercúrio intrudido nas amostras analisadas. Observa-se que ocorreu o refinamento das pastas P-NS, P-NSF e P-NSFSD em relação a P-REF, como pode ser observado pelo deslocamento e afunilamento da base das curvas para a esquerda.

Figura 59 - Volume de mercúrio intrudido nas pastas aos 28 dias.



O refinamento da estrutura porosa pode ser atribuído a alguns efeitos proporcionados pela adição de NS à mistura. De acordo com Fu *et al*. (2022), efeito de preenchimento de NS pode melhorar a estrutura de poros de materiais à base de cimento e refinar sua distribuição de tamanho de poros. Além disso, a nucleação e a reação química de NS formam um gel C-S-H de alta densidade, reduzem a saturação de cristais de CH nos poros, melhoram ainda mais a estrutura dos poros, reduzem os poros capilares e aumentam o número de poros gel.

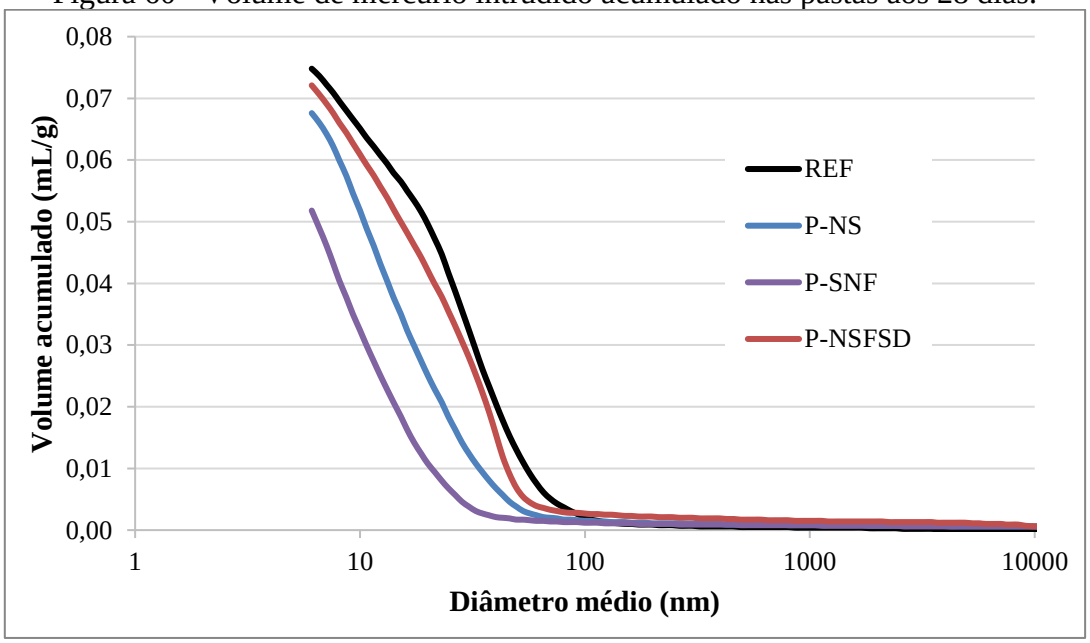
Por sua vez, Wu et al. (2016) verificou o efeito de diferentes dosagens de NS na estrutura porosa de concretos tipo CAD. Tais estudos evidenciaram que o teor de substituição possui

relação direta com a porosidade, visto que, quanto maior o teor de substituição, maior a limitação do efeito de preenchimento da NS, pois ocorre a aglomeração das partículas e redução da fluidez das pastas de cimento, aumentando a porosidade.

atividade pozolânica da NS que, mesmo em pequenas quantidades, exerce influências significativas na microestrutura dos materiais de base cimentícia.

A Figura 60 mostra os resultados do volume acumulado de mercúrio intrudido, que está relacionado com a porosidade total das pastas. Percebe-se que a pastas P-REF apresentou porosidade mais grosseira, enquanto que as pastas com NS funcionalizada, P-NSF e P-NSFSD, apresentaram estrutura mais refinada. A adição de NS pode funcionar como um enchimento para os poros nos materiais e também cria descontinuidade dos poros capilares pela formação de mais gel C-S-H no sistema NS e cimento. Uma malha cimentícia melhor preenchida contribui para o aumento do desempenho mecânico e da durabilidade dos materiais cimentícios (Flores *et al.*, 2017; Rong *et al.* 2020).

Figura 60 - Volume de mercúrio intrudido acumulado nas pastas aos 28 dias.



A Tabela 32 apresenta os dados obtidos utilizando a porosímetria por intrusão de mercúrio (MIP), permitindo avaliar informações relacionadas à porosidade total, diâmetro médio dos poros, redução no tamanho dos poros e a porosidade na faixa de tamanho 50-10nm.

Tabela 31 - Porosidade total e volume de mercúrio intrudido

Pasta	Porosidade total (%)	Diâmetro médio do poro (nm)	Redução relativa no tamanho médio dos poros (%)	Volume de mercúrio intrudido (mL/g)	
				Capilar médio (50-10nm)	
				(mL/g)	(%) em relação à REF
P-REF	12,7	20,1	-	1,776	100%
P-NS	11,7	14,3	29	1,639	92%
P-NSF	11,4	15,3	24	1,646	93%
P-NSFSD	12,2	18,2	10	1,442	81%

Percebe-se incialmente que a P-REF apresentou porosidade (12,75%) maior que todas as outras pastas com nanossílicas. O refinamento da estrutura porosa dos compósitos com NS funcionalizada pode ser atribuído tanto à alta reatividade quanto à atividade pozolânica da NS, que densifica a microestrutura dos materiais ao consumir CH oriundo das reações de hidratação do cimento Portland para formar uma quantidade de C-S-H adicional. Além disso, com a funcionalização, é possível que a NSF penetre nos nanoporos da rede de grupos C–S–H e os preencha sem reagir ou formando até mais C–S–H entre as folhas, reduzindo os vazios do material (Ghafari *et al*., 2014; Xu *et al*., 2016; Vasconcellos, 2021; Martins, 2022). Esta redução é maior na P-NSF (11,4 nm), seguida da P-NS (11,69 nm) e P-NSFSD (12,23 nm).

Apesar do exposto, percebe-se que tais efeitos foram menores na P-NSFSD, que apresentou porosidade próxima da P-REF e diâmetro médio de poros 18% superior a P-NSF. Possuindo, assim, a porosidade mais grosseira entre todas as pastas. Tais resultados não estão de acordo com os dados obtidos nos ensaios posteriores. Com base nos resultados de resistência à compressão, a P-NSFSD apresentou os maiores valores de resistência.

De acordo com Andrade (2019), o incremento da resistência relaciona-se diretamente ao maior refinamento da estrutura porosa, visto que os poros atuam como facilitadores da propagação de cargas, sendo considerados pontos de falha. Pesquisas realizadas por Fraga (2023) mostrou que a pasta com NSF que obteve o maior valor de resistência, também foi uma das com maior redução da porosidade quando comparada a REF, com diminuição média de 10%. Gu *et al* (2017) também obteve relação similar ao utilizar NSF com ARR em pastas a base de CP, observando maior aumento da resistência em compostos com maior redução da porosidade, atribuindo esta redução ao consumo de CH (partícula mais grosseira) para produção de C-S-H adicional (partícula com diâmetros mais refinados). Neste trabalho, a P-NSFSD obteve tanto a maior redução de CH quanto o maior quantitativo de Fases

Hidratadas, como mostrado nos resultados de ATG. Sendo assim, esperava-se que tal exemplar apresentasse refinamento similar ou superior as demais amostras com adição de NS.

Martins (2022), em sua pesquisa, concluiu que a maior quantidade de APTES acoplada na funcionalização pode interferir negativamente na porosidade, quando encontrada em excesso. Tal estudo avaliou a funcionalização da NS com teores de 4ml, 6ml e 8ml. A amostra com 4ml de agente funcionalizante apresentou os resultados mais interessantes, com porosidade de 17,1%; enquanto a amostra com 8ml apresentou porosidade de18,94%, ambas inferiores a referência. Tal efeito é um indicativo de que a maior quantidade de APTES pode formar aglomerados que, posteriormente, tornam-se vazios. Manzano (2016) notou que efeito similar acontece com a utilização de SAP, que absorbe parte da água e mistura, liberando-a posteriormente e criando vazios.

Ainda assim, os resultados obtidos na caracterização das nanossílicas inferem que uma menor quantidade de APTES foi acoplada na NSFSD quando comparada a NSF. Logo, esperava-se comportamento contrário ao obtido neste ensaio. Sendo assim, tal efeito adverso apresentado neste ensaio não corrobora com as conclusões obtidas na literatura e, principalmente, com os demais resultados apresentados até aqui.

Por fim, a adição de NS, NSF e NSFSD permitiu também a redução do tamanho médio dos poros observados nas pastas. A maior redução foi observada para a P-NS (29%), seguida da P-NSF (24%). Vale ressaltar que, em relação à referência, a pasta P-NSFSD apresenta uma redução ligeiramente inferior do diâmetro dos poros (10%). Tal comportamento é acompanhado pela menor porosidade na faixa de tamanho de 50-10 nm (19%) entre todas as amostras. É importante ressaltar que a redução do volume dos microporos influencia a durabilidade dos materiais cimentícios, uma vez que respondem pela permeabilidade da matriz e absorção de agentes agressivos (Rong *et al*.; 2020).

4.2.7. Síntese da caracterização das pastas e argamassas com NSFSD

A aplicação da NSFSD é parte extremamente importante deste estudo, visto que é a verificação de como o processo alternativo desenvolvido afeta os materiais cimentícios, buscando determinar sua viabilidade. Os ensaios de índice de consistência e calorimetria por

condução isotérmica foram utilizados para avaliar as propriedades dos matérias no estado fresco, enquanto os ensaios de resistência à compressão, ATG, FTIR e porosímetria por intrusão de mercúrio foram utilizados para avaliar a eficiência das NS produzidas nas propriedades dos materiais no estado endurecido. Primeiramente, é necessário reafirmar que tal análise pode sofrer influência da quantidade de materiais utilizadas, determinada em massa nesta pesquisa e discutida na metodologia (Sessão 3.3.1).

Analisou-se o teor de aditivo empregado nas pastas, fixando o espalhamento na faixa na faixa entre 110±10mm. As pastas com nanossílica aumentaram o teor de aditivo em relação a referência. Por sua vez, a P-NS (1%) precisou de mais aditivo que as pastas P-NSF e ´P-NSFSD, mostrando que a funcionalização gera uma redução na intensidade de adsorção de água da NS. Tanto o processo tradicional quanto o alternativo demandaram o mesmo teor de aditivo (0,90%) nas pastas. Quando as argamassas, manteve-se o mesmo teor de aditivo utilizado nas pastas e verificou-se a consistência dos materiais. Diferente das demais, a adição de NSFSD foi a única que não acarretou redução do escoamento em relação a referência.

Quanto os resultados da calorimetria por condução isotérmica, A P-NSF iniciou a liberação de calor com 12 hs, tempo superior em cerca de 5 hs em relação a P-NSFSD. O efeito do processo de funcionalização tradicional na intensidade de fluxo de calor é 16% menos intenso que do processo alternativo, podendo este ser um indicativo de que a NSF funcionalizou em uma taxa superior a NSFSD, que apresentou comportamento mais próximo a da NS quando aplicada na matriz cimentícia.

No tocante da resistência à compressão, percebeu-se que o benefício da funcionalização é maior ao avançar da hidratação. No 1 dia de medição, a A-NSFSD obteve resistência 12% superior a A-NSF, porém 10% menor que a A-NS. A partir dos 3 dias, a A-NSFSD apresenta, o maior ganho de resistência, com valor 5% superior a A-NSF. Tal situação se mantém aos 7 e 28 dias, com A-NSFSD obtendo resistência maior que a A-NSF, com ganhos superiores a 4%. Logo, apesar de possuir menor teor de APTES, a NSFD possibilitou maiores ganhos de resistência que a NSF.

A aplicação da ATG teve o objetivo de verificar o teor de CH e das fases hidratadas nas pastas analisadas. Ao 1 dia de hidratação, a pasta P-NSF (79,50%) obteve menor índice de

CH que a P-NSFSD (82,09%). A partir dos 3 dias, a P-NSFSD apresentou maio teor de CH que a P-NSF, com diferença máxima de 8,3% aos 7 dias de hidratação. A análise das FH corroborou os resultados de resistência à compressão, visto que a P-NSF e P-NSFSD alcançaram valores aproximados (107,63% e 107,79%, respectivamente). As curvas termogravimétricas de todas as amostras em todas as idades apontaram o mesmo comportamento, indicando a formação dos mesmos tipos de hidratos, variando a quantidade.

Os resultados de FTIR mostram que não correu o surgimento de nenhum novo composto nas pastas P-NS, P-NSF e P-NSFSD quando comparadas a P-REF. De forma geral, percebe-se maior absortância na pasta P-REF em relação aos picos característicos de CH, corroborando com os resultados da ATG que indicam maior conteúdo deste material na pasta sem adição de NS. Quanto a banda de C-S-H, não houve diferença significativa na quantidade de C-S-H formada aos 28 dias de hidratação entre todas as pastas

Por fim, a porosímetria por intrusão de mercúrio permitiu inferir que a adição de NSF e NSFSD proporcionaram refinamento da estrutura porosa das pastas. A NSF proporcionou diminuição da porosidade em 10% quando analisamos a P-REF, enquanto a NSFSD de apenas metade deste valor. Somado a isso, percebe-se que o diâmetro médio dos poros da P-NSFSD é 19% maior que o da P-NS. Logo, conclui-se que tais resultados vão de encontro aos dados obtidos em resultados anteriores, visto que a P-NSFD apresentou resistência 4% superior a P-NSF e menores teores de CH a partir do 3 dia de hidratação. Tais dados citados anteriormente são diretamente relacionados a diminuição da porosidade. Sendo assim, analisando os resultados de resistência à compressão, ATG e FTIR, esperava-se maior refinamento da P-NSFSD.

5. CONCLUSÕES

Esta dissertação buscou investigar a viabilidade da exclusão do diclorometano do processo tradicional de funcionalização da NS, através do desenvolvimento de um processo alternativo, mais enxuto em suas etapas e materiais utilizados. A verificação da eficiência do processo ocorreu em duas etapas: Caracterização do material funcionalizado e caracterização de materiais cimentícios com a adição das NSF. Com os resultados obtidos, foi possível concluir que:

- O processo de funcionalização alternativo, desenvolvido sem a utilização de diclorometano, obteve sucesso no enxerto do APTES na superfície da NS. Todavia, o aumento do raio hidrodinâmico das partículas de NSFSD, observados pelo DLS e Potencial Zeta, foi 30% inferior a NSF. Além disso, os resultados obtidos a partir do ATG e FTIR indicaram conteúdo de APTES 4% maior no processo tradicional. Logo, é notório que a presença do diclorometano no meio reacional facilita a acoplagem do agente funcionalizante na superfície da NS.
- A análise dos materiais cimentícios mostrou que a aplicação dos dois diferentes tipos de NS funcionalizadas proporcionou mudanças no estado fresco dos materiais cimentícios. Tanto a pasta quanto a argamassa com adição da NSFSD necessitaram de menor teor de aditivo e acarretam a diminuição do prejuízo no escoamento proporcionado pela NS e NSF. Quanto a cinética de liberação de calor, a NSFSD proporcionou intensidade no fluxo de calor 16% maior que a NSF, bem como iniciou a liberação de calor 5hs antes da pasta com NSF. comportamento característico, retardando as reações iniciais, característica mais proeminente na P-NSF, e apresentando comportamento similar a partir das 60h de hidratação. Tais resultados sugerem que a NSF funcionalizou em uma taxa superior a NSFSD, que apresentou comportamento mais próximo a da NS quando aplicada na matriz cimentícia.
- Quanto a análise dos materiais cimentícios no estado endurecido, o valor da resistência à compreensão obtido aos 28 dias da A-NSFSD foi 23% maior que a da A-REF e A-NS, e 4% superior a A-NSF. Apesar do maior teor de APTES presente na NSF, a análise estatística mostrou que os valores de resistência das argamassas com NSF e NSFSD são estatisticamente similares e apresentam tendência de crescimento em relação a REF e NS. A ATG e FTIR mostraram que a NSFSD acarretou tento em teor de CH 7,7% menor quanto em igual quantidade de fases

hidratadas que a NSF. Quanto à porosidade, os resultados divergem das outras analises, apresentando a NSFSD com porosidade 7% mais grosseira que P-NSF, além de sugerir, também, aumento de 19% do diâmetro médio dos poros. Dessa forma, concluísse que a NSFSD possibilitou o menor refinamento entre as nanossílicas estudas, apesar de ter obtido a maior resistência e teor de FH entre elas. Ainda assim, ambos os processos possibilitaram redução da porosidade em valor superior a 6% quando comparadas a P-REF.

Em síntese, esta pesquisa demonstra o potencial da funcionalização direta da NS com 3-Aminopropiltrietoxissilano (APTES). Porém, fica claro o efeito que a presença do diclorometano proporciona ao APTES, facilitando sua acoplagem. O processo alternativo de produção da NSFSD, apesar de apresentar 4% menos teor de agente acoplante sem sua superfície, se mostrou efetivo em enxertar APTES na superfície da NS. Além do mais, percebeu-se que, apesar do exposto anteriormente, aplicação da NSFSD em materiais cimentícios apresentou resultados de resistência à compressão similares, ou até melhores, que o processo tradicional.

Para mais, o procedimento alternativo de funcionalização atende a princípios de Química Verde, não utilizando solvente tóxico e minimizando impactos negativos ao ambiente, diminuindo a quantidade de reagentes e o número de etapas no processo, uma vez que incorpora os reagentes no produto final. Ainda assim, a mecânica da interação NS/APTES não é totalmente compreendida, sendo necessário pesquisas mais específicas que busquem compreender essa interação e explorar novas aplicações da NS para a indústria cimenteira.

5.1. Sugestões de Pesquisas Futuras

- Funcionalizar a NS com outros tipos de materiais, como o aditivo redutor de retração (ARR) de forma direta;
- Otimizar o processo de funcionalização, com redução do tempo de agitação e de ultrassonicação, e desenvolver uma produção em larga escala;
- Investigar métodos de funcionalização mais verdes e sustentáveis, alinhando o processo realizado a todos os princípios da elencados pela Química Verde;
- Investigar o C-S-H desenvolvido nas pastas a fim de avaliar sua morfologia e estrutura, definindo seus efeitos na microestrutura dos materiais cimentícios;

- Investigar a aplicação da NSFSD em maiores teores de substituição em pastas e argamassas de cimento Portland;
- Realizar uma investigação da produção de CO_2 produzida em ambos os processos, afim de determinar a eficiência ecológica dos materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão.** Rio de Janeiro, 2019.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas**. NBR 11768: Aditivos para concreto de cimento Portland – Parte 1: Requisitos.** Rio de Janeiro, 2019.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11579: Cimento Portland — Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200).** Rio de Janeiro, 2012.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine).** Rio de Janeiro, 2015.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica.** Rio de Janeiro, 2017.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16606: Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência normal.** Rio de Janeiro, 2018.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16607: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega.** Rio de Janeiro, 2018.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16697: Cimento Portland — Requisitos.** Rio de Janeiro, 2018.

ABDELZAHER, M.; SHEHATA, Nabila; Hydration and synergistic features of nanosilica-blended high alkaline white cement pastes composites. **Applied Nanoscience**, v. 12, n. 5, p. 1731–1746, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s13204-022-02399-5.

ALTHOEY, F.; ZAID, O.; MARTÍNEZ-GARCÍA, R.; ALSHARARI, F. Impact of Nano-silica on the hydration, strength, durability, and microstructural properties of concrete: A state-of the-art review. **Case Studies in Construction Materials**, v. 18, p. e01997, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e01997.

ANDRADE, D. S. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 18–26, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.123.

ANDRADE, DANIEL DA SILVA. **Microestrutura De Pastas De Cimento Portland Com Nanossílica Coloidal E Adições Minerais Altamente Reativas**. 2016. 322 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

AGGARWAL, P.; SINGH, R.. Use of nano-silica in cement-based materials—A review. **Cogent Engineering**, v. 2, n. 1, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1080/23311916.2015.1078018.

BALAPOUR, M.; JOSHAGHANI, A.; ALTHOEY, F. Nano-SiO2 contribution to mechanical, durability, fresh and microstructural characteristics of concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 27–41, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.266.

BARBHUIYA, G. H.; MOIZ, M. A; HASAN, S D; ZAHEER, M. M. Effects of the nanosilica addition on cement concrete: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 32, Part. 4, p. 560–566. 2020. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.143

BERGNA, H. E. Advances in Chemistry: The Colloid Chemistry of Silica, v. 234, p. 1–47. **Colloid Chemistry of Silica**. 1994. Disponível em: https://doi:10.1021/ba-1994-0234.ch001.

BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. Colloidal Silica. **CRC Press**, 2005. v.131. Disponível em: https://www.taylorfrancis.com/books/9781420028706.

BERRA, M.. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 666–675, 2012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.132.

BERRIOZABAL, G; DE MIGUEL, Y. R. Synthesis and characterisation of silica nanoparticles bearing different functional groups obtained via a two-stage method. **Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics**, v. 7, n. 11–12, p. 2692–2696, 2010. Disponível em: http://10.1002/pssc.200983837.

BOUL, P. J; SHANMUGAM, S.; JOHNSON, K. D. Nanosilica functionalized to switch from dormant to active for gas migration mitigation in Portland cement. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 100, n. 6. p. 1323-1335, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1002/cjce.24282

CHEN, H.; XU, Y.; ZHANG, D.; HUANG, L.; ZHU, Y.; HUANG, L. The Influence of Nano SiO2 and Recycled Polypropylene Plastic Content on Physical, Mechanical, and Shrinkage Properties of Mortar. **Advances in Civil Engineering**, v. 2019, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1155/2019/6960216.

COLLODETTI, G**. Desenvolvimento De Híbrido Sílica / Siloxano para uso como aditivoem pastas de cimento.** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federalde Santa Catarina, 2013.

COLLODETTI, G.; GLEIZE, P. J. P.; MONTEIRO, P. J. M. Exploring the potential of siloxanesurface modified nano-SiO2 to improve the Portland cement pastes hydration properties. **Construction and Building Materials**, v. 54, p. 99–105, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.028.

DANTAS, M. H. O. **Avaliação dos efeitos da adição nanossílicas em pó e coloidal em pastas de cimento Portland.** 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia civil e ambiental) - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2013.

DE PAULA, A. **Efeito da redução do teor de APTES na funcionalização da nanossílica nas propriedades mecânicas e na microestrutura dos materiais cimentícios.** 2023. 167 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2023.

DU, H; DU, S; LIU, X. Durability performances of concrete with nano- silica. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 705–712, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.014.

DU, S.; WU, J.; SHI, X. Nanotechnology in cement-based materials: A review of durability, modeling, and advanced characterization. **Nanomaterials**, v. 9, n. 9, 2019. Disponivel em https://doi.org/10.3390/nano9091213

DURGUN, M; ATAHAN, H. N. Rheological and fresh properties of reduced fine content self-compacting concretes produced with different particle sizes of nano SiO2.

Construction and Building Materials, v. 142, p. 431–443, 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.098.

FENG, P. The significance of dispersion of nano-SiO2 on early age hydration of cement pastes. **Materials and Design**, v. 186, p. 108320, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108320.

FRAGA, Y.; MARTINS, G. L.O.; RÊGO, J. H.S. Influence of functionalized nanosilica with different functional groups in the properties of cementitious composites: A review. **Research, Society and Development**, v. 2021, p. 1–11, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17349.

FRAGA, Y. **Efeito da funcionalização da nanossílica com diferentes razões de massa de aditivo redutor de retração em compósitos cimentícios.** 2023. 164 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2023.

FRAGA, Y.; MARTINS, G. L.O.; RÊGO, J. H.S.; TERRADES, A. M; ROJAS, M. F. Investigation of the microstructure of Portland cement pastes with functionalized nanosilica with different contents of shrinkage-reducing additive. **Construction and Building Materials**, v. 462, 2025. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.139991.

GOMES, E. C.C. Synthesis of bifunctional mesoporous silica spheres as potential adsorbent for ions in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, n. January 2012, p. 27–33, 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.053.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. About silica and its particularities. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p.22, 2018. Disponível em: http://rvq.sbq.org.br.

GU, Y.; RAN, Q.; SHE, W.; LIU, J. Modifying Cement Hydration with NS@PCE Core-Shell Nanoparticles. **Advances in Materials Science and Engineering**, n. 1, p. 1–13, 2017a. Disponível em: https://doi.org/10.1155/2017/3823621.

GU, Y. Effects and mechanisms of surface-treatment of cementitious materials with nanoSiO2@PCE core-shell nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 12–22, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.082.

GU, Y.; WEI, Z.; RAN, Q.; SHU, X.; LV, K.; LIU, J. Characterizing cement paste containing SRA modified nanoSiO2 and evaluating its strength development and shrinkage behavior. **Cement and Concrete Composites**, v. 75, p. 30–37, 2017b. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.11.001.

GU, Y. Synthesis of nanoSiO2@graphene-oxide core-shell nanoparticles and its influence on mechanical properties of cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117619, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117619.

GU, Y. Synthesis of nanoSiO2@PCE core-shell nanoparticles and its effect on cement hydration at early age. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 673–680, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.093.

GUNEYISI, E.; ATEWI, Y.R.; HASAN, M.F. Fresh and rheological properties of glass fiber reinforced self-compacting concrete with nanosilica and fly ash blended, **Construction and Building Materials**,Volume 211, p. 349-362. 2019. ISSN 0950- 0618, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.087.

HOU, P. Modification effects of colloidal nanoSiO2 on cement hydration and its gel property. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 440–448, 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.056.

HUANG, C.; WANG, D. Surface Modification of Nano-SiO2 Particles with Polycarboxylate Ether-Based Superplasticizer under Microwave Irradiation. **Chemistry Select**, v. 2, p.9349–9354. 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1002/slct.201701493.

JAMSHEER, A. F. Analysis of engineered cement paste using silica nanoparticles and metakaolin using 29Si NMR, water adsorption and synchrotron X- ray Diffraction. **Construction and Building Materials**, v. 180, p. 698–709, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.272.

KAWASHIMA, S.; KONG, D.; CORR, J. S. Modification effects of colloidal nanoSiO2 on cement hydration and its gel property. **Compossites Part B: Enginnering**, v. 45, n. 1, p. 440–448, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.056.

KHALIL, M.; SAEED, S.; AHMAD, Z. Mechanical and Thermal Properties of Polyimide/Silica Hybrids with Imide-Modified Silica Network Structures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 1257-1268, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1002/app.27149.

KONG, D. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 557–562, 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.066.

KSHIRSAGAR, A. D.; MAHULIKAR, P. P. Microwave-assisted synthesis of poly(glycidylazide-co-tetrahydrofuran). **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 5, p. 1727–1742. 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/ 10.1007/s00289-016-1801-5.

LAND, Gerrit; STEPHAN, Dietmar. Controlling cement hydration with nanoparticles. **Cement and Concrete Composites**, v. 57, p. 64–67, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.12.003.

LAVERGNE, F. Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and the strength development of a blended cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, p. 42–55, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.10.007.

LI, L. G. Synergistic effects of micro-silica and nano-silica on strength and microstructure of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 229–238, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.115.

LIM, S.; LEE, H. S.; KAWASHIMA, S. Pore structure refinement of cement paste incorporating nanosilica: Study with dual beam scanning electron microscopy/focused ion beam (SEM/FIB). **Materials Characterization**, v. 145, n. August, p. 323–328, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.045.

LIU, X. Effects of highly dispersed nano-SiO2 on the microstructure development of cement pastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 53, n. 1, p. 1– 12, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1617/s11527-019-1431-0.

LIU, X.; HOU, P.; CHEN, H. Effects of nanosilica on the hydration and hardening properties of slag cement. **Construction and Building Materials**, v. 282, p. 122705, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122705.

MARTINS, G. L. O.; FRAGA, Y. S. B.; VASCONCELLOS, J. S.; DA S. RÊGO, J. H. Synthesis and characterization of functionalized nanosilica for cementitious composites: 157review. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 11, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11051-020-05063-7.

MARTINS, G. L. O. **Microestrutura de pastas de cimento Portland contendo nanossílica funcionalizada com diferentes proporções de aminosilano.** 2022. 189 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2022.

MELO NETO, A. A. **Influência de aditivos redutores e compensadores de retração em argamassas e pastas de cimento de escória ativada.** 2008. 253 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, 2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais.** 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2014.

MENG, T.; HONG, Y.; WEI, H.; XU, Q. Effect of nano-SiO 2 with different particle size on the hydration kinetics of cement. **Thermochimica Acta**, v. 675, n. March, p. 127–133, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.03.013.

MONASTERIO, M. Effect of addition of silica- and amine functionalized silica-nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 450, p. 109–118, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.066.

NAJIGIVI, A. Investigating the effects of using different types of SiO2 nanoparticles on the mechanical properties of binary blended concrete. **Composites Part B: Engineering**, v. 54, n. 1, p. 52–58, 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.04.035.

NOURYON. **Caracterização da nanossílica**. Documento de acesso exclusivo em meio eletrônico via e-mail, 2021.

PEREZ, G.; ERKIZIA, E. Synthesis and characterization of epoxy encapsulating silica microcapsules and amine functionalized silica nanoparticles for development of an innovative self-healing concrete. **Materials Chemistry and Physics**, v. 165, p. 39–48, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.047.

QING, Y.; ZENAN, Z.; DEYU, K.; RONGSHEN; C. Influence of nano-SiO2 addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume, **Constr.Build,** V 21, p. 539–545, 2007. Disponivel em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001.

RAHEEM, A. A.; ABDULWAHAB, R.; KAREEM, M. A. Incorporation of metakaolin and nanosilica in blended cement mortar and concrete- A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125852, 2021b. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125852.

RAHIMZADEH, C. Y; SALIH, A. Systematic Multiscale Models to Predict the Compressive Strength of Cement Paste as a Function of Microsilica and Nanosilica Contents, Water / Cement Ratio, and Curing Ages. **Sustainability**, V. 14, p. 1723, 2022. Disponivel em: https://doi.org/10.3390/su14031723.

RASHAD, A. M. A comprehensive overview about the effect of nano-SiO2 on some properties of traditional cementitious materials and alkali-activated fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 437–464, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.101.

RATHOD, G. N.; MOHARANA, N. C.; PARASHAR, S. K. S. Effect of nano-SiO2 on physical and electrical properties of PPC cement using complex impedance spectroscopy. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, p. 193–199, 2018. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.071.

RECHES, Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 483–495, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214.

REN, J; LAI, Y.; GAO, J. Exploring the influence of SiO^2 and TiO^2 nanoparticles on the mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 277–285, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.181.

REN, C. Preparation and properties of nanosilica-doped polycarboxylate superplasticizer. **Construction and Building Materials**, v. 252, p. 119037, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119037.

RIBEIRO, R. R.; SOUSA, M. I. C.; RÊGO, J. H. da S.; LAMEIRAS, R. de M. Innovative lowcost system for early age E-modulus monitoring of cement pastes: validation and application to nanosilica-added and limestone-calcined clay cements. **Materials and Structures**, v. 55, n. 13, 2022. Disponível: https://doi.org/10.1617/s11527-021-01849-w.

RONG, Z.; ZHAO, M.; WANG, Y. Effects of Modified Nano-SiO2 Particles on Properties of High-Performance Cement-Based Composites. **Materials**, v. 13, p. 1–12, 2020. Disponivel em: https://doi.org/10.3390/ma13030646.

RUPASINGHE, M.; SAN NICOLAS, R.; MENDIS, P.; M. Sofi, T. Ngo, Investigation of strength and hydration characteristics in nanosilica incorporated cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 17-30, 2017. Disponivel em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.02.011.

SAID, A. M. *et al.* Properties of concrete incorporating nano-silica. **Construction and Building Materials,** v. 6, p. 838–844, 2012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.044.

SANCHEZ, Florence; SOBOLEV, Konstantin. Nanotechnology in concrete - A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 11, p. 2060–2071, 2010. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014.

SARGAM, Y.; WANG, K. Influence of dispersants and dispersion on properties of nanosilica modified cement-based materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 118, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103969.

SENFF, L. Mortars with nano-SiO 2 and micro-SiO 2 investigated by experimental design. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 8, p. 1432–1437, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.012.

SINGH, L. P. *et al.* Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part II. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 943–949, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.046.

SOUSA, I. P. S. **Obtenção de nanossílica funcionalizada visando o uso como aditivo em misturas cimentícias.** 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.

STEIN, H.; STEVELS, J. Influence of silica on the hydration of 3 CaO, SiO2, **J. Appl. Chem**. v. 14, p. 338–346. Disponível em: https://doi.org/10.1002/jctb.5010140805.

TAWFIK, T.A.; METWALLY, K.A.; EL-BESHLAWY, S.A.; AL SAFFAR, D. M.; TAYEH, B. A.; HASSAN, H. S.. Exploitation of the nanowaste ceramic incorporated with nano silica to improve concrete properties, **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**. 2020. ISSN 1018-3639. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.06.007.

THOMAS, J. J.; BIERNACKI, J. J.; BULLARD, J. W.; BISHNOI, S.; DOLADO, J. S.; SCHERER, G. W.; LUTTGE, A. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and 163 microstructure development. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1257–1278, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.10.004.

VARGHESE, L.; KANTA, R.; VELIDANDI, V. L.; PARAMESWARAN, L. Nanosilica-added concrete: Strength and its correlation with time- dependent properties. **Proceedings of Institution of Civil Engineers: Construction Materials**, v. 172, n. 2, p. 85–94, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1680/jcoma.17.00031.

VASCONCELLOS, J. S.; MARTINS, G. L. O.; DE ALMEIDA RIBEIRO OLIVEIRA, G.; LIÃO, L. M.; DA SILVA RÊGO, J. H.; SARTORATTO, P. P. C. Effect of amine functionalized nanosilica on the cement hydration and on the physical-mechanical properties of Portland cement pastes. **Journal of Nanoparticle Research,** v. 22, n. 8, 2020. Disponívelem: https://doi.org/10.1007/s11051-020-04940-5.

VASCONCELLOS, J. S. **Microestrutura de pastas de cimento Portland com a incorporação de nanossílica funcionalizada com grupos amina.** 2021. 248 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, 2021.

VASCONCELLOS, J. S.; FRAGA, Y. S. B.; RÊGO, J. H. da S.; SARTORATTO, P. P. C.; ROJAS, M. F. Hydration, mechanical performance and porosity of Portland cement pastes with functionalized nanosilica with APTES. **Developments in the Built Environment**, v. 14, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100157

XU, Y. Effect of dispersant types on the rheological and mechanical properties of oil well cement paste with nanosilica. **Construction and Building Materials**, v. 271, p. 121576, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121576.

YANG, J; DENG, S., XU, H.; ZHAO, Y.; NIE, C.; NE, Y. Investigation and Practical Application of Silica Nanoparticles Composite Underwater Repairing Materials**. Energies,** p. 1–10, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.3390/en14092423.

ZHAN, P.; ZHI-HAI, H. Application of shrinkage reducing admixture in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 676-690, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.209.

APENDICE A – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO REAGENTE 3-AMINOPROPRILTRIETOXILANO FORNECIDO PELA SIGMA-ALDRICH.

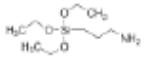
SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name:
(3-Aminopropyl)triethoxysilane - 99%



Product Number:	**440140**
Batch Number:	**SHBJ6515**
Brand:	ALDRICH
CAS Number:	919-30-2
MDL Number:	MFCD00008207
Formula:	C9H23NO3Si
Formula Weight:	221,37 g/mol
Quality Release Date:	15 NOV 2017
Expiration Date:	NOV 2019

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Colorless	Colorless
Appearance (Form)	Liquid	Liquid
Infrared Spectrum	Conforms to Structure	Conforms
Color Test	≤ 25 APHA	< 15 APHA
Purity (GC)	≥ 98.5 %	99.1 %
Expiration Date Period 2 Years	----------	----------

Michael Grady, Manager
Quality Control
Sheboygan Falls, WI US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

APENDICE B – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO DICLOROMETANO FORNECIDO PELA EXÔDO CIENTÍFICA.

êxodo científica

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Lote: 2203291817
Código: D09729RA
Data de fabricação: 30/03/2022
Data de validade: 30/03/2028
CAS: 75-09-2
Formula molecular: CH_2Cl_2
Peso molecular: 84,93g/mol

DICLOROMETANO PA ACS 99,5% 1L

CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÕES	RESULTADOS
TEOR (CONCENTRAÇÃO)	MIN. 99,5 %	99,95%
COR (APHA)	MÁX. 10	0
RESIDUO APOS EVAPORACAO	MÁX. 0,002 %	<0,002%
ACIDO TITULAVEL	MÁX. 0,0003 MEQ/G	<0,0003 MEQ/G
HALOGENIOS LIVRES	PASSA NO TESTE	PASSA NO TESTE
AGUA (H2O)	MÁX. 0,02 %	0,0

Documento emitido eletronicamente sob a responsabilidade do Departamento de Controle de Qualidade
Aprovado por Responsável Técnico: Edinilson Barros de Alexandria - CRQ IV nº 04414108

EXODO CIENTIFICA QUIMICA FINA INDUSTRIA E COMERCIO
ESTRADA MUNICIPAL MINEKO ITO, 2300 GALPAO B - PARQUE JATOBA - CEP 13175-695 - SUMARE/SP TEL. (19) 3865-8500
CNPJ: 10.399.413/0001-44. IE: 671.340.139.119.
Email: contato@exodocientifica.com.br
www.exodocientifica.com.br

APENDICE C – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE CONCERA SA8225 FORNECIDO PELA SUPERMIX CONCRETO S/A.

SUPERMIX CONCRETO S/A
S/N QUADRA CSG 14, LOTE 01
BRASILIA 72035-514 Brazil

Certificate of Analysis
Certificado de análise

Sorocaba
Avenida Parana, 4690,
Cajuru do Sul, 18105-000,
Sorocaba - SP, Brazil

COA Number : 241082
(Número COA)
Date (Data): 16 Sep 2022

Delivery Number : 89872811
(Número de entrega)
Lot Number : SL 09-01 SA 8225
(Número de lote)
Product Name : CONCERA SA 8225
(Nome do produto)
Date of Manufacture : 13 Sep 2022
(Data de fabricação)
Quantity (Quantidade): 3150.00 kg

Customer Number : 0000771848
(Número do cliente)
Best Use By : 13 Mar 2023
(Validade)
GCP Order No : 0050402383
(Número da ordem GCP)
Package Batch Number :
Customer Order No : ANDERSON/EMAIL
(Pedido do Cliente n °:)

Property (Propriedade)	Property Local (Propriedade local)	UOM (Unidade de medida)	Lower Limit (Limite inferior)	Upper Limit (Limite superior)	Result (Resultado)
Cor	Âmbar a marrom (GMT 4001)				Pass
Total Solids	Teor de sólidos (H1) (GMT 4030)	%	24.50	28.50	27.22
pH	pH à 25°C (GMT 4004)		4.00	6.00	5.16
Specific Gravity	Massa específica à 25°C (GMT 4003)	g/cm³	1.045	1.085	1.066

Approved by (Aprovado por): Igor Silva

Quality Representative (Representante da qualidade): Guilherme Pulici

This is an electronic approval. (Esta é uma aprovação electronic):

Guilherme Pulici

COA Product Comments: ATENÇÃO - Buscando a garantia da qualidade do produto, antes do uso, realizar devida homogeneização. CLORETOS: Este produto é considerado isento de íons cloretos de acordo com a norma ABNT NBR 11768-1:2019. HOMOGENEIDADE: A GCP recomenda garantir a homogeneidade deste produto antes de sua utilização.

REDUTOR DE AGUA TIPO 2 - RETARDADOR DE PEGA - RA2-R / MODIFICADOR DE VISCOSIDADE ANTISEGREGANTE - MV-AS

Printed By: GPulici | Page 1 of 1 | Printed On: 26 Oct 2022 14:42