

**EFEITO DA ULTRASONICAÇÃO DA SÍLICA ATIVA E DA
NANOSSÍLICA NA MICROESTRUTURA DAS PASTAS TERNÁRIAS
DE CIMENTO**

YURI SOTERO BOMFIM FRAGA

**DISSERTAÇÃO DE 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

**EFEITO DA ULTRASONICAÇÃO DA SÍLICA ATIVA E DA NANOSSÍLICA NA
MICROESTRUTURA DAS PASTAS TERNÁRIAS DE CIMENTO**

YURI SOTERO BOMFIM FRAGA

ORIENTADOR: PROF. JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO, Dr.

COORIENTADORA: PROF.^a VALDIRENE MARIA SILVA CAPUZZO, Dr.^a

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

PUBLICAÇÃO: E.DM – 05A/19
BRASÍLIA/DF: MARÇO – 2019

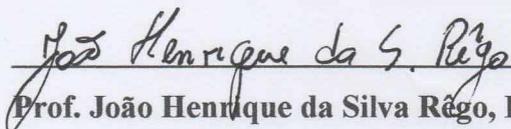
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**EFEITO DA ULTRASONICAÇÃO DA SÍLICA ATIVA E DA NANOSSÍLICA NA
MICROESTRUTURA DAS PASTAS TERNÁRIAS DE CIMENTO**

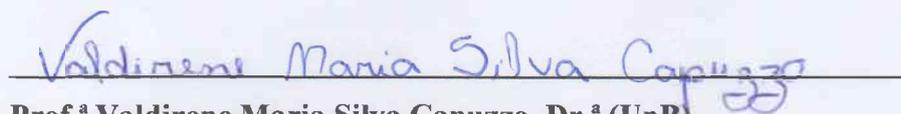
YURI SOTERO BOMFIM FRAGA

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

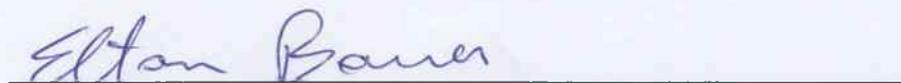
APROVADA POR:



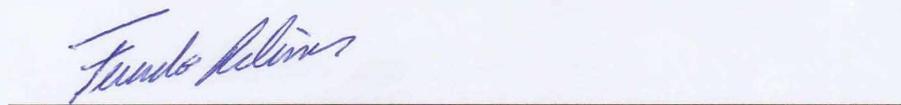
Prof. João Henrique da Silva Régio, Dr. (UnB)
(Orientador)



Prof.^a Valdirene Maria Silva Capuzzo, Dr.^a (UnB)
(Coorientadora)



Prof. Elton Bauer, Dr. (UnB)
(Examinador Interno)



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

BRASÍLIA/DF, 12 DE MARÇO DE 2019.

FICHA CATALOGRÁFICA

FRAGA, YURI SOTERO BOMFIM

Efeito da Ultrasonicação da Sílica Ativa e da Nanossílica na Microestrutura das Pastas Ternárias de Cimento [Distrito Federal] 2019.

xxii, 109p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Estruturas e Construção Civil, 2019).
Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Sílica Ativa

2. Nanossílica coloidal

3. Microestrutura

4. Ultrasonicação

I. ENC/FT/UnB

II. Título (Mestre)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FRAGA, Y. S. B. (2019). Efeito da Ultrasonicação da Sílica Ativa e da Nanossílica na Microestrutura das Pastas Ternárias de Cimento, Publicação E.DM – 05A/19, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 109p.

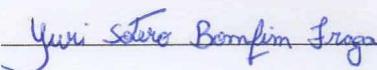
CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Yuri Sotero Bomfim Fraga.

TÍTULO: Efeito da Ultrasonicação da Sílica Ativa e da Nanossílica na Microestrutura das Pastas Ternárias de Cimento.

GRAU: Mestre ANO: 2019

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 desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.



Yuri Sotero Bomfim Fraga
CLN 208, bloco C, apartamento 115 – Asa Norte
CEP: 70.853-530 Brasília – DF – Brasil
E-mail: yurisotero.engcivil@gmail.com

Dedico este trabalho aos meus pais Roberto Sotero Fraga Silva e Maria Nilda Bomfim Fraga.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço a Deus por sempre iluminar o meu caminho e as minhas escolhas.

Aos meus pais, Maria Nilda e Roberto Sotero, por todo apoio e incentivo. Reconheço e sou grato por todo o esforço que fizeram para a conclusão de mais uma importante etapa na minha vida. À minha irmã Yasmim Sotero pela amizade e pela referência que é para mim.

À minha noiva, Camila Alice, por todo amor, companheirismo e incentivo desde a época do colégio. Obrigado por estar ao meu lado e me apoiar tanto nos momentos bons como nos momentos mais difíceis.

Aos meus orientadores, professor João Henrique e professora Valdirene Capuzzo, por todos os ensinamentos e orientações durante a realização dessa pesquisa. Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção da Universidade de Brasília por compartilharem experiências e conhecimento.

Aos professores Elton Bauer e Fernando Pelisser, por aceitarem o convite para avaliar e contribuir para a melhoria dessa dissertação de mestrado.

Ao amigo Bruno, pelo auxílio na minha chegada à Brasília. Obrigado pelo apoio que foi fundamental para a minha adaptação durante o período de mestrado.

Aos grandes amigos que conheci durante o mestrado: Fábio, Thiago, Augusto, Izabel, Danilo, Iago, Paulo, Carla, Patrícia, Antonildo, Adriano, Divino, Gabriel e Pedro. Obrigado pela convivência e pelo companheirismo.

Ao Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB) pela disponibilização dos equipamentos e instalações para a realização dos ensaios.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (IG/UnB) pela realização dos ensaios de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microssonda eletrônica.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB) pela realização do ensaio de espectroscopia por ressonância magnética nuclear.

Ao Laboratório de Análise Instrumental da Universidade de Brasília pela realização do ensaio de termogravimetria.

Ao professor Daniel Andrade e à Universidade Estadual de Goiás pela realização do ensaio de espectroscopia no infravermelho.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACER/UFRGS) pelos ensaios de granulometria à laser e área específica B.E.T. da sílica ativa utilizada nessa pesquisa.

Ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC/USP) pela realização do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas de cimento.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro para a realização dessa pesquisa.

“O segredo do sucesso é a constância do propósito”.

(Benjamin Disraeli)

RESUMO

EFEITO DA ULTRASONICAÇÃO DA SÍLICA ATIVA E DA NANOSSÍLICA NA MICROESTRUTURA DAS PASTAS TERNÁRIAS DE CIMENTO

Autor: Yuri Sotero Bomfim Fraga

Orientador: Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Valdirene Maria Silva Capuzzo

Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, março de 2019

A sílica ativa (SF) e a nanossílica (NS) são cada vez mais estudadas para a produção de materiais cimentícios de alto desempenho. O potencial reativo desses materiais muitas vezes é reduzido devido ao elevado grau de aglomeração dessas pequenas partículas. Alguns pesquisadores estudaram métodos para dispersar a SF ou a NS, como a utilização de misturadores rotacionais e ultrasonicadores. Apesar disso, não foram encontrados estudos sobre o efeito da ultrasonicação conjunta desses materiais na microestrutura de pastas ternárias de cimento. Dessa forma, essa pesquisa tem como objetivo avaliar o efeito da ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica coloidal na resistência à compressão e na microestrutura de pastas ternárias de cimento Portland. Foram estudadas sete pastas de cimento para verificar o efeito isolado da ultrasonicação da sílica ativa no teor de 10% e da nanossílica coloidal no teor de 2%, bem como o efeito da ultrasonicação conjunta de 8% da SF e 2% da NS em substituição ao cimento Portland. A SF e a NS foram ultrasonicadas por 10 minutos com amplitude de 75%. Para avaliação da microestrutura das pastas, foram realizados os ensaios de difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG), espectroscopia no infravermelho, microsonda eletrônica com espectrômetros de comprimento de onda (WDS), espectroscopia por ressonância magnética nuclear no estado sólido ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si) e porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Os resultados mostraram que ao ultrasonicar a SF, houve maior produção de C-S-H, maior refinamento dos poros e maior resistência à compressão quando comparada com a pasta com SF sem o processo de ultrasonicação, comprovando a efetividade desse método para a dispersão dessas partículas. A ultrasonicação da nanossílica coloidal não resultou em diferenças significativas na microestrutura e no desempenho mecânico das pastas. Além disso, foi observado o aumento significativo da resistência à compressão com 1 e 3 dias da pasta com SF e NS coloidal ultrasonicadas em conjunto. Dessa forma, foi possível concluir que a ultrasonicação foi eficiente para dispersar os aglomerados de sílica ativa, porém não influenciou significativamente no tamanho das partículas de nanossílica coloidal. A ultrasonicação das misturas ternárias alterou a morfologia do C-S-H e refinou a estrutura porosa das pastas.

Palavras-chave: sílica ativa, nanossílica coloidal, microestrutura, ultrasonicação.

ABSTRACT

ULTRASONICATION EFFECT OF SILICA FUME AND NANOSILICA ON MICROSTRUCTURE OF TERNARY CEMENT PASTES

Author: Yuri Sotero Bomfim Fraga

Advisor: João Henrique da Silva Rêgo, DSC.

Co-advisor: Valdirene Maria Silva Capuzzo, DSC.

Postgraduate Program in Structures and Civil Construction

Brasilia, march of 2019

Silica fume (SF) and nanosilica (NS) are studied for the production of high performance cementitious materials. The reactive potential of these materials is often reduced due to the high degree of agglomeration of these small particles. Some researchers have studied methods to disperse SF or NS such as the use of rotational mixers and ultrasonicators, however no studies have been found on the ultrasonication effect of SF and NS on the microstructure of ternary cement pastes. Thus, this research aims to evaluate the effect of ultrasonication of silica fume and colloidal nanosilica on compressive strength and microstructure of ternary cement pastes. Seven cement pastes were studied in order to verify the isolated effect of ultrasonication of 10% of silica fume and 2% of colloidal nanosilica, as well as the effect of the combined ultrasonication of 8% of SF and 2% of NS in replacement to Portland cement. The SF and NS were ultrasonicated for 10 minutes with an amplitude of 75%. To evaluate the microstructure of the pastes, it was performed X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG/DTG), infrared spectroscopy (FTIR), electron probe microanalysis (EPMA) with spectrometers of the wavelength disperse type (WDS), ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR-MAS ^{29}Si) and mercury intrusion porosimetry (MIP). The results showed that the ultrasonication of SF resulted in higher C-S-H production, higher pore refinement and higher compressive strength when compared to SF paste without the ultrasonication, proving the effectiveness of this method to disperse these particles. The ultrasonication of colloidal nanosilica resulted in insignificant differences on the microstructure and on the mechanical performance of the pastes. In addition, a significant increase on the compressive strength of the paste with combined ultrasonicated SF and colloidal NS was observed at 1 and 3 days. Therefore, it was possible to conclude that the ultrasonication was efficient to disperse the silica fume clusters, however there were no significant effects of the ultrasonication of the colloidal nanosilica. Furthermore, the ultrasonication of the ternary pastes changed the morphology of C-S-H that provided higher refinement of the porous structure of the pastes.

Keywords: silica fume, colloidal nanosilica, microstructure, ultrasonication.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Importância do Tema	1
1.2	Motivação da Pesquisa	2
1.3	Objetivos	3
1.3.1	Objetivo geral	3
1.3.2	Objetivos específicos	3
1.4	Estrutura da Dissertação	4
2	REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1	Cimento Portland	5
2.2	Sílica Ativa	6
2.3	Nanossílica	9
2.4	Pesquisas Recentes com Sílica Ativa e/ou Nanossílica	13
2.5	Métodos de Dispersão da Sílica Ativa e da Nanossílica	14
2.5.1	Dispersão com misturador rotacional	16
2.5.2	Ultrasonicação	16
2.6	Técnicas Utilizadas Para Avaliação da Microestrutura de Pastas de Cimento	18
2.6.1	Difração de raios-X (DRX)	19
2.6.2	Termogravimetria (TG/DTG)	21
2.6.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	22
2.6.4	Microssonda eletrônica - análises pontuais quantitativas (WDS)	24
2.6.5	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear no estado sólido ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si)	27
2.6.6	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)	29
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.1	Materiais Utilizados	33
3.2	Metodologia	33
3.2.1	Caracterização dos materiais	33
3.2.1.1	Tempo de pega	34
3.2.1.2	Finura por peneiramento	34
3.2.1.3	Massa específica	35
3.2.1.4	Resistência à compressão do cimento Portland	35

3.2.1.5	Difração de raios-X (DRX).....	35
3.2.1.6	Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX).....	36
3.2.1.7	Densidade aparente no estado solto	37
3.2.1.8	Granulometria a laser	37
3.2.1.9	Área específica B.E.T.	37
3.2.1.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
3.2.1.11	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	38
3.2.1.12	Determinação do teor de sólidos	39
3.2.1.13	Determinação do pH.....	39
3.2.1.14	Resumo da caracterização dos materiais	39
3.2.2	Classificação das variáveis da pesquisa	40
3.2.3	Processo de ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica	41
3.2.4	Preparação das pastas de cimento	42
3.2.5	Verificação da resistência à compressão das pastas	44
3.2.6	Preparação das amostras para os ensaios microestruturais	45
3.2.7	Ensaio microestruturais das pastas de cimento	46
3.2.7.1	Difração de raios-X (DRX).....	47
3.2.7.2	Termogravimetria (TG/DTG)	48
3.2.7.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	48
3.2.7.4	Microssonda eletrônica - análises pontuais quantitativas (WDS).....	50
3.2.7.5	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear no estado sólido ²⁹ Si (RMN- MAS ²⁹ Si)	51
3.2.7.6	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).....	52
3.2.8	Resumo dos ensaios microestruturais nas pastas	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	Caracterização dos Materiais.....	54
4.1.1	Cimento Portland	54
4.1.2	Nanossílica coloidal	55
4.1.3	Sílica ativa.....	56
4.1.4	Aditivo superplastificante	58
4.2	Efeito da Ultrasonicação no Tamanho das Partículas de Sílica Ativa e Nanossílica	58
4.2.1	Sílica Ativa.....	58
4.2.2	Nanossílica Coloidal	60

4.3	Teor de Aditivo Superplastificante das Pastas.....	60
4.4	Resistência à Compressão das Pastas	62
4.5	Microestrutura das Pastas	65
4.5.1	Difração de raios-X (DRX).....	65
4.5.2	Termogravimetria (TG/DTG)	69
4.5.3	Espectroscopia no infravermelho.....	76
4.5.4	Microsonda eletrônica – análises pontuais quantitativas (WDS).....	79
4.5.5	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN-MAS ²⁹ Si)	80
4.5.6	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).....	82
4.5.7	Resumo dos resultados das pastas.....	85
5	CONCLUSÕES	86
5.1	Sugestões Para Trabalhos Futuros	89
	REFERÊNCIAS	90
	APÊNDICE A- RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS	103
	APÊNDICE B- ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS	104
	APÊNDICE C- HISTOGRAMAS DA RELAÇÃO Ca/Si DO C-S-H DAS PASTAS AOS 28 DIAS DE HIDRATAÇÃO	105
	APÊNDICE D- ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA RELAÇÃO Ca/Si DO C-S-H DAS PASTAS AOS 28 DIAS DE HIDRATAÇÃO	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de obtenção da sílica ativa (GUIMARÃES, 2014).....	6
Figura 2 – Efeito fíler da sílica ativa em materiais cimentícios (SOUSA, 2017).	8
Figura 3 – Micrografia de uma amostra polida de argamassa com sílica ativa aglomerada (JUENGER e OSTERTAG, 2004).....	9
Figura 4 – Granulometria do cimento, da sílica ativa e da nanossílica (FLORES <i>et al.</i> , 2017).9	
Figura 5 – Teor de água requerido e tempos de pega de pastas de cimento com nanossílica (ABD.EL.ALEEM <i>et al.</i> , 2014).	10
Figura 6 – Resistência à compressão de pastas de cimento Portland com sílica ativa e com nanossílica (FLORES <i>et al.</i> , 2017).....	12
Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura da nanossílica (CHOO LAEI <i>et al.</i> , 2012)...	14
Figura 8 – Equipamentos utilizados na dispersão da sílica ativa: (a) misturador rotacional com hélice naval IKA, modelo Labortechnik RW20, com potência do motor 70/35 W e rotação máxima 2.500 rpm; (b) dispersor de elevada energia de cisalhamento IKA modelo Labortechnik T25 basic com potência 500/300 W e rotação máxima 24.000 rpm (ROMANO <i>et al.</i> , 2008).....	16
Figura 9 – Imagens do MEV (a) sílica ativa não densificada e não dispersa; (b) sílica ativa densificada e não dispersa; (c) sílica ativa não densificada dispersa com ultrassom; (d) sílica ativa densificada dispersa com ultrassom (ZHANG <i>et al.</i> , 2016b).....	17
Figura 10 – Resultado de granulometria da sílica ativa após a ultrasonicação (a) sílica ativa densificada ultrasonicada (SSF); (b) sílica ativa não densificada ultrasonicada (SNSF) (RODRÍGUEZ <i>et al.</i> , 2012).	18
Figura 11 – Ilustração da Lei de Bragg (GOBBO, 2009).	19
Figura 12 – Difractogramas de raios-X das pastas aos 7, 28 e 90 dias (SENFF <i>et al.</i> , 2010). ..	20
Figura 13 – Curvas de DTG das pastas aos 28 dias de hidratação (GHODDOUSI <i>et al.</i> , 2018).....	22
Figura 14 – Espectros no infravermelho da pasta referência (CPV), com 10% de metacaulim (MK), com 10% de sílica ativa (SF), com 9% de metacaulim e 1% de nanossílica (9MK 1NS) e com 9% de sílica ativa e 1% de nanossílica (9SF 1NS) (RÊGO <i>et al.</i> , 2019).....	23
Figura 15 – Histograma esquemático da escala de cinza dos compostos de uma pasta de cimento (SHARMA <i>et al.</i> , 2019).	25
Figura 16 – Identificação dos elementos através da escala de cinza (SILVA, 2007).	25

Figura 17 – Identificação das fases do clínquer e dos produtos de hidratação do cimento em função da relação Ca/Si (KRAKOWIAK <i>et al.</i> , 2015).	26
Figura 18 – Conectividades de uma cadeia de silicatos no C-S-H (MONASTERIO <i>et al.</i> , 2015).	28
Figura 19 – Estrutura porosa de uma pasta de cimento (POWERS, 1958).	30
Figura 20 – Distribuição dos poros em pastas de cimento com sílica ativa ou nanossílica através do ensaio de PIM (FLORES <i>et al.</i> , 2017).	31
Figura 21 – Porosidade total de pastas com sílica ativa e com nanossílica coloidal (LIM <i>et al.</i> , 2018).	32
Figura 22 – Organograma da caracterização dos materiais.	34
Figura 23 – Processo de moagem para realização do ensaio de DRX.	35
Figura 24 – Difratorômetro de raios-X.	36
Figura 25 – Microscópio eletrônico de varredura.	38
Figura 26 – Equipamento utilizado no ensaio de DLS.	38
Figura 27 – Ultrasonicador utilizado na pesquisa.	41
Figura 28 – Parâmetros de entrada para o processo de ultrasonicação.	41
Figura 29 – Misturador planetário utilizado na pesquisa.	43
Figura 30 – Verificação do espalhamento das pastas.	44
Figura 31 – Etapas da paralisação da hidratação das pastas (a) imersão em isopropanol por 6 horas; (b) secagem em estufa à 40±1°C por 24 horas; (c) armazenamento com sílica gel e cal sodada; (d) vedação dos potes.	45
Figura 32 – Organograma dos ensaios microestruturais nas pastas.	47
Figura 33 – Analisador térmico utilizado no ensaio de termogravimetria.	48
Figura 34 – Prensa para preparação das pastilhas do ensaio de espectroscopia no infravermelho.	49
Figura 35 – Espectrofotômetro de infravermelho.	49
Figura 36 – Microsonda eletrônica utilizada na pesquisa.	50
Figura 37 – C-S-H identificado pela escala de cinza.	51
Figura 38 – Espectrômetro de ressonância magnética nuclear.	51
Figura 39 – Difratorograma de raios-X do CP V-ARI.	55
Figura 40 – Difratorograma de raios-X da nanossílica.	56
Figura 41 – Curva granulométrica da SF.	57
Figura 42 – Difratorograma de raios-X da sílica ativa.	57

Figura 43 – Micrografia da sílica ativa com ampliação de (a)100 x; (b) 328 x; (c) 1159 x; (d) 2328 x.....	58
Figura 44 – Micrografia das pastas aos 28 dias de hidratação (a) 10SF; (b) 8SF2NS; (c) 10SFU; (d) 8SFU2NSU.....	59
Figura 45 – Tamanho das partículas de nanossílica coloidal em seu estado natural e após a ultrasonicação.....	60
Figura 46 – Teor de aditivo superplastificante em relação à massa de materiais cimentícios das pastas.	60
Figura 47 – Resistência média à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias.	62
Figura 48 – Difratoograma de raios-X das pastas com 1 dia de hidratação.....	65
Figura 49 – Difratoograma de raios-X das pastas com 3 dias de hidratação.	66
Figura 50 – Difratoograma de raios-X das pastas com 7 dias de hidratação.	67
Figura 51 – Difratoograma de raios-X das pastas com 28 dias de hidratação.	67
Figura 52 – Curvas de (a) TG; (b) DTG das pastas com 1 dia de hidratação.	69
Figura 53 – Curvas de (a) TG; (b) DTG das pastas com 3 dias de hidratação.....	71
Figura 54 – Curvas de (a) TG; (b) DTG das pastas com 7 dias de hidratação.....	72
Figura 55 – Curvas de (a) TG; (b) DTG das pastas com 28 dias de hidratação.....	74
Figura 56 – Espectros no infravermelho das pastas aos 28 dias.	76
Figura 57 – Espectros no infravermelho na região referente ao CH das pastas aos 28 dias. ...	77
Figura 58 – Espectros no infravermelho na região referente ao C-S-H das pastas aos 28 dias.....	78
Figura 59 – Resultados de espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si das pastas aos 28 dias (a) REF; (b) 2NS; (c) 2NSU; (d) 10SF; (e) 10SFU; (f) 8SF2NS; (g) 8SFU2NSU.....	81
Figura 60 – (a) Volume incrementado intrudido com escala real na faixa de 5 nm até 200 nm; (b) volume acumulado de intrusão de mercúrio nas pastas aos 28 dias de hidratação com escala logarítmica de 5 nm até 10000 nm.	83
Figura 61 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra REF aos 28 dias de hidratação.....	105
Figura 62 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 2NS aos 28 dias de hidratação.....	105
Figura 63 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 2NSU aos 28 dias de hidratação.....	106
Figura 64 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 10SF aos 28 dias de hidratação.....	106

Figura 65 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 10SFU aos 28 dias de hidratação..	107
Figura 66 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 8SF2NS aos 28 dias de hidratação.	107
Figura 67 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 8SFU2NSU aos 28 dias de hidratação.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Requisitos químicos e físicos da sílica ativa (ABNT NBR 13956-1, 2012).	7
Tabela 2 – Proporção de mistura e resistência à compressão de pastas de cimento com nanossílica (NS) e sílica ativa (SF) (QING <i>et al.</i> , 2007).....	11
Tabela 3 – Proporção de mistura e resistência de pastas ternárias com sílica ativa e nanossílica (ZHANG <i>et al.</i> , 2016c).	12
Tabela 4 – Faixas de temperatura referentes à decomposição do C-S-H, do CH e do CaCO ₃	21
Tabela 5 – Identificação dos produtos de hidratação através da relação entre óxidos (TAYLOR e NEWBURY, 1984; SILVA, 2007).....	26
Tabela 6 – Faixas de descolamentos químicos (ppm) em função das conectividades do ²⁹ Si (PÉREZ <i>et al.</i> , 2014).	28
Tabela 7 – Comprimento médio da cadeia (MCL) do C-S-H das pastas com nanossílica (PÉREZ <i>et al.</i> , 2014).....	29
Tabela 8 – Classificação dos poros.	30
Tabela 9 – Quantitativo de materiais para a moldagem de 7 corpos de prova de pastas.	42
Tabela 10 – Resultados de caracterização do cimento Portland.	54
Tabela 11 – Resultados de caracterização da nanossílica coloidal.	55
Tabela 12 – Resultados de caracterização da sílica ativa.	56
Tabela 13 – Resultados de caracterização do aditivo superplastificante.....	58
Tabela 14 – ANOVA para a resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação. .	63
Tabela 15 – Classificação por grupos de resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação.	63
Tabela 16 – Quantificação dos resultados de termogravimetria das pastas com 1 dia de hidratação.	70
Tabela 17 – Quantificação dos resultados de termogravimetria das pastas com 3 dias de hidratação.	71
Tabela 18 – Quantificação dos resultados de termogravimetria das pastas com 7 dias de hidratação.	73
Tabela 19 – Quantificação dos resultados de termogravimetria das pastas com 28 dias de hidratação.	74
Tabela 20 – ANOVA para a relação Ca/Si do C-S-H das pastas aos 28 dias de hidratação....	79

Tabela 21 – Relação Ca/Si do C-S-H das pastas aos 28 dias de hidratação.....	79
Tabela 22 – Comprimento médio da cadeia (MCL) do C-S-H das pastas aos 28 dias.	81
Tabela 23 – Resultados do ensaio de PIM das pastas aos 28 dias de hidratação.	83
Tabela 24 – Resultados de resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.	103
Tabela 25 – Estatística descritiva de resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.	104
Tabela 26 – Estatística descritiva da relação Ca/Si do C-S-H das pastas aos 28 dias de hidratação.	109

LISTA DE QUADROS

Quadro 1– Pesquisas com sílica ativa e/ou nanossílica em materiais cimentícios.....	13
Quadro 2– Métodos para dispersão da sílica ativa e da nanossílica.....	15
Quadro 3– Fases presentes na pasta de cimento em função do tom de cinza (SILVA, 2007). 24	
Quadro 4– Resumo da caracterização dos materiais.....	39
Quadro 5– Variáveis dependentes e independentes do programa experimental.	40
Quadro 6– Nomenclatura e composição dos traços.	42
Quadro 7– Resumo dos ensaios realizados nas pastas.	53
Quadro 8– Resumo da influência do processo de ultrasonicação da nanossílica coloidal e/ou da sílica ativa nos parâmetros avaliados das pastas aos 28 dias de hidratação.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/agl - água/aglomerante

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – American Society for Testing and Materials

Ca/Si – CaO/SiO₂

CAD – Concreto de alto desempenho

CH – Hidróxido de cálcio

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

C₂S – Silicato dicálcico

C₃S – Silicato tricálcico

C₃A – Aluminato tricálcico

C₄AF – Ferroaluminato tetracálcico

DLS – Dynamic light scattering (espalhamento dinâmico de luz)

DRX- Difração de raios-X

DTG – Derivada da termogravimetria

FRX – Fluorescência de raios-X

ICDD – International Centre for Diffraction Data

MCL – Comprimento médio da cadeia

MCSs – Materiais cimentícios suplementares

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

NBR- Norma Brasileira Regulamentadora

NS - Nanossílica

PIM – Porosimetria por intrusão de mercúrio

RMN – Ressonância magnética nuclear

SF – Sílica ativa

SP – Superplastificante

TG- Termogravimetria

1 INTRODUÇÃO

Nesse item estão descritos a importância do tema, a motivação da pesquisa, os objetivos e a estrutura da dissertação.

1.1 Importância do Tema

Os materiais cimentícios são muito utilizados na indústria da construção civil. A partir de pesquisas com o objetivo de melhorar as suas propriedades surgiram os materiais cimentícios de alto desempenho, que são materiais com aplicações específicas em estruturas especiais. É fundamental o desenvolvimento de novas pesquisas para melhorar as propriedades no estado fresco e no estado endurecido desses materiais. As propriedades mecânicas do concreto de alto desempenho (CAD), por exemplo, permitem modificações das regras de projeto que são aplicáveis aos concretos convencionais, possibilitando a execução de estruturas com maior índice de esbeltez (CITEK *et al.*, 2016).

As principais propriedades dos materiais cimentícios de alto desempenho no estado endurecido são elevada resistência mecânica e elevada durabilidade. Essas propriedades geralmente são alcançadas com a produção de materiais cimentícios com baixa relação água/aglomerante (a/agl) e com a utilização de materiais cimentícios suplementares (MCSs) altamente reativos e nanomateriais. Alguns dos MCSs altamente reativos mais pesquisados são sílica ativa (SF), metacaulim e cinza da casca de arroz com queima e moagem controladas e alguns dos nanomateriais mais pesquisados são nanossílica (NS) e nanotubos de carbono.

A alta reatividade pozolânica da SF é atribuída pelo elevado grau de amorfismo e pela elevada superfície específica de suas partículas. Ela contribui para a redução da porosidade, para o refinamento da distribuição do tamanho dos poros e para a criação de uma microestrutura densa dos materiais cimentícios. Apesar disso, as partículas de SF possuem elevada tendência de aglomeração, o que reduz o seu efeito nos materiais cimentícios (ZHANG *et al.*, 2016a).

Devido à necessidade de melhorar cada vez mais as propriedades dos materiais cimentícios de alto desempenho, é crescente o número de pesquisas com partículas cada vez menores. Nos últimos anos, a utilização de NS ganhou destaque por contribuir para a melhoria na durabilidade e aumento das resistências à flexão e à compressão dos materiais cimentícios devido à sua alta reatividade e ao efeito filler (CAI *et al.*, 2017). Porém, assim como a SF, as partículas de NS possuem elevada tendência de aglomeração. Dessa forma, é importante o estudo de métodos

que desaglomerem as partículas de SF e NS para melhorar as propriedades dos materiais cimentícios de alto desempenho.

Os métodos encontrados na literatura para dispersar esses materiais foram através de misturadores rotacionais e ultrasonicadores. Na pesquisa realizada por Romano *et al.* (2008), apesar do misturador rotacional conseguir dispersar parte da SF, recomendou-se o estudo de outros métodos mais eficientes para dispersar essas partículas. A utilização de ultrasonicadores mostrou-se mais promissora, pois conseguiu dispersar não só as partículas de SF como também de NS (BARKOULA *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016b; CAI *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2018; RECHES *et al.*, 2018).

1.2 Motivação da Pesquisa

Essa dissertação está inserida na linha de pesquisa “Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção” do Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC/UnB). Nos últimos anos, o PECC tem desenvolvido pesquisas com materiais cimentícios suplementares altamente reativos e nanomateriais (RÊGO *et al.*, 2014; RÊGO *et al.*, 2015; CUNHA *et al.*, 2016; PINHEIRO, 2016; AGOSTINHO, 2017; GOMIDES *et al.*, 2017; SILVA JUNIOR, 2017; VIEIRA, 2017; ANDRADE *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2018; RÊGO *et al.*, 2019; ANDRADE *et al.*, 2019). Esses estudos buscaram investigar a influência desses materiais nas propriedades reológicas, mecânicas e microestruturais de pastas, argamassas e concretos.

De acordo com a metodologia proposta por Mariano e Santos (2017), foi realizada uma revisão da literatura com enfoque meta analítico nas bases de dados Web of Science, Scopus e Portal de Periódicos CAPES. Os descritores utilizados foram: “nanosilica”, “sílica fume”, “ultrasonication”, “dispersion” e “Portland cement”.

Os artigos pesquisados mostraram que a sílica ativa e a nanossílica contribuem para a melhoria das propriedades dos materiais cimentícios de alto desempenho. Apesar disso, observou-se que a sílica ativa e a nanossílica possuem alta tendência de aglomeração, o que diminui o potencial reativo dessas partículas e consequentemente o efeito desses materiais em pastas, argamassas e concretos. Além disso, diversos pesquisadores têm demonstrado a necessidade de melhorar o conhecimento sobre esses materiais (HOU *et al.*, 2013; FERNÁNDEZ *et al.*, 2013; GUERRERO *et al.*, 2014; AHARI *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016; BHATTACHARYA e HARISH, 2018; RÊGO *et al.*, 2019).

Recentemente alguns pesquisadores (ZHANG *et al.*, 2016c; LI *et al.*, 2017; GHODDOUSI *et al.*, 2018; ANDRADE *et al.*, 2019) observaram um efeito sinérgico ao utilizar a sílica ativa em conjunto com a nanossílica em misturas ternárias de cimento. Esse efeito sinérgico potencializou os resultados obtidos quando comparados com os resultados em que a sílica ativa ou a nanossílica foram utilizadas individualmente.

Apesar do crescente número de pesquisas sobre o tema, não foram encontrados estudos sobre o efeito da ultrasonicação conjunta da sílica ativa e da nanossílica coloidal na microestrutura de materiais cimentícios de alto desempenho. Isso representa uma lacuna importante para a comunidade científica atualmente.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

Essa pesquisa tem como objetivo geral avaliar o efeito da ultrasonicação da sílica ativa e/ou da nanossílica coloidal utilizadas em substituição parcial ao cimento Portland na resistência à compressão e na microestrutura de pastas ternárias de cimento Portland.

1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos dessa pesquisa são:

- Verificar o efeito da ultrasonicação no tamanho das partículas de nanossílica coloidal (NS) e de sílica ativa (SF);
- Analisar o efeito da ultrasonicação da NS e/ou da SF na consistência das pastas binárias e ternárias de cimento Portland;
- Avaliar o efeito da ultrasonicação da SF e/ou da NS na resistência à compressão e no consumo do hidróxido de cálcio das pastas binárias e ternárias de cimento Portland;
- Verificar o efeito da ultrasonicação da NS e/ou da SF na morfologia do C-S-H formado das pastas binárias e ternárias de cimento Portland;
- Comparar o efeito da ultrasonicação da NS e/ou da SF na porosidade das pastas binárias e ternárias de cimento Portland.

1.4 Estrutura da Dissertação

Esta pesquisa está estruturada em cinco capítulos: introdução, revisão da literatura, procedimento experimental, resultados e conclusões. Esse primeiro capítulo foi a introdução, contendo a importância do tema, a motivação da pesquisa, os objetivos e a estrutura da dissertação.

No segundo capítulo é mostrada a revisão da literatura, abordando cimento Portland, sílica ativa, nanossílica, métodos de dispersão da sílica ativa e da nanossílica e técnicas utilizadas para avaliação da microestrutura de pastas de cimento. Foram coletadas informações em artigos científicos, dissertações e teses sobre a utilização da sílica ativa e da nanossílica em materiais cimentícios e sobre o processo de ultrasonicação para dispersar esses dois materiais.

No terceiro capítulo são expostos os materiais utilizados e a metodologia contendo caracterização dos materiais, classificação das variáveis da pesquisa, processo de ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica, preparação das pastas, verificação da resistência à compressão, preparação das amostras e ensaios microestruturais das pastas de cimento.

No quarto capítulo são apresentados os resultados de caracterização dos materiais e são discutidos o efeito da ultrasonicação no tamanho das partículas de sílica ativa e de nanossílica coloidal, o teor de aditivo superplastificante das pastas para manter a mesma consistência, a resistência à compressão e os ensaios microestruturais das pastas.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões da pesquisa realizada.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesse capítulo são abordados conceitos e pesquisas sobre cimento Portland, sílica ativa, nanossílica, métodos de dispersão da sílica ativa e da nanossílica e técnicas de análise da microestrutura de materiais cimentícios.

2.1 Cimento Portland

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico formado pela mistura de clínquer com gipsita, podendo conter adições conforme estabelecido pela ABNT NBR 16697 (2018). O clínquer é o material resultante da calcinação à 1450 °C da mistura de calcário e argila, podendo utilizar outras matérias-primas para corrigir os teores de óxido de ferro e alumina. Os principais compostos do clínquer são: silicato dicálcico (C_2S), silicato tricálcico (C_3S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) (NEVILLE e BROOKS, 2013).

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), as funções desses compostos são:

- O C_3S e o C_2S são os principais responsáveis pelo ganho de resistência em pastas de cimento Portland. O C_3S favorece o ganho de resistência mecânica nas idades iniciais e o C_2S melhora o desempenho mecânico em idades mais avançadas.
- O C_3A reage rapidamente com a água e é o responsável pela pega e pelo enrijecimento inicial da pasta. Para evitar o rápido início da pega, é utilizado um pequeno teor de gipsita que ao reagir na mistura retarda a pega e o enrijecimento;
- O C_4AF desempenha um papel importante na resistência química do cimento, principalmente no ataque por sulfatos.

Ao utilizar o cimento Portland para produção de materiais cimentícios, tem-se que a composição desses é dada principalmente pelo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH), sulfoaluminatos e poros. O principal produto de hidratação do cimento Portland é o C-S-H, que constitui cerca de 50% a 60% do volume da pasta de cimento. Ele é um dos responsáveis pela resistência mecânica das pastas de cimento (RAKI *et al.*, 2010; PAULON e KIRCHHEIN, 2011).

O CH constitui cerca de 20% a 25% do volume da pasta de cimento. Ele possui estrutura em camadas, com os átomos de cálcio em forma octaédrica e os átomos de oxigênio em forma de

tetraedro. As forças entre as camadas são fracas e ele tem formato característico de prismas hexagonais (PAULON e KIRCHHEIN, 2011).

Os sulfoaluminatos constituem cerca de 15% a 20% do volume da pasta de cimento. A etringita possui formato característico de agulhas, é formada na etapa inicial da hidratação e é responsável pela rigidez inicial dos materiais cimentícios. Com o aumento da idade de hidratação, ela é transformada em monossulfato hidratado, possibilitando o ataque por sulfatos no concreto (PAULON e KIRCHHEIN, 2011; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Os poros completam o volume final das pastas de cimento. Eles possuem diversos tamanhos e podem ser classificados como poros de gel quando possuem diâmetro de até 10 nm ou poros capilares quando possuem diâmetro acima de 10 nm. A porosidade dos materiais cimentícios possui relação direta com o desempenho mecânico e com a durabilidade desses materiais (MINDESS *et al.*, 2002).

Atualmente são pesquisados materiais cimentícios suplementares (MCSs) altamente reativos para serem utilizados em substituição ou em adição ao cimento Portland com o objetivo de reduzir o descarte desses materiais no meio ambiente e de melhorar algumas propriedades de pastas, argamassas e concretos.

2.2 Sílica Ativa

A sílica ativa (SF) é um resíduo da indústria de silício metálico e ligas de ferro-silício, cuja obtenção é através da redução do quartzo pelo carbono. Ela é produzida em grandes fornos elétricos de fusão, que operam em temperaturas acima de 2.000°C. A adição de SF aumenta a coesão, a resistência e a durabilidade dos concretos, melhorando também a fluidez e a zona de transição entre a pasta de cimento e os agregados (TUTIKIAN e DAL MOLIN, 2008). O processo de obtenção da SF é mostrado na figura 1.

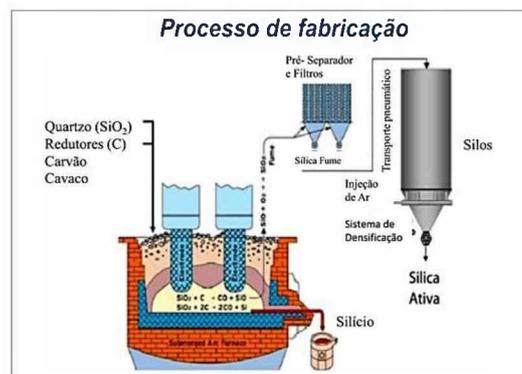


Figura 1 – Processo de obtenção da sílica ativa (GUIMARÃES, 2014).

No Brasil, esse material pode ser utilizado em substituição ao cimento Portland desde que atenda aos requisitos da ABNT NBR 13956-1 (2012), que estabelece os requisitos físicos e químicos para a sílica ativa ser utilizada em materiais cimentícios. A SF é classificada de acordo com a sua densidade aparente no estado solto:

- Sílica ativa não densificada: quando não é submetida ao processo de beneficiamento por aglomeração das partículas, apresentando densidade aparente no estado solto entre 150 kg/m³ e 350 kg/m³;
- Sílica ativa densificada: quando é submetida ao processo de beneficiamento por aglomeração das partículas, apresentando densidade entre 350 kg/m³ e 700 kg/m³.

As partículas de SF não densificada apresentam diâmetros menores que 10 µm, enquanto a SF densificada pode apresentar aglomerados com tamanhos de até centenas de micrômetros. O tamanho dessas partículas influencia diretamente na atividade pozolânica da SF, dessa forma, quanto menor o seu tamanho maior a sua reatividade (BAJJA *et al.*, 2017).

Na tabela 1 são mostrados os requisitos químicos e físicos para a SF ser utilizada em materiais cimentícios.

Tabela 1 – Requisitos químicos e físicos da sílica ativa (ABNT NBR 13956-1, 2012).

Determinação	Unidade	Limite	Método de ensaio
SiO ₂ ^a	%	≥ 85,0	ABNT NBR 13956-2
Umidade ^b	%	≤ 3,0	
Perda ao fogo ^a	%	≤ 6,0	
Equivalente alcalino em Na ₂ O ^a	%	Informar	
Teor de sólidos na dispersão aquosa ^c	%	Não pode variar mais do que ±2% do valor declarado pelo fabricante	
Índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias	%	≥ 105	ABNT NBR 13956-3
Finura por meio da peneira 45 µm	%	≤ 10,0	ABNT NBR 13956-4
Área específica B.E.T. (opcional) ^d	m ² g ⁻¹	15 ≤ B.E.T. ≤ 30	ASTM C 1069

^a A análise química, incluindo a perda ao fogo, deve ser realizada na base seca, ou seja, após a determinação do teor de umidade a (105±5) °C.

^b Não se aplica à sílica ativa na forma de dispersão aquosa.

^c Não se aplica à sílica ativa nas formas densificada e não densificada.

^d O ensaio para a determinação da área específica, pelo método da ASTM C 1069, de acordo com o princípio proposto por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), substituindo-se alumina e quartzo por sílica ativa, deve ser realizado pelo produtor quando solicitado pelo consumidor.

A SF é um material pozolânico altamente reativo devido às suas características como alto teor de SiO_2 (> 90%), seu elevado grau de amorfismo, sua elevada superfície específica e a sua granulometria muito fina. Ela age de duas maneiras na microestrutura dos materiais cimentícios: o efeito pozolânico (químico) no qual a SF reage com o CH liberado durante a hidratação do cimento, formando C-S-H adicional que atua no preenchimento dos vazios capilares e o efeito filer (físico) que densifica a microestrutura, pois as pequenas partículas preenchem os espaços entre os grãos de cimento Portland, conforme mostrado na figura 2, diminuindo a sua porosidade (AITCIN, 2000).

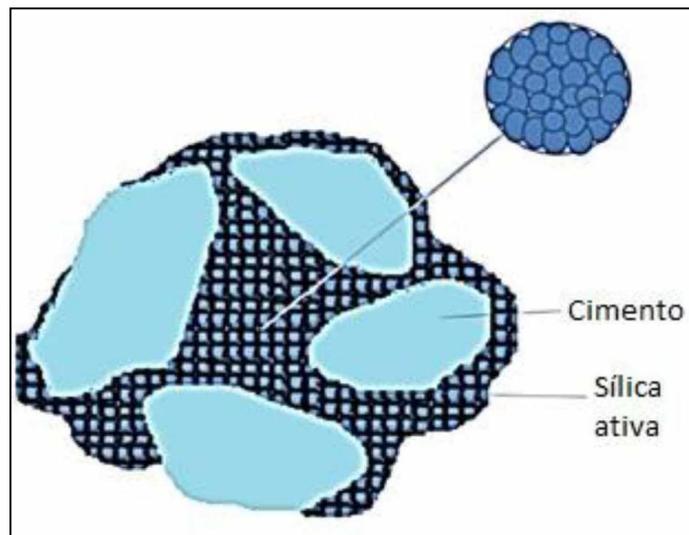


Figura 2 – Efeito filer da sílica ativa em materiais cimentícios (SOUSA, 2017).

No concreto o principal efeito da SF é o refinamento da região de interface entre o agregado e o aglomerante. Ela tende a se concentrar nessa interface, evitando a formação de grandes cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Desse modo, o C-S-H gerado durante as reações pozolânicas e de hidratação aumenta a aderência da matriz com os agregados (KANNING, 2013).

A adição de SF nos materiais cimentícios demanda o aumento da quantidade de água ou a utilização de aditivo superplastificante para manter uma mesma consistência. Para produzir materiais cimentícios de alto desempenho, pode ser adicionada SF até o teor de 10%, porém deve ser feito o uso de aditivo superplastificante para manter a consistência da pasta sem alterar a relação água/aglomerante (KHAYAT e AITCIN, 1992; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Quando a SF é utilizada em conjunto com o cimento Portland, ocorre uma reação pozolânica que aumenta o grau de hidratação do cimento. Além disso, quando dispersas, as partículas de sílica ativa podem atuar como pontos de nucleação que aceleram a hidratação do cimento (LOTHENBACH *et al.*, 2011).

Muitas vezes o potencial reativo da SF é diminuído devido ao seu alto grau de aglomeração. De acordo com Juenger e Ostertag (2004), o elevado grau de aglomeração da SF pode gerar reações de expansão que resultam em fissuras com origem no centro da SF, conforme mostrado na figura 3. Dessa forma, pode haver aumento da porosidade do material cimentício ao incorporar sílica ativa com elevado grau de aglomeração.

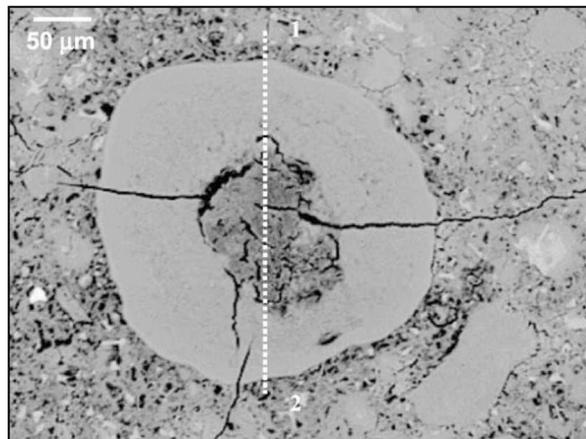


Figura 3 – Micrografia de uma amostra polida de argamassa com sílica ativa aglomerada (JUENGER e OSTERTAG, 2004).

2.3 Nanossílica

A nanossílica (NS) possui as mesmas propriedades químicas que a SF, porém possui maior reatividade devido à maior superfície específica e ao menor tamanho das suas partículas quando comparadas com o cimento Portland e com a SF, conforme mostrado na figura 4 (FLORES *et al.*, 2017).

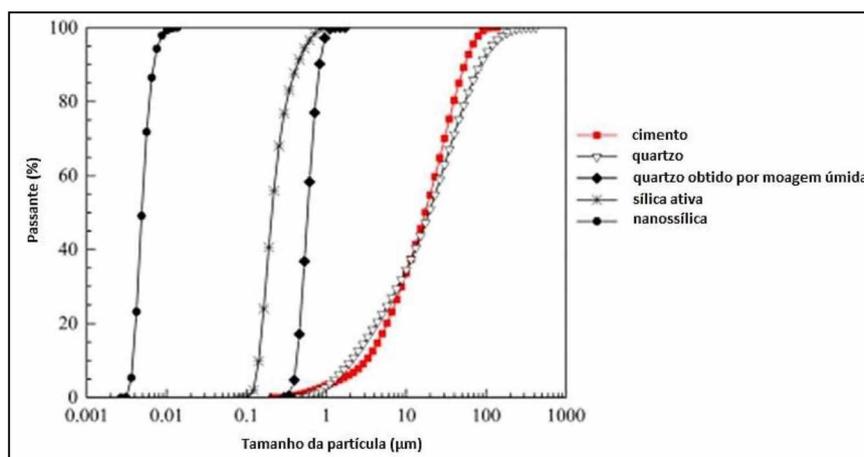


Figura 4 – Granulometria do cimento, da sílica ativa e da nanossílica (FLORES *et al.*, 2017).

Atualmente a NS é comercializada em pó ou em suspensão aquosa (coloidal). A NS coloidal é um sistema no qual as partículas de NS são dispersas em uma solução aquosa com dispersantes.

Esse sistema deve ser capaz de evitar a sedimentação e a aglomeração das partículas de NS devido às forças de Van Der Waals. Dessa forma, a estabilidade do sistema coloidal é obtida pela força de repulsão entre as partículas.

Quando as dimensões de um material são reduzidas, as suas propriedades são alteradas. Quanto menor o tamanho da partícula e maior a sua superfície específica, maior é a sua reatividade. Dessa forma, a NS demonstra ser mais eficiente no ganho de resistência de materiais cimentícios quando comparada com a SF, pois possui maior impacto tanto no efeito filer como na reação pozolânica. Esse comportamento resulta na melhoria da microestrutura com o refinamento dos poros que melhora as propriedades mecânicas dos materiais cimentícios (GLEIZE, 2011).

Dessa forma, a análise da distribuição granulométrica é muito importante no estudo de nanomateriais. De acordo com Jafari *et al.* (2014), o ensaio de espalhamento dinâmico de luz (DLS) é bastante preciso nessa análise. Esse método é baseado no movimento Browniano das partículas suspensas em uma fase líquida (NOBBMANN *et al.*, 2007).

De acordo com Abd.El.Aleem *et al.* (2014), a NS contribui não apenas no efeito filer, mas também como ativador para promover a reação pozolânica em materiais cimentícios, o que potencializa a formação de produtos de hidratação. Devido à aceleração do processo de hidratação das fases do cimento por causa da elevada finura e da elevada superfície específica da NS, foi necessário aumentar o teor de água requerida para alcançar a consistência padrão com o aumento da quantidade de NS até o teor de 6%. Devido ao maior teor de água, os tempos de pega aumentaram com o aumento do teor de substituição, conforme mostrado na figura 5.

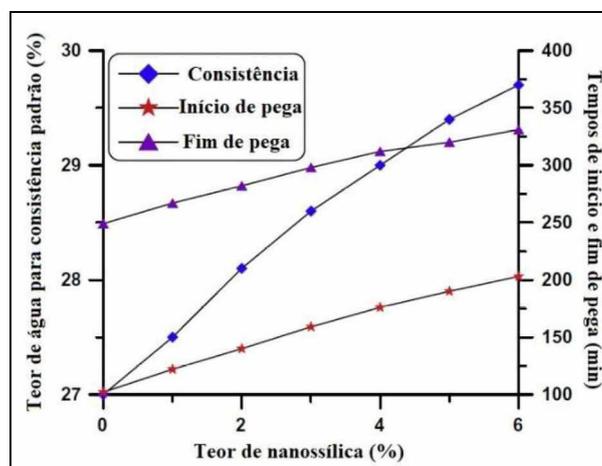


Figura 5 – Teor de água requerido e tempos de pega de pastas de cimento com nanossilica (ABD.EL.ALEEM *et al.*, 2014).

Qing *et al.* (2007) estudaram a influência da SF e da NS nas propriedades de pastas de cimento. Os resultados mostraram que houve influência da SF e da NS na consistência, no tempo de pega e na resistência à compressão das pastas. A NS acelerou o processo de hidratação do cimento. A incorporação de NS apresentou resultados de resistência à compressão superiores aos das pastas com SF, especialmente nas primeiras idades, como pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2 – Proporção de mistura e resistência à compressão de pastas de cimento com nanossílica (NS) e sílica ativa (SF) (QING *et al.*, 2007).

-	Proporção da mistura em massa					Consistência (mm) (profundidade e da penetração)	Tempo de pega			Resistência à compressão (MPa) (%)			
	cimento	NS	SF	água	aditivo SP		início	fim	Δt	1 dia	3 dias	28 dias	60 dias
CO	100	0	0	22	2,5	34	2h57min	4h23min	1h26min	48,9 (100)	61,1 (100)	79,2 (100)	94,9 (100)
A1	99	1	0	22	2,5	34	2h57min	4h05min	1h08min	49,2 (101)	71,6 (117)	94,7 (120)	101,6 (107)
A2	98	2	0	22	2,5	33	2h55min	3h50min	0h55min	49,8 (102)	72,6 (119)	95,8 (121)	102,5 (108)
A3	97	3	0	22	2,5	33	2h48min	3h40min	0h52min	52,0 (106)	82,2 (135)	97,6 (123)	105,8 (111)
A5	95	5	0	22	2,5	32	2h16min	3h06min	0h50min	53,0 (108)	86,1 (141)	98,8 (125)	108,8 (115)
B2	98	0	2	22	2,5	35	3h50min	4h45min	0h55min	47,5 (97)	61,0 (100)	84,2 (106)	101,5 (107)
B3	97	0	3	22	2,5	35	4h35min	5h20min	0h45min	47,3 (97)	60,4 (99)	92,0 (116)	104,3 (110)
B5	95	0	5	22	2,5	36	4h45min	5h28min	0h43min	47,0 (96)	60,0 (98)	95,3 (120)	106,9 (113)

Singh *et al.* (2012) avaliaram a adição da NS até 5% em pastas de cimento. Com um dia de hidratação ao utilizar o teor de 5% de NS houve aumento de 64% da resistência à compressão e aos 28 dias houve aumento de 35% da resistência à compressão em comparação com a pasta referência.

Choolaei *et al.* (2012) estudaram o efeito da adição de NS em argamassas e perceberam redução na permeabilidade e na porosidade. Esse efeito foi devido à formação do gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicional, além do efeito filler das nanopartículas que preencheram os espaços vazios entre as fases presentes, proporcionando uma microestrutura mais densa. Observou-se que com o passar do tempo a NS preencheu os espaços entre as partículas de cimento, resultando em menores poros e aumentando a resistência da argamassa estudada.

Flores *et al.* (2017) investigaram a performance de pastas de cimento com relação $a/agl = 0,40$ substituindo o cimento Portland por 2% de quartzo, quartzo obtido por moagem úmida, SF ou NS. Os resultados mostraram que a inclusão da SF ou da NS resultou na aceleração da hidratação das pastas, no refinamento da estrutura porosa e no aumento da resistência à

compressão da pasta de cimento, como observado na figura 6. Foi observado que houve maior influência no aumento do desempenho mecânico das pastas contendo NS nas idades iniciais em comparação com as demais pastas estudadas.

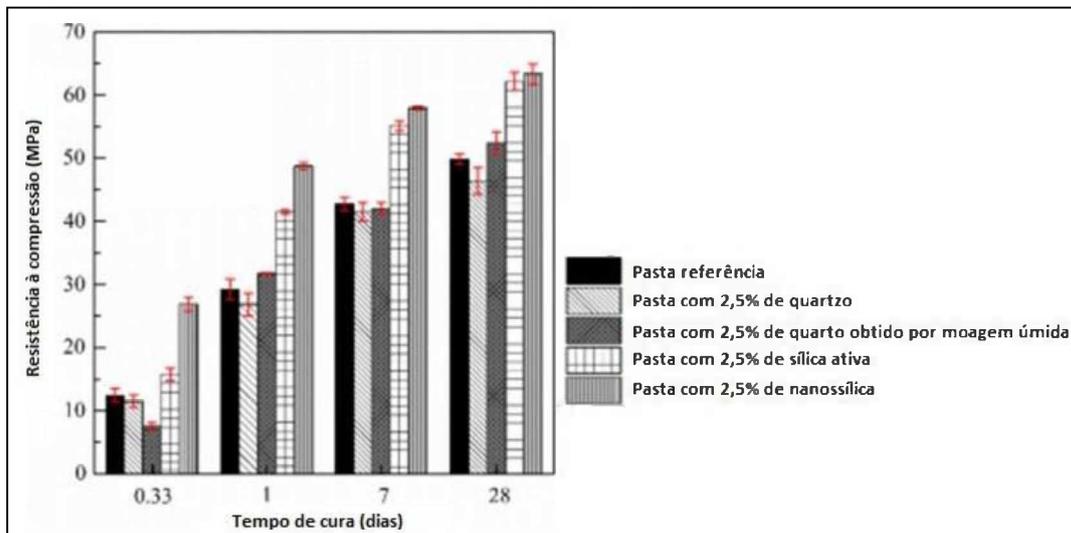


Figura 6 – Resistência à compressão de pastas de cimento Portland com sílica ativa e com nanossílica (FLORES *et al.*, 2017).

De acordo com a pesquisa realizada por Zhang *et al.* (2016c), a adição da SF juntamente com a NS pode melhorar a microestrutura e as propriedades mecânicas dos materiais cimentícios. Isso acontece devido à sinergia entre as partículas que melhora o empacotamento e aumenta os pontos de nucleação dos materiais cimentícios. Eles estudaram o efeito sinérgico da SF e da NS em pastas de cimento com relação a/agl igual a 0,50. A proporção das misturas e a resistência à compressão das pastas são mostradas na tabela 3. Foi possível observar que o efeito conjunto da SF e da NS resultou na melhoria do desempenho mecânico das pastas estudadas, principalmente o traço com 90% de cimento, 7% de SF e 3% de NS.

Tabela 3 – Proporção de mistura e resistência de pastas ternárias com sílica ativa e nanossílica (ZHANG *et al.*, 2016c).

Amostra	Proporção de mistura			Resistência à compressão (MPa)		
	Cimento (%)	Sílica ativa (%)	Nanossílica (%)	3 dias	7 dias	28 dias
P1	100	0	0	13,14	21,52	42,43
P2	90	10	0	14,92	23,91	46,19
P3	90	9	1	19,97	28,25	47,35
P4	90	8	2	20,82	29,58	48,58
P5	90	7	3	21,55	32,70	51,93
P6	97	0	3	22,75	30,22	47,17

2.4 Pesquisas Recentes com Sílica Ativa e/ou Nanossílica

Além das pesquisas mencionadas anteriormente, foram realizadas diversas pesquisas com a utilização de SF e/ou NS em materiais cimentícios. No quadro 1 são mostradas algumas dessas pesquisas com os seus respectivos resultados.

Quadro 1– Pesquisas com sílica ativa e/ou nanossílica em materiais cimentícios.

Autor (ano)	Tipo de SF e/ou NS	Resultado
AMIN <i>et al.</i> (2012)	Sílica ativa densificada	Foi observada uma microestrutura mais densa nas pastas de cimento com argila calcinada ao adicionar os teores de 2,5% e 5,0% de sílica ativa. As pastas com 5% de SF resultaram em valores mais baixos de cal livre, indicando que quanto maior o teor de SF, maior é a ação pozolânica. Por fim foi observado um aumento da resistência à compressão das pastas que possuíram SF em sua composição.
ABD.EL.ALEEM <i>et al.</i> (2014)	Nanossílica (tipo não especificado)	Com o aumento do teor de NS foram necessários maiores os teores de água para alcançar a consistência padrão e os tempos de pega. Os teores de até 5,0% de NS melhoraram as propriedades físico-químicas e mecânicas dos materiais cimentícios.
CALABRIA-HOLLEY <i>et al.</i> (2015)	Nanossílica coloidal	Houve redução da relação cálcio/sílica com a adição de NS devido ao efeito de nucleação da NS na formação do C-S-H e/ou pelo aumento do consumo do CH para formar C-S-H devido à reação pozolânica.
CHEN <i>et al.</i> (2016)	Sílica ativa (tipo não especificado) ou nanossílica (tipo não especificado)	As pastas contendo SF ou NS nos teores de 2%, 4% e 6% tiveram suas resistências à compressão e à flexão melhoradas quando comparadas com a pasta referência, com maiores desempenhos das pastas com NS.
ZHANG <i>et al.</i> (2016c)	Sílica ativa (tipo não especificado) e/ou nanossílica (tipo não especificado)	Foi estudada a substituição de 10% do cimento Portland por 10%SF, 9%SF+1%NS, 8%SF+2%NS, 7%SF+3%NS, além da substituição de 3% do cimento Portland por 3% de NS. Aos 3 dias de hidratação 3% de NS resultou em maior resistência à compressão devido a sua alta reatividade nessa idade. Aos 7 e 28 dias a mistura de 7%SF+3%NS resultou em maior resistência à compressão devido ao efeito sinérgico da SF com a NS.
ALONSO-DOMÍNGUEZ <i>et al.</i> (2017)	Sílica ativa (tipo não especificado) ou nanossílica (tipo não especificado)	As pastas e argamassas contendo 4% e 10% de NS ou de SF apresentaram refinamento da estrutura porosa. Além disso, ao utilizar NS ou SF foi observada uma propensão de melhoria nas propriedades de durabilidade dos materiais cimentícios.
BAJJA <i>et al.</i> (2017)	Sílica ativa densificada e sílica ativa não densificada	Foi verificado que a sílica ativa não densificada proporcionou maior refinamento dos poros em comparação com a pasta com sílica ativa densificada devido a dois fatores: efeito filer mais eficiente devido ao menor tamanho dos grãos e a formação de C-S-H adicional.
LI <i>et al.</i> (2017)	Nanossílica em pó e/ou sílica ativa densificada	Foram pesquisadas argamassas com diferentes relações a/agl e substituindo o cimento Portland por 1% ou 2% de NS, 10% de SF, 1%NS+10%SF ou 2%NS+10%SF. Os resultados mostraram que as misturas ternárias demandaram maior teor de aditivo superplastificante para manter o mesmo espalhamento, além disso essas misturas resultaram em maior resistência à compressão aos 7, 28 e 56 dias de hidratação.
BHATTACHARYA e HARISH (2018)	Sílica ativa densificada	Foi observado que o desempenho da argamassa com 4% de SF foi superior ao desempenho mecânico da argamassa com 8% de SF, sendo ambas superiores à argamassa referência. Porém, ao utilizar o teor de 12% de substituição a argamassa resultou em menor resistência à compressão que a argamassa referência.
GHODDOUSI <i>et al.</i> (2018)	Nanossílica em pó e/ou sílica ativa densificada	O cimento Portland foi substituído por 1% ou 2% de NS, 5% ou 10% de SF e 1% de NS+ 5% de SF ou 2% de NS+10% de SF. Esse último teor de substituição resultou em 22% de aumento da resistência à compressão quando comparado quando a referência (100% de cimento Portland). Esse resultado foi justificado devido ao efeito de nano-preenchimento dos poros, ao efeito de nucleação e à reação pozolânica durante a hidratação.
ANDRADE <i>et al.</i> (2019)	Nanossílica coloidal 30% em suspensão aquosa e/ou sílica ativa não densificada	Devido à maior superfície específica, a pasta com NS exigiu maior teor de aditivo superplastificante que a pasta com SF para manter a mesma consistência. A pasta ternária demandou maior teor de aditivo superplastificante que as binárias. A reação pozolânica da NS foi observada até os 3 dias de hidratação, enquanto na sílica ativa esse efeito só foi observado após os 7 dias de hidratação. Após os 91 dias a pasta ternária apresentou maior teor de C-S-H que as binárias e a referência. Aos 3 dias de hidratação a pasta com 3% de NS apresentou maior resistência à compressão, porém aos 7, 28 e 91 dias a pasta ternária com 10% de SF e 3% de NS resultou em maior resistência em comparação com as misturas binárias, o que indica um efeito sinérgico da SF com a NS.

Através das pesquisas apresentadas no quadro 1 foi constatado que com a utilização da sílica ativa e/ou da nanossílica houve aumento no desempenho mecânico dos materiais cimentícios em comparação com as amostras somente com cimento Portland. Esse aumento foi mais significativo para as misturas ternárias, seguido pelas misturas binárias com nanossílica e depois pelas misturas binárias com sílica ativa. Essa diferença no desempenho mecânico ocorreu devido à alteração da microestrutura os materiais cimentícios estudados contendo sílica ativa e/ou nanossílica.

2.5 Métodos de Dispersão da Sílica Ativa e da Nanossílica

Devido às forças de atração eletrostáticas e à pequena massa, as partículas de SF e as partículas de NS tendem a se aglomerar. Apesar da contribuição desses materiais para a melhoria do desempenho de pastas, argamassas e concretos, como mostrado no quadro 1, é possível melhorar ainda mais esses resultados realizando a dispersão dessas partículas. Na figura 7 é mostrada uma micrografia da NS aglomerada.

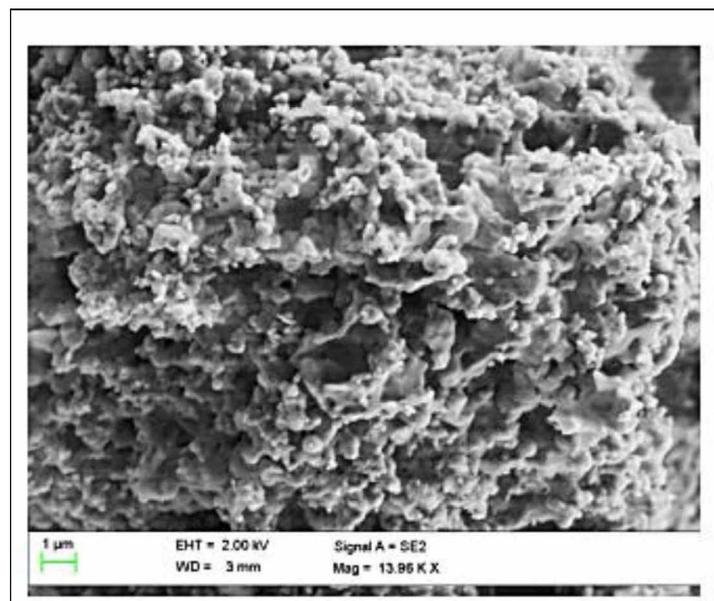


Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura da nanossílica (CHOOLAEI *et al.*, 2012).

A utilização de pequenas partículas e com maiores superfícies específicas reflete em um maior grau de hidratação dos materiais cimentícios. Diversos pesquisadores têm estudado métodos para dispersar as partículas de SF e de NS. Foram encontrados métodos químicos que fazem as partículas se repelirem através da adição de reagentes químicos e métodos físicos como a utilização de misturadores rotacionais e ultrasonicadores, conforme mostrado no quadro 2. Foi possível observar que grande parte dessas pesquisas utilizaram ultrasonicadores com diferentes parâmetros de ultrasonicação para dispersar a sílica ativa ou a nanossílica.

Quadro 2– Métodos para dispersão da sílica ativa e da nanossílica.

MATERIAIS DISPERSADOS	MÉTODOS DE DISPERSÃO	AUTORES
Sílica ativa densificada e não densificada	A sílica ativa foi colocada em água (teor de sólidos 50 g/L) e foi dispersa em dois misturadores diferentes, um na velocidade de 500 rpm por 5, 30 e 60 minutos e o outro na velocidade de 17.500 rpm por 5 minutos.	ROMANO <i>et al.</i> (2008)
Sílica ativa densificada e não densificada	Foi utilizado o ultrasonicador S-3000 da Misonix com potência de 600 W e frequência de 20 kHz por 10 minutos. A energia aplicada por unidade de massa durante o teste foi de 330 a 3300 J/g. Além disso, foi utilizado um resfriamento externo através de banho-maria para evitar aumento de temperatura acima de 40°C, que poderia levar à evaporação de água.	RODRÍGUEZ <i>et al.</i> (2012)
Nanossílica em pó	Água, aditivo superplastificante e nanossílica foram pré-misturados por 1,5 minutos na velocidade de 120 rpm. Agregado miúdo, cimento e SF foram adicionados ao misturador durante 2 min a 60 rpm. O processo foi seguido pela adição de água previamente misturada e SP. Depois disso, os materiais foram misturados durante 1,5 min a 120 rpm.	ZAPATA <i>et al.</i> (2013)
Nanossílica em pó	Primeiro, a quantidade especificada de nanossílica foi dissolvida em 500 mL de água com SP como o surfactante químico. Antes da ultrasonicação, a solução aquosa foi misturada à mão durante 1 min. O período de sonicação foi de 10 min, a uma potência de 400 W. Durante a sonicação, foi utilizado um banho de gelo ao redor do béquer de vidro para evitar a evaporação de água.	DU <i>et al.</i> (2014)
Sílica ativa não densificada	Aplicação de ondas ultrassônicas com potência e frequência de 30W e 20kHz, respectivamente, em períodos que variaram de 15 s a 60 min. O equipamento utilizado foi um ultrasonicador Bandelin HD3200 com sonda modelo KE 76.	JARAFI <i>et al.</i> (2014)
Sílica ativa não densificada	A sílica ativa foi dispersa através de uma pré-mistura de todos os materiais secos. Para preparar o cimento pré-misturado, utilizou-se um misturador rotativo RV02E da German Eirich. Foi utilizado um misturador inclinado com duas lâminas em um único eixo giratório. O processo de pré-mistura foi de 5 min onde os materiais misturados foram cimento, cinza volante, escória e sílica ativa.	HAN e HAN (2015)
Nanossílica em suspensão aquosa 40%	A suspensão de partículas de nanossílica foi pré-misturada com a água de mistura (não foram informados os parâmetros e o método de mistura).	TOBÓN <i>et al.</i> (2015)
Nanossílica em pó	As partículas de nanossílica foram primeiro dispersas com ultrassom. A sonicação foi realizada utilizando um dispositivo Hielscher UP400S de 24 kHz (Hielscher Ultrasonics GmbH, Teltow, Alemanha), capacidade de potência de 400 W, equipado com uma ponteira cilíndrica com 22 mm de diâmetro. A potência de saída foi regulada por meio de ajuste manual com amplitude da onda a 75% da capacidade máxima do dispositivo.	BARKOULA <i>et al.</i> (2016)
Sílica ativa (tipo não especificado)	O aditivo superplastificante foi dissolvido em água e em seguida a sílica ativa foi incorporada e misturada 2 min. Depois disso, o cimento foi colocado no misturador e misturado por 3 min.	LEI <i>et al.</i> (2016)
Sílica ativa (tipo não especificado)	Primeiro, foi realizada a sonicação na solução de óxido de grafeno diluída usando um sonicador VCX 500 W por 5 min para garantir que o óxido de grafeno estivesse bem disperso. Para evitar o aumento da temperatura, um banho de gelo foi utilizado durante a sonicação. Depois, foi acrescentada a sílica ativa e foi iniciada a mistura com o misturador em velocidade lenta (4000 rpm) por 30 s para dispersar o óxido de grafeno e a sílica ativa.	LI <i>et al.</i> (2016)
Sílica ativa (tipo não especificado)	A sílica ativa misturada com KH-550, álcool e água deionizada foi gradualmente dispersa por ondas ultrassônicas (200 W) por 30 min à temperatura ambiente.	SHAO <i>et al.</i> (2016)
Sílica ativa densificada e não densificada	A sílica ativa foi ultrasonicada, porém os autores não especificaram os parâmetros de ultrasonicação.	ZHANG <i>et al.</i> (2016b)
Sílica ativa amino-funcionalizada e nanossílica	Ultrasonicação da nanossílica por 5 minutos, inclusão da sílica ativa amino-funcionalizada e ultrasonicação por mais 3 minutos. Os parâmetros utilizados foram potência do ultrasonicador de 1200 W com diâmetro da sonda de 15 mm, amplitude de 30% e intervalos de sonicação de 2 segundos. Foi utilizado banho-maria de água gelada para evitar a evaporação de água durante o processo de ultrasonicação.	CAI <i>et al.</i> (2017)
Nanossílica em pó e em suspensão aquosa 25%	Foi feita a mistura mecanicamente em um misturador comercial ou com pulsos ultrassônicos em um béquer de vidro por 10 ou 20 min com a água de mistura pré-medida antes de colocar no misturador de argamassa. Para a nanossílica em suspensão aquosa, a solução foi agitada e colocada diretamente no recipiente de mistura antes de adicionar o cimento e o agregado fino.	GHAFOORI (2017)

2.5.1 Dispersão com misturador rotacional

Romano *et al.* (2008) estudaram a dispersão da SF em água através de duas técnicas: misturador com baixa rotação e dispersor com alta rotação. Ambos os métodos consistem em gerar condições de cisalhamento brando para dispersar as partículas aglomeradas. Os equipamentos utilizados podem ser observados na figura 8.



Figura 8 – Equipamentos utilizados na dispersão da sílica ativa: (a) misturador rotacional com hélice naval IKA, modelo Labortechnik RW20, com potência do motor 70/35 W e rotação máxima 2.500 rpm; (b) dispersor de elevada energia de cisalhamento IKA modelo Labortechnik T25 basic com potência 500/300 W e rotação máxima 24.000 rpm (ROMANO *et al.*, 2008).

Os resultados de caracterização granulométrica e MEV mostraram que o dispersor de elevada energia de cisalhamento foi mais eficiente na dispersão da SF que o misturador rotacional de baixa rotação. Por outro lado, mesmo o dispersor sendo mais eficiente, ele permitiu a obtenção de partículas com D_{50} de 20 μm , diâmetro maior que o da SF desaglomerada. Dessa forma, os autores concluíram que a dispersão da SF demanda de equipamentos mais eficientes que os dois estudados.

2.5.2 Ultrasonicação

A ultrasonicação consiste na dispersão do material quando ele é colocado em uma solução que é sonicada. As ondas sonoras se propagam no meio líquido causando a colisão das partículas, que são desaglomeradas.

Zhang *et al.* (2016b) estudaram o efeito da ultrasonicação da SF densificada e não densificada em pastas, argamassas e concretos. Foram estudados os teores de 5% e 10% de SF em substituição ao cimento Portland, com relações a/agl de 0,24 e 0,29. Os parâmetros utilizados para ultrasonicação não foram discutidos no artigo. Os resultados mostraram que o teor de 10% de SF não densificada ultrasonicada com relação a/agl de 0,24 foi o que apresentou melhores

resultados, com resistência à compressão no concreto superior a 130 MPa. As imagens de MEV da SF densificada e não densificada antes e depois da ultrasonicação são mostradas na figura 9.

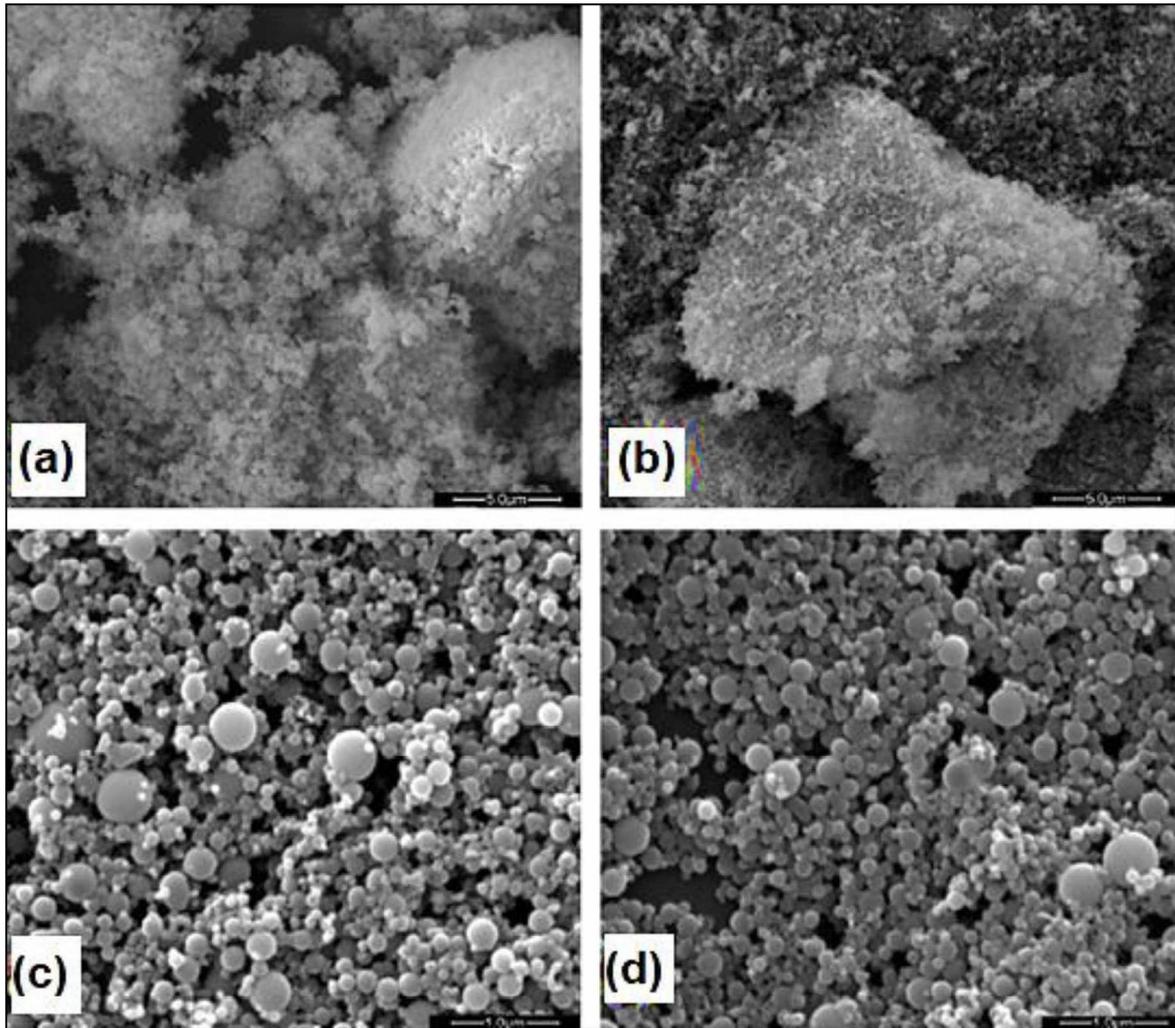


Figura 9 – Imagens do MEV (a) sílica ativa não densificada e não dispersa; (b) sílica ativa densificada e não dispersa; (c) sílica ativa não densificada dispersa com ultrassom; (d) sílica ativa densificada dispersa com ultrassom (ZHANG *et al.*, 2016b).

Rodríguez *et al.* (2012) estudaram o efeito da ultrasonicação na reatividade da SF. Cinco diferentes tipos de SF foram submetidos ao tratamento com ultrassom para diminuir a aglomeração das partículas. A eficácia desse método foi observada através do ensaio de granulometria a laser e complementado pelo ensaio de potencial zeta. Foi observada a redução na distribuição de tamanho das partículas de SF após diferentes tempos de ultrasonicação em comparação com as partículas de SF em seu estado natural, como pode ser observado na figura 10. Os resultados da caracterização microestrutural mostraram um aumento na reatividade da SF após a ultrasonicação.

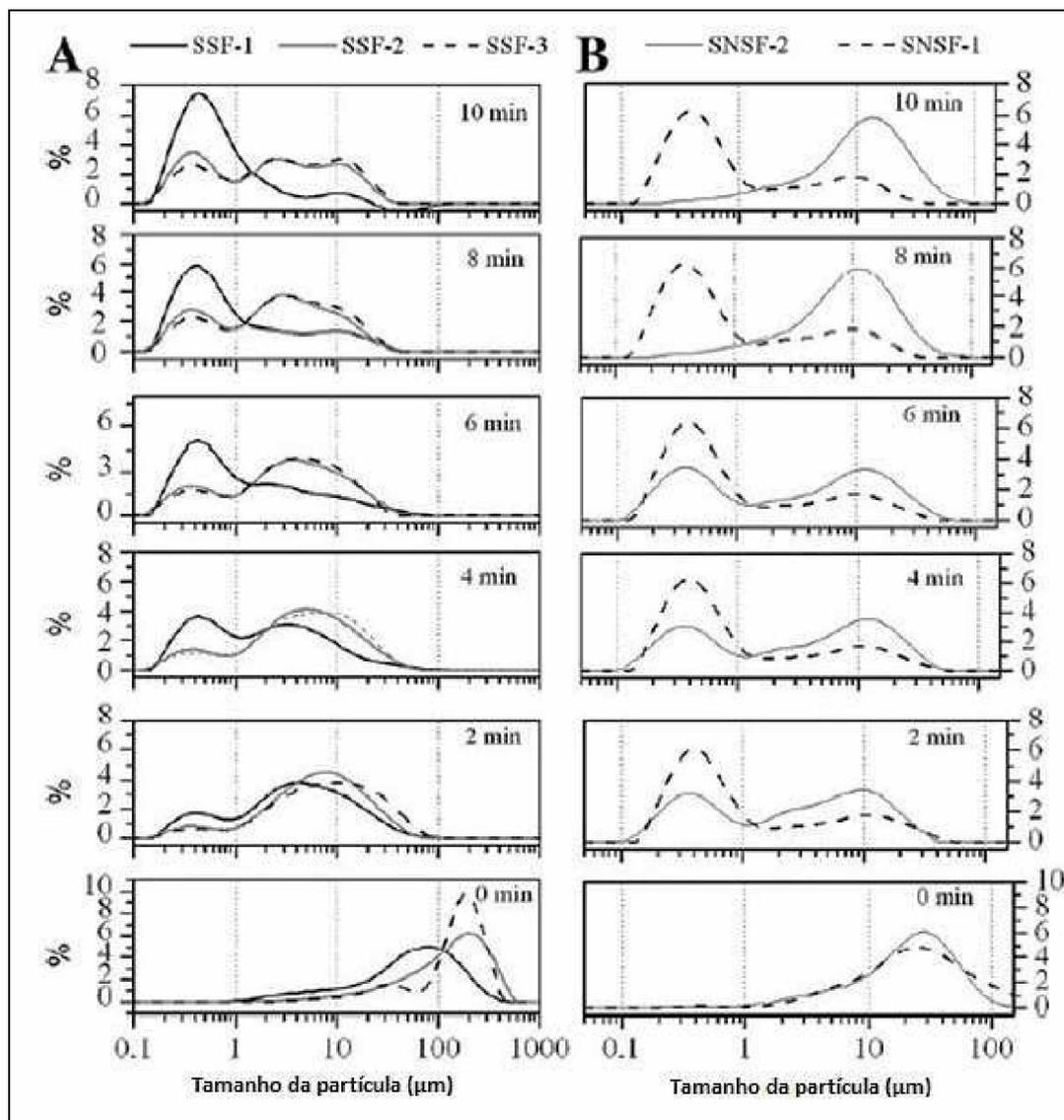


Figura 10 – Resultado de granulometria da sílica ativa após a ultrasonicação (a) sílica ativa densificada ultrasonificada (SSF); (b) sílica ativa não densificada ultrasonificada (SNSF) (RODRÍGUEZ *et al.*, 2012).

2.6 Técnicas Utilizadas Para Avaliação da Microestrutura de Pastas de Cimento

A utilização de técnicas para avaliação da microestrutura é importante para explicar o desempenho mecânico e a durabilidade de materiais cimentícios. As técnicas abordadas nesse tópico são: difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microsonda eletrônica para análises pontuais quantitativas (WDS), espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN-MAS ^{29}Si) e porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).

2.6.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X consiste na incidência de um feixe de raios-X sobre um material e na detecção do feixe difratado. Em materiais cristalinos o fenômeno de difração de raios-X é regido pela Lei de Bragg mostrada na equação 1. É admitido que um feixe monocromático com determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal gerando um ângulo de difração θ , que depende da distância entre os planos dos átomos (d) (GOBBO, 2009).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância interplanar;

θ = ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal.

A representação esquemática da Lei de Bragg é mostrada na figura 11.

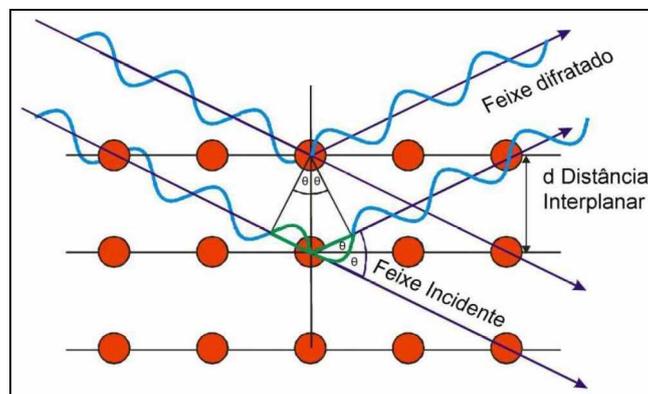


Figura 11 – Ilustração da Lei de Bragg (GOBBO, 2009).

Ao utilizar a difração de raios-X para avaliar pasta de cimento é possível determinar a sua composição mineralógica. Essa composição mineralógica é expressa em um gráfico ângulo 2θ (eixo x) versus intensidade (eixo y) denominado difratograma de raios-X. Através dos picos do difratograma são identificados os minerais das pastas comparando os resultados obtidos no ensaio com os dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD). De acordo com a intensidade dos picos pode ser estimado se uma pasta possui maior ou menor teor de um determinado mineral quando comparada com outra pasta.

Além disso, essa técnica é utilizada para avaliar o grau de amorfismo de materiais cimentícios suplementares (MCSs). Quanto maior o grau de amorfismo dos MCSs, maior é a reatividade do material e conseqüentemente maior é o seu potencial de utilização em conjunto com o cimento Portland.

Senff *et al.* (2010) estudaram o efeito da SF e da NS na microestrutura de pastas e argamassas. Um dos estudos realizados foi através do ensaio de difração de raios-X, cujos resultados podem ser observados na figura 12.

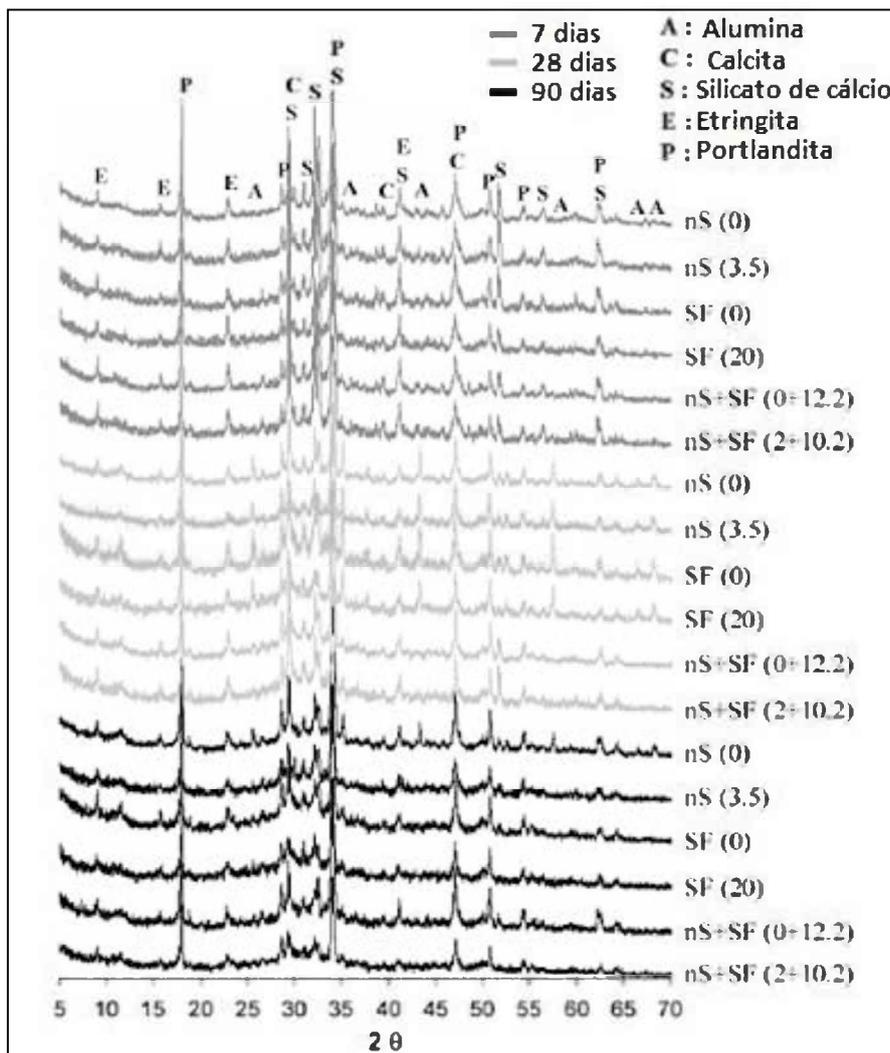


Figura 12 – Difratoogramas de raios-X das pastas aos 7, 28 e 90 dias (SENFF *et al.*, 2010).

Foi possível observar que a adição de SF e de NS não alterou a formação das fases hidratadas em relação à pasta referência. Apesar disso, foi possível observar que a intensidade do pico da portlandita diminuiu em todas as idades analisadas com adição da SF, da NS e das duas em conjunto. O consumo da portlandita corresponde à reação pozolânica, que foi mais efetiva nas pastas com a NS e com a combinação de 2% de NS e 10,2% de SF.

2.6.2 Termogravimetria (TG/DTG)

A análise termogravimétrica consiste na medição da perda de massa em função do aumento da temperatura de uma determinada amostra. A curva de TG consiste na perda de massa de uma amostra em função do aumento de temperatura. A curva de DTG é uma derivada da curva de TG, ou seja, ela apresenta a diferença da perda de massa em cada faixa de temperatura. Dessa forma, essa técnica é muito utilizada para avaliar o desenvolvimento da hidratação de materiais cimentícios. O analisador termogravimétrico é um equipamento com balança acoplada a um forno com capacidade de alcançar elevadas temperaturas.

Segundo Taylor (1997) e Monteagudo *et al.* (2014), essa técnica é uma das mais eficientes para avaliar os compostos hidratados e o grau de hidratação de pastas de cimento. A termogravimetria consiste na análise de três regiões referentes a desidratação (Ldh), desidroxilação (Ldx) e descarbonatação (Ldc). Essas regiões estão relacionadas com as faixas de temperatura da decomposição do C-S-H, do Ca(OH)_2 e do CaCO_3 , respectivamente. Na literatura não existe um consenso sobre essas faixas de temperatura, conforme mostrado na tabela 4.

Tabela 4 – Faixas de temperatura referentes à decomposição do C-S-H, do CH e do CaCO_3 .

Autor (ano)	Faixa de temperatura (°C)		
	C-S-H	Ca(OH)_2	CaCO_3
Bhatty (1986)	105-440	440-580	580-1000
Pane e Hansen (2004)	140-440	440-520	520-1100
Monteagudo <i>et al.</i> (2014)	105-430	430-530	530-1100
Zhang <i>et al.</i> (2016c)	135-150	400-500	650-750
Alonso-Domínguez <i>et al.</i> (2017)	105-430	430-530	530-1100

O Ca(OH)_2 que possui massa molar de 74 g/mol é decomposto em CaO com massa molar de 56 g/mol e H_2O com massa molar igual a 18 g/mol. Como a perda de massa nessas faixas de temperatura estão relacionadas com a perda de água volatilizada, é possível estabelecer a seguinte regra de três:

$$\begin{array}{l} \text{Massa molar do CH (74 g/mol)} \text{ ----- Massa molar da água (18 g/mol)} \\ \text{Teor de CH ----- Teor de água volatilizada} \end{array}$$

Dessa forma, o teor de CH de uma pasta de cimento é obtida através da equação 2.

$$\text{Teor de CH} = 4,11 \times \text{teor de água volatilizada} \quad (\text{Equação 2})$$

Ghoddousi *et al.* (2018) realizaram o estudo de análise térmica de pastas de cimento com relação $a/agl=0,40$ aos 28 dias de hidratação. O cimento Portland foi substituído por 2% de NS, 10% de SF ou 10%SF mais 2% de NS, conforme mostrado na figura 13.

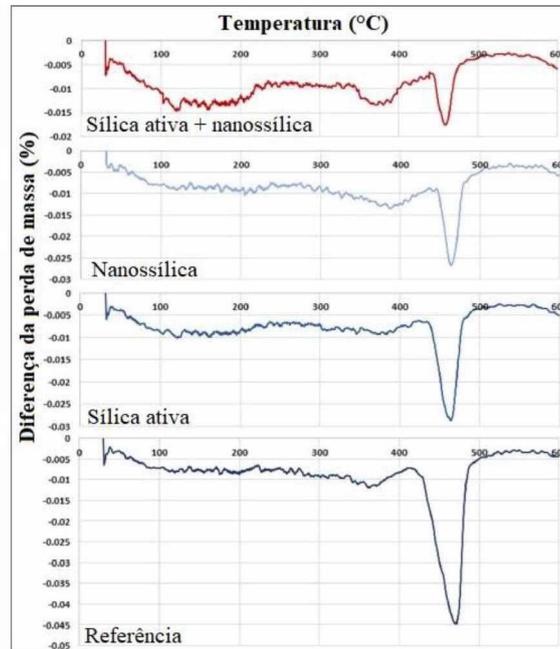


Figura 13 – Curvas de DTG das pastas aos 28 dias de hidratação (GHODDOUSI *et al.*, 2018).

Os resultados mostram que ao substituir o cimento Portland pela NS e/ou pela SF houve diminuição da diferença da perda de massa na faixa de temperatura de desidroxilação (Ldx) dessas pastas em relação à pasta referência. Esse comportamento foi justificado pela alta reatividade pozolânica desses materiais. Ao comparar a pasta com NS e a pasta com SF não foi observada uma diferença significativa na diferença da perda de massa na faixa de temperatura referente ao CH, porém quando a SF foi utilizada em conjunto com a NS houve grande redução do teor de CH devido ao efeito sinérgico da mistura.

2.6.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção na qual a energia absorvida se encontra na região do infravermelho compreendida entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . As bandas de absorção dos espectros gerados estão relacionadas com as vibrações das ligações químicas das moléculas (TAYLOR, 1997).

As ligações químicas das moléculas possuem frequências de vibrações específicas que estão relacionadas com os níveis de energia das moléculas. Esse ensaio consiste na emissão de um

feixe de radiação infravermelha que passa pela amostra, registrando a quantidade de energia transmitida (BUSTOS, 2014).

Os resultados desse ensaio são expressos em um gráfico com o valor do comprimento de onda (cm^{-1}) no eixo x versus transmitância (%) no eixo y. Dessa forma, é possível identificar os compostos químicos presentes na amostra analisada.

De acordo com a metodologia proposta por Andrade (2017), é possível realizar uma análise semiquantitativa dos espectros no infravermelho. Para isso, é necessário que tanto o KBr como o material que se deseja analisar sejam pesados com precisão. As pastilhas utilizadas no ensaio devem ser confeccionadas aplicando a mesma pressão. O ensaio deve ser realizado em triplicata, considerando como resultado final a média dos três resultados.

Nos espectros de infravermelho o pico no comprimento de onda de 3644 cm^{-1} é relativo aos grupos livres de OH referentes ao CH e o pico com comprimento de onda de 975 cm^{-1} está relacionado com as ligações Si-O correspondentes ao C-S-H (BUSTOS *et al.*, 2014; FRÍAS *et al.*, 2018).

Rêgo *et al.* (2019) estudaram misturas binárias e ternárias de pastas com substituição parcial do cimento Portland por metacaulim, SF e/ou NS. Uma das técnicas utilizadas na pesquisa foi a espectroscopia no infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação, conforme mostrado na figura 14.

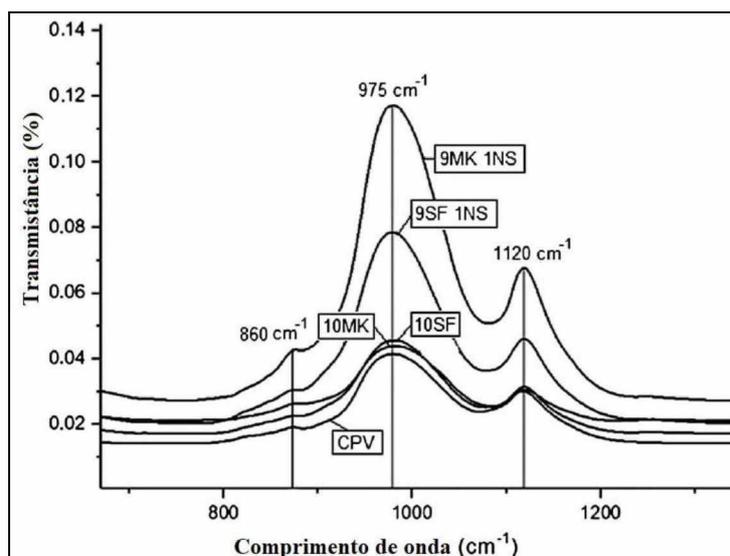


Figura 14 – Espectros no infravermelho da pasta referência (CPV), com 10% de metacaulim (MK), com 10% de sílica ativa (SF), com 9% de metacaulim e 1% de nanossílica (9MK 1NS) e com 9% de sílica ativa e 1% de nanossílica (9SF 1NS) (RÊGO *et al.*, 2019).

Ao substituir o CP V-ARI por 10% de metacaulim ou de SF não houve diferença significativa na intensidade do pico referente ao C-S-H em relação à pasta referência. Nas misturas ternárias houve um aumento considerável nesse mesmo pico, com maior efeito na pasta com 9MK 1NS. Isso aconteceu pois quando a NS foi incorporada houve aumento de ligações Si-O no C-S-H das pastas ternárias e consequente aumento no comprimento de suas cadeias.

2.6.4 Microsonda eletrônica - análises pontuais quantitativas (WDS)

A microsonda eletrônica foi inventada na França em 1956. Esse equipamento pode ser equipado com 4 ou 5 espectrômetros para análise simultânea de diversos elementos. Existem dois tipos de espectroscopia de raios-X. A espectroscopia dispersiva de comprimento de onda (WDS) envolve a medição espectroscópica de raios-X característicos por difração utilizando um elemento de dispersão. A espectroscopia dispersiva (EDS) mede a energia de raios-X característicos como sinais elétricos usando um detector semiconductor de estado sólido. O WDS tem 10 a 100 vezes mais sensibilidade do que o EDS, o que permite um mapeamento mais rápido e mais preciso do que o EDS (MORI e YAMADA, 2007).

O WDS foi utilizado por alguns pesquisadores (RAYMENT, 1986; JUENGER e OSTERTAG, 2004; KRAKOWIAK *et al.*, 2015; HRBEK *et al.*, 2017; KRAKOWIAK *et al.*, 2018) para identificar e quantificar a composição das fases presentes em materiais cimentícios. Uma potencial utilização desse equipamento é o estudo da relação Ca/Si do C-S-H de materiais cimentícios. Para isso, esse equipamento conta com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) que auxilia na identificação das fases.

De acordo com Silva (2007), a identificação das fases presentes nas pastas de cimento pode ser realizada através de imagens MEV com elétrons retroespalhados. Essa identificação consiste no contraste de tons de cinza em função do número atômico dos elementos presentes na amostra, conforme mostrado no quadro 3.

Quadro 3– Fases presentes na pasta de cimento em função do tom de cinza (SILVA, 2007).

Tom de cinza	Fase
Branco (claro)	Grão anidro
Médio	Hidróxido de cálcio (CH)
Escuro	Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
Preto	Poros

Sharma *et al.* (2019) também categorizaram as fases de uma pasta de cimento de acordo com a escala de cinza, cujas identificações corroboram com os apresentados por Silva (2007). Na figura 15 é mostrado o histograma que representa os compostos de uma pasta de cimento em função da sua escala de cinza.

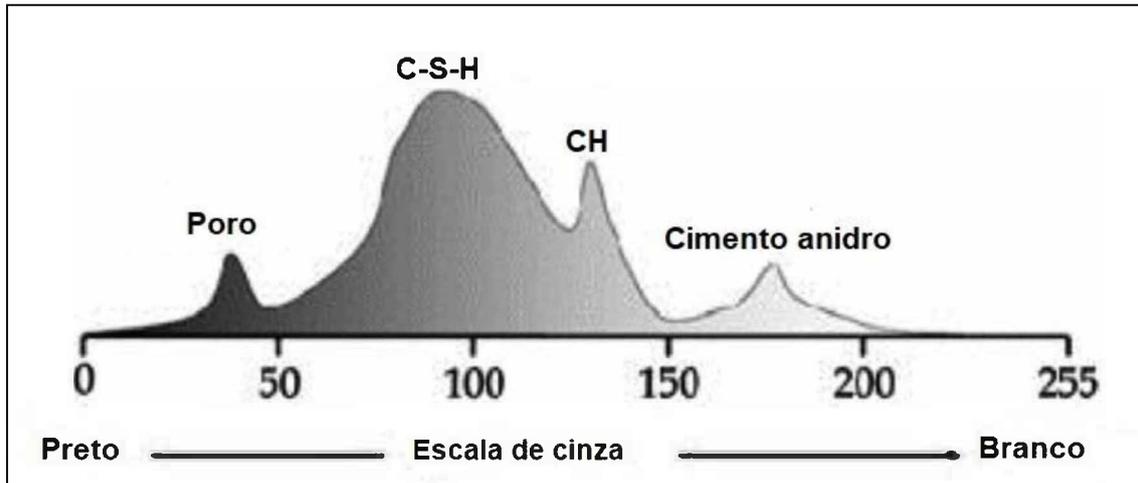


Figura 15 – Histograma esquemático da escala de cinza dos compostos de uma pasta de cimento (SHARMA *et al.*, 2019).

De acordo com essa classificação, Silva (2007) identificou a composição de uma amostra polida de uma pasta de cimento, conforme mostrado na figura 16.

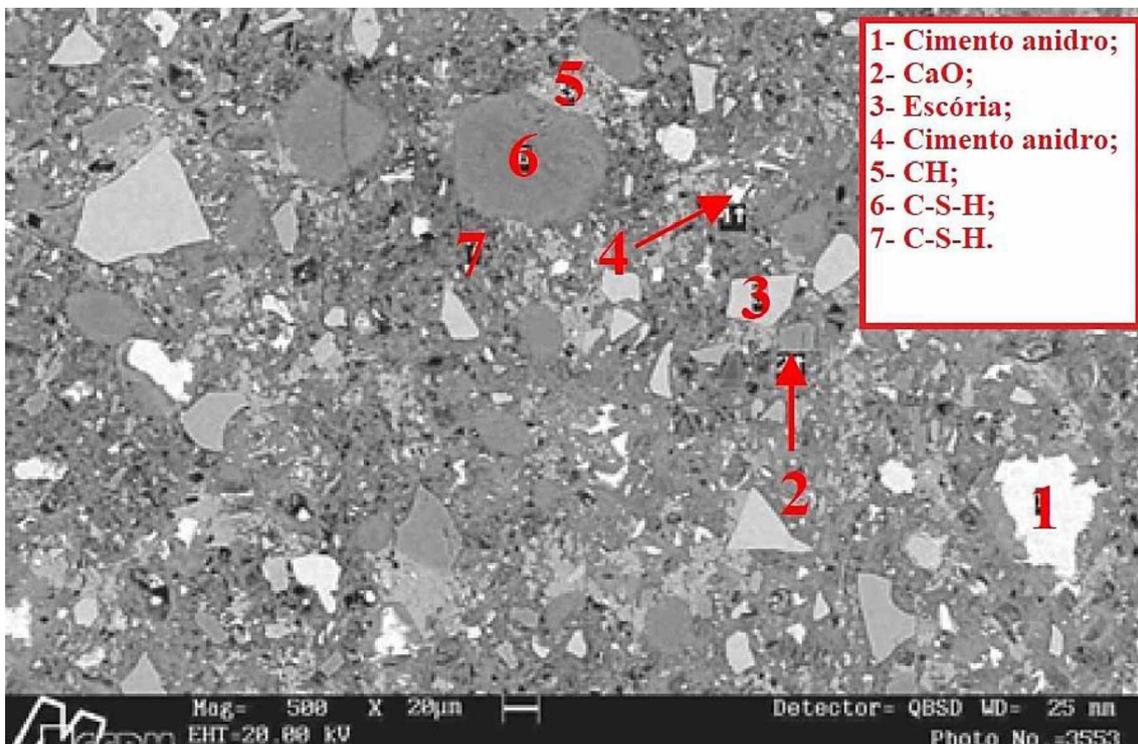


Figura 16 – Identificação dos elementos através da escala de cinza (SILVA, 2007).

De acordo com Taylor e Newbury (1984) e Silva (2007), a identificação das fases verificadas através da escala de cinza deve ser confirmada através da relação entre óxidos, conforme mostrado na tabela 5.

Tabela 5 – Identificação dos produtos de hidratação através da relação entre óxidos (TAYLOR e NEWBURY, 1984; SILVA, 2007).

Produto de hidratação	Relação CaO/SiO_2	Relação $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{CaO}$	Relação SO_3/CaO
C-S-H	$0,8 \leq \text{CaO/SiO}_2 \leq 2,5$	$\leq 0,20$	-
CH	$\geq 10,0$	$\leq 0,04$	$\leq 0,04$
AFt	$\geq 4,0$	$> 0,04$	$> 0,15$

Através do ensaio do microsonda eletrônica é possível identificar e quantificar a composição dos produtos de clínquer de cimento (C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF) e produtos de hidratação de cimento (C-S-H, AFt, AFm). Na figura 17 é mostrada a relação Ca/Si e as respectivas identificações das fases do clínquer e dos produtos de hidratação de cimento.

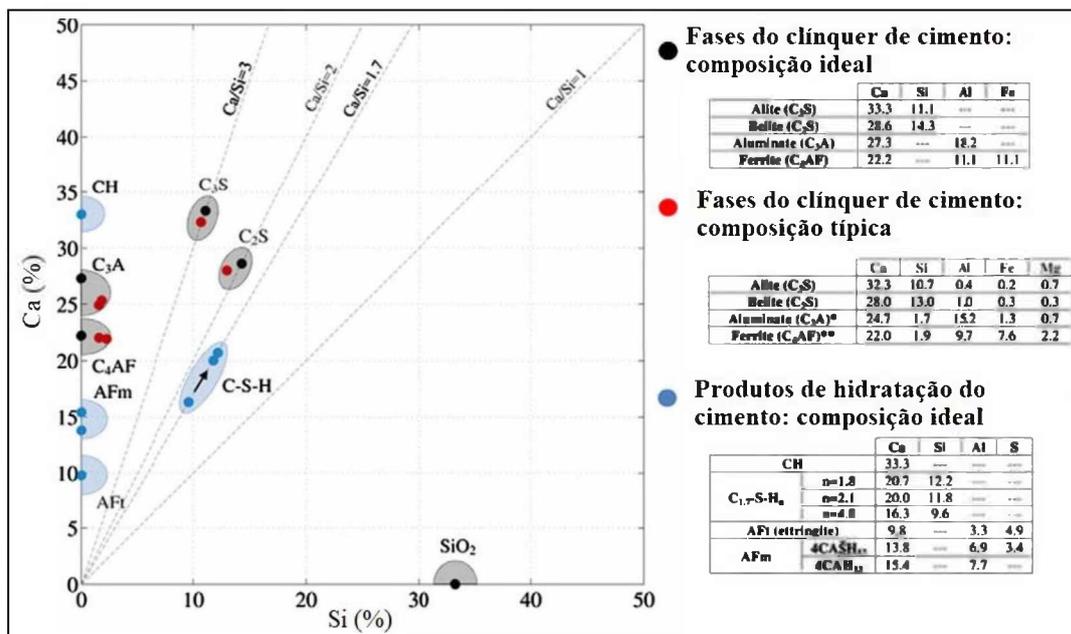


Figura 17 – Identificação das fases do clínquer e dos produtos de hidratação do cimento em função da relação Ca/Si (KRAKOWIAK *et al.*, 2015).

Como mostrado na figura 17, quando um elemento possui pouco ou nenhum teor de Si, ele pode ser classificado como CH (caso tenha teor de Ca entre 30-35%), C_3A (se apresentar teor de Ca entre 25-30%), C_4AF (com teor de Ca entre 20-25%), AFm (em torno de 15% de Ca) ou AFt (em torno de 10% de Ca). Relações Ca/Si iguais a 3 correspondem ao C_3S e iguais a 2 correspondem ao C_2S . O C-S-H possui relação Ca/Si igual a 1,7. Quando o elemento possui elevado teor de Si e pouco ou nenhum teor de Ca ele é SiO_2 .

Ao utilizar sílica ativa e/ou nanossílica em conjunto com o cimento Portland ocorre uma modificação na estrutura do C-S-H. A relação Ca/Si diminui ao passo que o comprimento médio da cadeia do C-S-H aumenta (RICHARDSON, 2000; ROSSEN *et al.*, 2015; ANDRADE *et al.*, 2019). Esse comprimento médio da cadeia é obtido através do ensaio de espectroscopia por ressonância magnética nuclear.

2.6.5 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear no estado sólido ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si)

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) é uma importante técnica para a caracterização de materiais cimentícios. Diversos pesquisadores (BUSTOS *et al.*, 2014; PÉREZ *et al.*, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015; ANDRADE *et al.*, 2019) utilizaram a deconvolução dos espectros de RMN para obter dados quantitativos da concentração do ^{29}Si em diferentes ambientes tetraédricos de pastas de cimento.

A utilização da espectroscopia por RMN para investigar materiais silicosos permite a distinção sobre o estado estrutural de tetraedros, que é função das ligações entre átomos de silício com oxigênio. De acordo com Cordeiro (2006), os tipos de conectividade podem ser:

- Q^0 , quando o átomo de silício não compartilha seus quatro átomos de oxigênio com outros átomos de silício;
- Q^1 , quando o tetraedro compartilha um átomo de oxigênio;
- Q^2 , quando o tetraedro compartilha dois átomos de oxigênio com dois outros tetraedros;
- Q^3 , quando o tetraedro compartilha três átomos de oxigênio;
- Q^4 , quando o tetraedro compartilha todos os seus átomos de oxigênio.

Além disso, essas conectividades podem ser ligadas ao elemento Al, sendo necessário identificar esse elemento nas análises. A conectividade Q^n que não possui ligação com o Al pode ser representada por Q^n ou por $Q^n(0Al)$, mas caso possua ligação com o Al ela deve ser representada por $Q^n(1Al)$. Na figura 18 é ilustrada a conectividade de uma cadeia de silicatos de C-S-H.

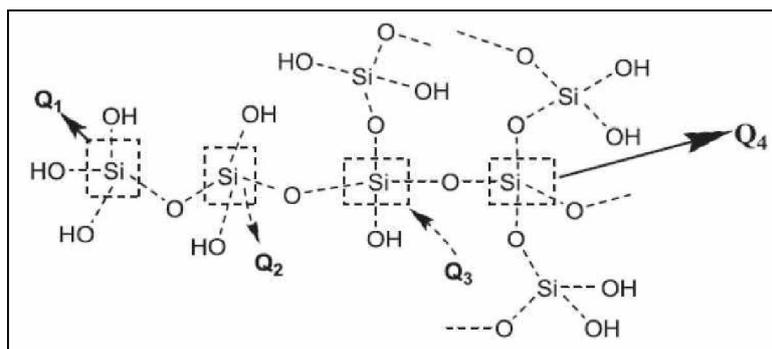


Figura 18 – Conectividades de uma cadeia de silicatos no C-S-H (MONASTERIO *et al.*, 2015).

Pérez *et al.* (2014) estudaram o efeito da NS coloidal em pastas de cimento através dessa técnica. Foram estudados os teores de NS de 6% e de 18% em massa, com relação a/agl igual a 0,4. Na tabela 6 são mostradas as faixas de deslocamentos químicos (ppm) das conectividades do ^{29}Si e suas respectivas áreas calculadas.

Tabela 6 – Faixas de deslocamentos químicos (ppm) em função das conectividades do ^{29}Si (PÉREZ *et al.*, 2014).

Referência			6% de nanossilica coloidal			18% de nanossilica coloidal		
δ (ppm)	Conectividade	Área (%)	δ (ppm)	Conectividade	Área (%)	δ (ppm)	Conectividade	Área (%)
-63,8	Q ⁰	0,2	-	-	-	-62,3	Q ⁰	0,3
-65,7	Q ⁰	1,1	-	-	-	-66,4	Q ⁰	1,5
-67,6	Q ⁰	2,4	-67,4	Q ⁰	3,1	-	-	-
-69,8	Q ⁰	6,6	-69,6	Q ⁰	4,0	-69,9	Q ⁰	6,0
-71,1	Q ⁰	7,7	-71,1	Q ⁰	9,8	-71,2	Q ⁰ (β -C2S)	5,2
-72,7	Q ⁰	11,4	-73,0	Q ⁰	8,1	-73,0	Q ⁰	7,6
-	-	-	-75,0	Q ¹ (0Al)	3,7	-75,5	Q ¹ (0Al)	4,3
-76,3	Q ¹ (0Al)	12,0	-76,3	Q ¹ (0Al)	2,8	-76,8	Q ¹ (0Al)	1,6
-78,8	Q ¹ (0Al)	31,4	-78,8	Q ¹ (0Al)	30,9	-78,8	Q ¹ (0Al)	25,1
-81,4	Q ² (1Al)	11,9	-81,6	Q ² (1Al)	14,5	-81,7	Q ² (1Al)	20,4
-83,7	Q ² (0Al)	9,0	-84,5	Q ² (0Al)	20,1	-84,7	Q ² (0Al)	24,0
-85,4	Q ² (0Al)	6,1	-	-	-	-	-	-
-88,5	Q ³	0,2	-87,3	Q ³	2,8	-87,2	Q ³	3,9
-	-	-	-90,6	Q ³	0,2	-91,2	Q ³	0,1

De acordo com Richardson *et al.* (1994), com os resultados de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN-MAS ^{29}Si) é possível obter o comprimento médio da cadeia (MCL) do C-S-H através da equação 3.

$$MCL = \frac{2}{\left(\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2(0Al) + \frac{3}{2}Q_2(1Al)}\right)} \quad (\text{Equação 3})$$

Pérez *et al.* (2014) utilizou a equação 4 para calcular o MCL.

$$MCL = \frac{Q^1(0Al) + Q^2(0Al) + \frac{3}{2}(Q^1(1Al) + Q^2(1Al))}{\frac{1}{2}(Q^1(0Al) + Q^1(1Al))} \quad (\text{Equação 4})$$

Com os resultados da tabela 6 e utilizando a equação 4, Pérez *et al.* (2014) calcularam o comprimento médio da cadeia do C-S-H. Foram realizados dois cálculos para o MCL, um considerando o Q1 como Q1(1Al) e o outro considerando o Q1 como Q1(0Al), conforme mostrado na tabela 7.

Tabela 7 – Comprimento médio da cadeia (MCL) do C-S-H das pastas com nanossílica (PÉREZ *et al.*, 2014).

Amostra	Q1 (1Al)	Q1 (0Al)
	MCL	MCL
Referência	3,8	3,5
6% de nanossílica	4,4	4,2
18% de nanossílica	5,7	5,5

Para os dois métodos de cálculo, com o aumento do teor de NS coloidal houve aumento do MCL do C-S-H devido à reação pozolânica. Esse aumento do comprimento médio da cadeia do C-S-H contribui para o refinamento dos poros dos materiais cimentícios e conseqüentemente com a melhoria da durabilidade de pastas, argamassas e concretos (RICHARDSON, 2000).

2.6.6 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Durante o processo de produção e hidratação dos materiais cimentícios são formados poros com diferentes dimensões. Essa estrutura porosa exerce influência direta sobre a durabilidade e o desempenho mecânico desses materiais. Na figura 19 é ilustrada a estrutura porosa de uma pasta de cimento, na qual os poros foram classificados como poro capilar (poros maiores) e poro de gel (poros menores) (POWERS, 1958).

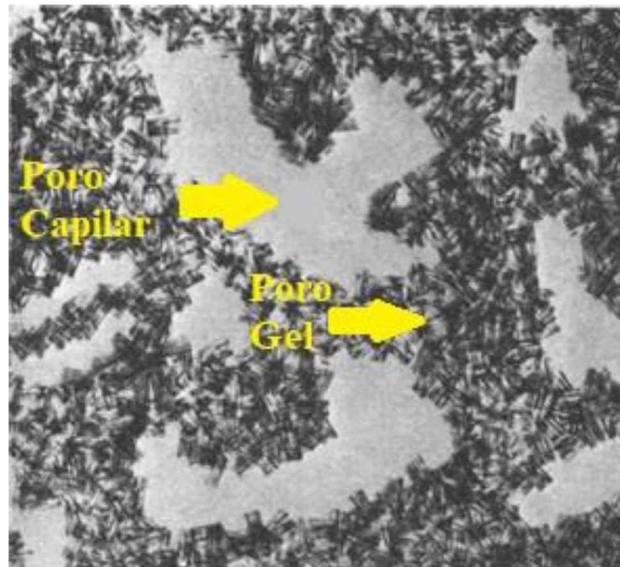


Figura 19 – Estrutura porosa de uma pasta de cimento (POWERS, 1958).

De acordo com Mindess *et al.* (2002), os poros capilares possuem diâmetros entre 10.000 nm e 50 nm e os poros gel possuem diâmetros menores que 10 nm. Os poros maiores influenciam na durabilidade dos materiais cimentícios, tendo em vista que eles são responsáveis pela permeabilidade da matriz, conforme mostrado na tabela 8.

Tabela 8 – Classificação dos poros.

Tipo de poro	Denominação	Diâmetro (nm)	Propriedades influenciadas
Poro capilar	Capilar grande	10.000-50	Permeabilidade e difusividade
	Capilar médio	50-10	Permeabilidade na ausência de macroporos e retração com umidade relativa acima de 80%
Poro gel	Capilar pequeno isolado	10-2,5	Retração com umidades entre 80% e 50%
	Microporo	2,5-0,5	Fluência e retração em todas as umidades relativas
	Interlamelar	≤ 0,5	-

Segundo Mindess *et al.* (2002), os dois principais métodos para avaliar a distribuição do tamanho dos poros de pastas de cimento são adsorção física de gases e porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). No método da adsorção, os poros são preenchidos por um gás através da condensação capilar, que é um processo espontâneo controlado por forças superficiais. A PIM consiste na aplicação de uma pressão para forçar a intrusão do mercúrio nos poros. A pressão necessária é inversamente proporcional ao diâmetro dos poros, conforme a equação de Washburn (equação 5) (TAYLOR, 1997).

$$p = \frac{-4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{d} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

p= pressão externa aplicada;

γ = tensão superficial do mercúrio;

θ = ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido capilar;

d= diâmetro do poro capilar.

A quantidade de poros de um determinado diâmetro pode ser estimada através de um gráfico de volume incremental de mercúrio em função do diâmetro dos poros. Além disso, através do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio é obtida a porosidade total da amostra que pode ser representada pelo gráfico de volume acumulado de mercúrio em função do diâmetro do poro (PAES, 2004).

Flores *et al.* (2017) pesquisaram a influência da adição de 2,5% de SF ou de NS na porosidade de pastas de cimento através do ensaio de PIM. Os resultados foram mostrados na figura 20.

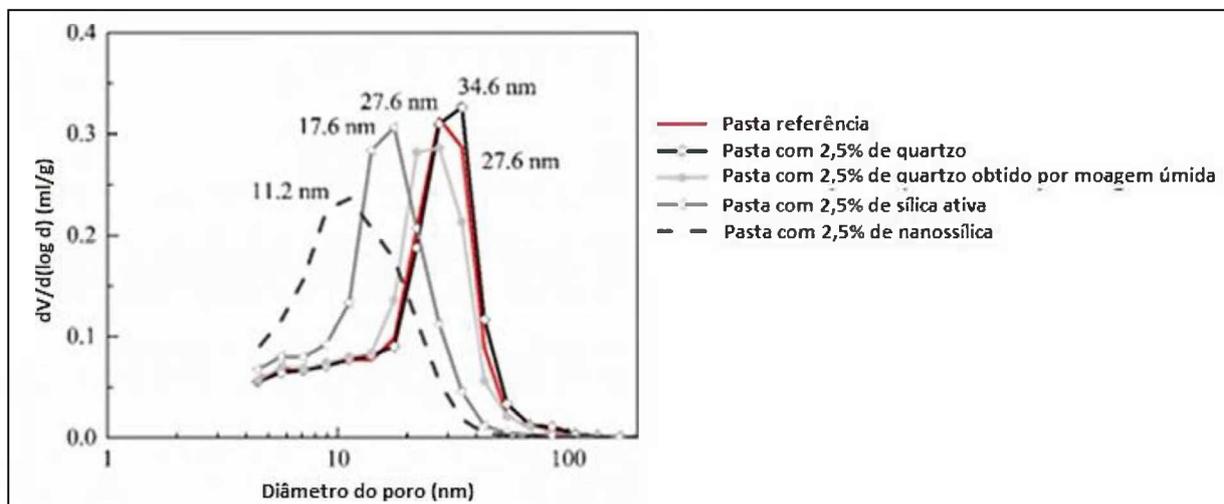


Figura 20 – Distribuição dos poros em pastas de cimento com sílica ativa ou nanossílica através do ensaio de PIM (FLORES *et al.*, 2017).

A adição tanto da SF quanto da NS resultou em um refinamento da estrutura porosa das pastas. Devido ao menor tamanho das partículas, à maior superfície específica e consequentemente maior reatividade, foi observado que a pasta com NS resultou em maior refinamento dos poros do que a pasta com SF.

Lim *et al.* (2018) estudaram a influência da substituição do cimento Portland por sílica ativa ou nanossílica coloidal em pastas de cimento. Um dos parâmetros da pesquisa foi a porosidade das pastas, conforme mostrado na figura 21.

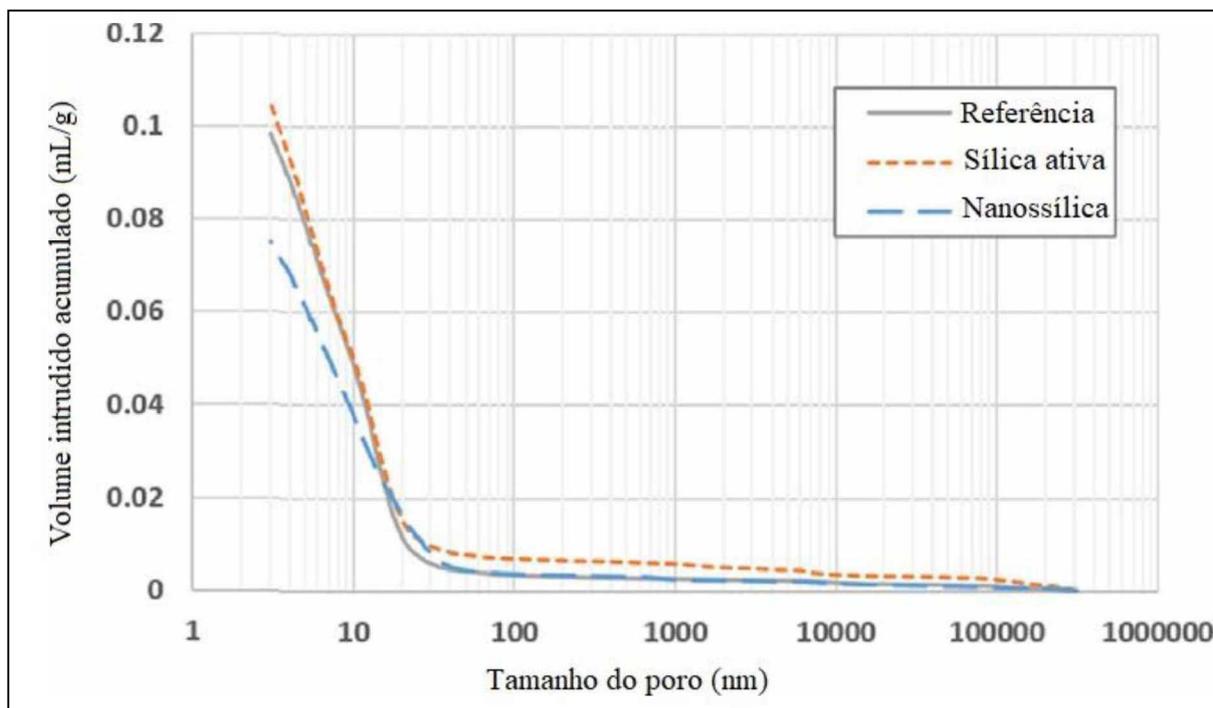


Figura 21 – Porosidade total de pastas com sílica ativa e com nanossílica coloidal (LIM *et al.*, 2018).

Foi observado que a pasta com 5% sílica ativa em substituição ao cimento Portland apresentou porosidade total semelhante à pasta referência. Por outro lado, ao utilizar o mesmo teor de substituição do cimento Portland por nanossílica houve uma redução considerável na porosidade total da pasta estudada em comparação com a pasta referência e com a pasta com 5% de sílica ativa.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No item 3.1 são listados os materiais utilizados e no item 3.2 é apresentada a metodologia adotada para a realização da pesquisa.

3.1 Materiais Utilizados

Para a preparação das pastas foram utilizados os seguintes materiais:

- Cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) Cauê - grupo Intercement;
- Sílica ativa (SF) densificada da Tecnosil;
- Nanossílica (NS) coloidal Cembinder 30 da AkzoNobel;
- Aditivo superplastificante (SP) Tecflow 50N da Grace;
- Água da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB).

3.2 Metodologia

3.2.1 Caracterização dos materiais

A caracterização dos materiais foi fundamental para o entendimento da influência que a ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica exercem sobre a microestrutura das pastas de cimento. Os ensaios de caracterização dos materiais foram realizados na Universidade de Brasília (UnB) e na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Foram caracterizados o CPV-ARI, a sílica ativa, a nanossílica e o aditivo superplastificante através dos ensaios mostrados na figura 22.

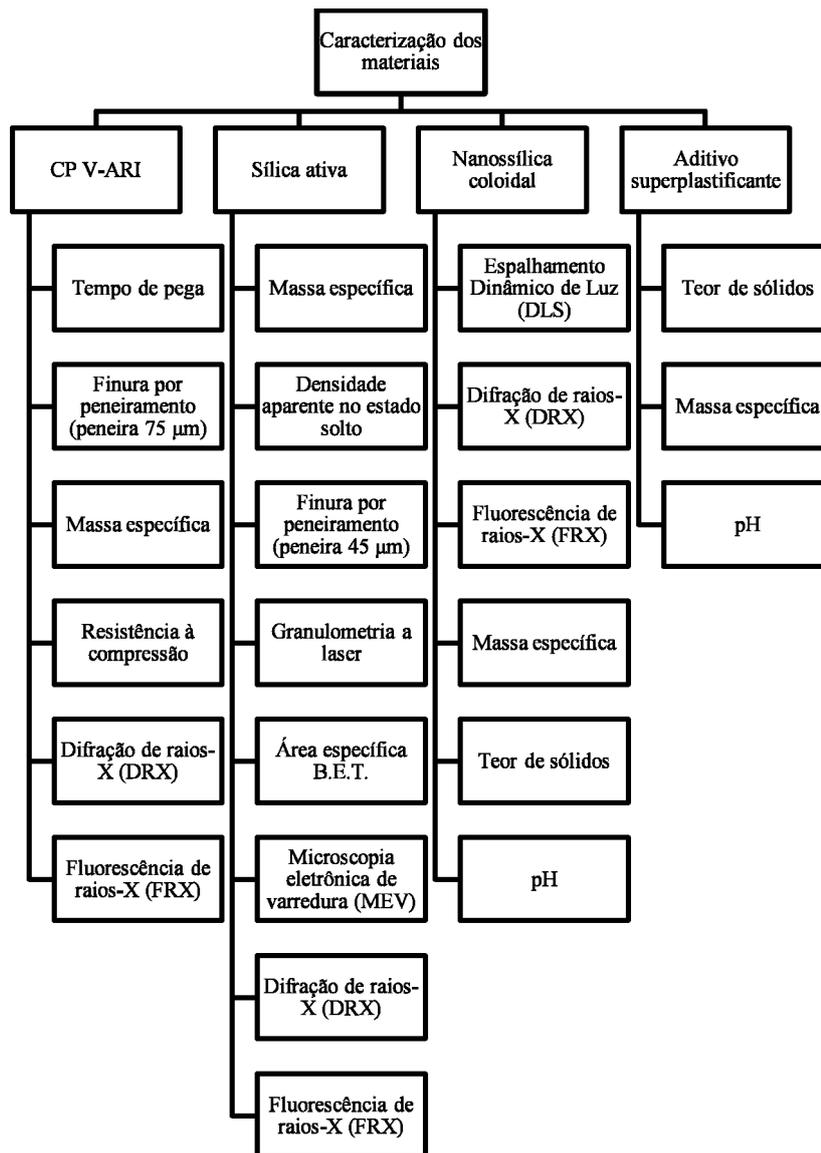


Figura 22 – Organograma da caracterização dos materiais.

3.2.1.1 Tempo de pega

Os ensaios de determinação do tempo de início e fim de pega do CP V-ARI foram realizados utilizando o aparelho de Vicat, conforme determina a ABNT NBR 16607 (2017) no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB). Para a realização desse ensaio, foi necessário determinar a porcentagem de água necessária para a obtenção da pasta de consistência normal, seguindo os procedimentos da ABNT NBR 16606 (2017).

3.2.1.2 Finura por peneiramento

O índice de finura do CP V-ARI foi determinado por meio da peneira de 75 µm, conforme diretrizes da ABNT NBR 11579 (2013). A finura da SF foi determinada por meio da peneira

de 45 μm , com método de ensaio da ABNT NBR 13956-4 (2012). Ambos os ensaios foram realizados no LEM/UnB.

3.2.1.3 Massa específica

As massas específicas do CP V-ARI e da SF foram determinadas com o frasco de Le Chatelier conforme diretrizes da ABNT NBR 16605 (2017) e as massas específicas do aditivo superplastificante e da NS coloidal foram determinadas com o picnômetro conforme ABNT NBR 10908 (2008) no LEM/UnB.

3.2.1.4 Resistência à compressão do cimento Portland

A determinação da resistência à compressão do cimento Portland foi realizada no LEM/UnB com procedimento experimental descrito na ABNT NBR 7215 (1997). As idades de verificação da resistência à compressão do cimento Portland foram 1, 3 e 7 dias, conforme estabelecido pela ABNT NBR 16697 (2018). As argamassas foram retificadas e rompidas em uma máquina universal para ensaios mecânicos.

3.2.1.5 Difração de raios-X (DRX)

O ensaio de difração de raios-X (DRX) foi realizado na SF e na NS com o objetivo de verificar o grau de amorfismo desses materiais e foi realizado no CP V-ARI para identificar os compostos das fases cristalinas. Para a realização desse ensaio, a NS coloidal foi seca ao ar livre por 72 horas. As amostras foram moídas com auxílio de um almofariz, conforme mostrado na figura 23, e depois foram colocadas sobre uma lâmina para a realização do ensaio.



Figura 23 – Processo de moagem para realização do ensaio de DRX.

Foi utilizado o difratômetro de raios-X modelo Ultima IV da marca Rigaku mostrado na figura 24, operando com um filamento de tungstênio como cátodo e um tubo de raios-X de cobre, sob 35 kV e 15 mA, no intervalo de 2θ igual 2° até 60° . A velocidade de varredura foi de $5^\circ/\text{min}$ e passos de $0,05^\circ$. A identificação das fases cristalinas foi realizada com o auxílio do software JADE 3.0, com banco de dados Powder Diffraction File produzido pelo International Centre for Diffraction Data (ICDD). Esse ensaio foi realizado no Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (IG/UnB).



Figura 24 – Difratômetro de raios-X.

3.2.1.6 Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX)

O ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizado com o objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos presentes no CP V-ARI, na SF e na NS. A secagem da NS seguiu a mesma metodologia adotada para o ensaio de DRX. Antes da realização do ensaio de FRX, foi feito o ensaio de perda ao fogo com base nas diretrizes da ABNT NM 18 (2012). Ambos os ensaios foram realizados no Laboratório de Geocronologia do IG/UnB no equipamento EDX-720 Shimadzu.

3.2.1.7 Densidade aparente no estado solto

A densidade aparente no estado solto da SF serviu para caracterizar a SF como densificada ou não densificada. Esse ensaio foi realizado no LEM/UnB utilizando como base a ABNT NBR NM 45 (2006) com adaptações.

3.2.1.8 Granulometria a laser

O ensaio de granulometria a laser foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACER/UFRGS). O equipamento utilizado foi o Cilas Particle Size 1180, que fornece uma faixa de medição de tamanho de partícula entre 0,04 μm e 2.500 μm . O objetivo desse ensaio foi verificar o tamanho das partículas de SF. Para isso, a SF foi misturada com água e colocada sob o efeito de pulsos ultrassônicos por 60 segundos para desaglomerar as partículas, que foram colocadas no equipamento. Após o ensaio foi gerada a curva granulométrica, na qual foram definidos o diâmetro médio, D10, D50 e D90. Esses valores significam os diâmetros das partículas quando a curva granulométrica apresentou porcentagem acumulada de 10%, 50% e 90% do total de partículas, respectivamente.

3.2.1.9 Área específica B.E.T.

O ensaio para a determinação da área específica da SF foi realizado de acordo com o princípio proposto por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.). Esse ensaio foi realizado conforme procedimentos da ASTM C1069 (2014) no LACER/UFRGS utilizando o equipamento Nova Station A. Para realização do ensaio foi utilizado 0,624 g de SF que foi analisada sob atmosfera de nitrogênio com tempo de análise de 19 minutos.

3.2.1.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV auxiliaram na análise da morfologia e do tamanho das partículas da SF. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IG/UnB. A amostra foi fixada com fita adesiva de carbono sobre um porta amostras e foi metalizada com carbono como material condutor. O equipamento utilizado nesse ensaio foi o microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL QUANTA 450 operado em vácuo, com tensão de aceleração de elétrons (HV) de 15 kV e distância de trabalho (WD) de 15,2 mm. O equipamento utilizado nesse ensaio é mostrado na figura 25.



Figura 25 – Microscópio eletrônico de varredura.

3.2.1.11 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Para avaliar o efeito da ultrasonicação no tamanho das partículas da NS, foi realizado o Dynamic Light Scattering (DLS), que significa espalhamento dinâmico de luz. O objetivo desse ensaio foi caracterizar o raio hidrodinâmico das partículas de NS no equipamento Zetasizer Nano ZS90 da Malvern no Laboratório de Análise de Águas da Universidade de Brasília (LAA/UnB). Na figura 26 é mostrado o equipamento utilizado nesse ensaio.

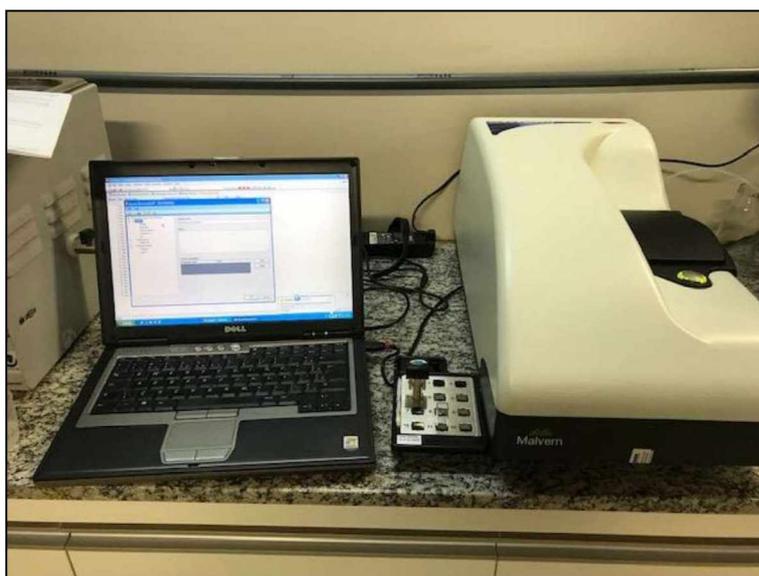


Figura 26 – Equipamento utilizado no ensaio de DLS.

O índice de refração utilizado foi 1,458 e a absorção igual a 0,01, referentes aos grupos silicatos. Primeiramente tentou-se realizar o ensaio com a NS coloidal, porém o equipamento acusou alto grau de partículas sólidas. Dessa forma, foi necessário realizar a diluição da NS em água deionizada para obter o raio hidrodinâmico das partículas. Para obter maior confiabilidade nos resultados foram realizadas três diferentes diluições nos teores de 2%, 4% e 8% da NS coloidal em água deionizada, nas quais foram obtidos resultados semelhantes e optou-se por apresentar os resultados com a diluição de 4% da NS em água deionizada.

3.2.1.12 Determinação do teor de sólidos

As determinações dos teores de sólidos do aditivo superplastificante e da NS coloidal foram realizadas com base na ABNT NBR 10908 (2008) no LEM/UnB.

3.2.1.13 Determinação do pH

As determinações do pH do aditivo superplastificante e da NS coloidal foram realizadas com base na ABNT NBR 10908 (2008) no LEM/UnB. Foi utilizado o volume de 50 ml para cada uma das três determinações de pH à temperatura de 21°C.

3.2.1.14 Resumo da caracterização dos materiais

Os ensaios realizados para caracterização dos materiais e os seus respectivos locais de realização são mostrados no quadro 4.

Quadro 4– Resumo da caracterização dos materiais.

ENSAIO	MATERIAL	LOCAL
Tempo de pega	CP V-ARI	LEM/UnB
Finura por peneiramento	CP V-ARI e sílica ativa	LEM/UnB
Massa específica	CP V-ARI, sílica ativa, nanossílica coloidal e aditivo superplastificante	LEM/UnB
Resistência à compressão	CP V-ARI	LEM/UnB
DRX	CP V-ARI, sílica ativa e nanossílica coloidal	IG/UnB
Espectroscopia de FRX	CP V-ARI, sílica ativa e nanossílica coloidal	IG/UnB
Densidade aparente no estado solto	Sílica ativa	LEM/UnB
Granulometria a laser	Sílica ativa	LACER/ UFRGS
Área específica B.E.T.	Sílica ativa	LACER/ UFRGS
MEV	Sílica ativa	IG/UnB
DLS	Nanossílica coloidal	LAA/UnB
Teor de sólidos	Aditivo superplastificante e nanossílica coloidal	LEM/UnB
pH	Aditivo superplastificante e nanossílica coloidal	LEM/UnB

3.2.2 Classificação das variáveis da pesquisa

Essa pesquisa baseou-se na manipulação de variáveis com o objetivo de estudar a influência do processo de ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica em substituição ao cimento Portland na produção de pastas. Para isso, foi necessário selecionar e classificar essas variáveis.

As variáveis podem ser classificadas como dependentes e independentes. As variáveis independentes influenciam ou afetam outra variável em estudo, ou seja, é uma variável que influencia no resultado da pesquisa. A principal característica dessa variável é que ela pode ser manipulada pelo pesquisador para direcionar o seu estudo. As variáveis dependentes são aquelas que consistem nos valores a serem descobertos em função da variável independente, ou seja, são as propriedades resultantes das variáveis controladas pelo pesquisador (MARCONI e LAKATOS, 2003).

Nessa pesquisa foram definidas como variáveis independentes o teor de substituição do cimento Portland por sílica ativa e/ou nanossílica e a ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica. As variáveis dependentes e independentes dessa pesquisa são apresentadas no quadro 5.

Quadro 5– Variáveis dependentes e independentes do programa experimental.

Variáveis independentes		Variáveis dependentes					
Aglomerante	Ultrasonicação	Teor de aditivo superplastificante	Resistência à compressão	Teores de CH e de C-S-H	Relação Ca/Si do C-S-H	Comprimento médio da cadeia (MCL) do C-S-H	Porosidade
100% de Cimento Portland	Não						
98% de cimento Portland + 2% de nanossílica coloidal	Não						
	Sim						
90% de cimento Portland + 10% de sílica ativa	Não						
	Sim						
90% de cimento Portland + 8% de sílica ativa + 2% de nanossílica coloidal	Não						
	Sim						

3.2.3 Processo de ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica

O processo de ultrasonicação consistiu em colocar a sílica ativa e/ou a nanossílica coloidal em um béquer de vidro junto com o aditivo superplastificante e com 50% da água de mistura de cada traço. O equipamento utilizado foi um ultrasonicador VCX 750 da Sonics com sonda ultrassônica modelo CV334. Em volta do béquer com a mistura a ser ultrasonificada foi utilizado gelo para evitar a evaporação de água, conforme mostrado na figura 27.



Figura 27 – Ultrasonicador utilizado na pesquisa.

Foi utilizada amplitude de 75% e tempo efetivo de sonicação de 10 minutos em ciclos de 50 segundos com de aplicação de pulsos ultrassônicos e 10 segundos sem aplicação de pulsos, parâmetros adaptados de Rodríguez *et al.* (2012) e Barkoula *et al.* (2016). Os parâmetros de entrada do ultrasonicador são mostrados na figura 28.



Figura 28 – Parâmetros de entrada para o processo de ultrasonicação.

3.2.4 Preparação das pastas de cimento

Para estudar o desempenho mecânico das pastas, foram moldados sete traços substituindo parcialmente o cimento Portland pela nanossílica coloidal e/ou pela sílica ativa, todos com relação $a/agl = 0,40$. Foi variado o teor de aditivo superplastificante até a pasta apresentar espalhamento de 140 ± 10 mm no ensaio de mini slump descrito por Kantro (1980). Foi verificado o efeito da substituição de 2% do cimento Portland pela nanossílica coloidal (teor muito utilizado em pesquisas com nanossílica) e de 10% do cimento Portland pela sílica ativa (teor de substituição recomendado pela ABNT NBR 13956-1), bem como o efeito da ultrasonicação conjunta de 8% de SF e 2% de NS nas pastas de cimento. A nomenclatura dos traços adotados nessa pesquisa é apresentada no quadro 6.

Quadro 6– Nomenclatura e composição dos traços.

Traço	Composição
REF	100% CP V-ARI
2NS	98% CP V-ARI + 2% nanossílica coloidal
2NSU	98% CP V-ARI + 2% nanossílica coloidal ultrasonificada
10SF	90% CP V-ARI + 10% sílica ativa
10SFU	90% CP V-ARI + 10% sílica ativa ultrasonificada
8SF2NS	90% CP V-ARI + 8% sílica ativa + 2% nanossílica coloidal
8SFU2NSU	90% CP V-ARI + 8% sílica ativa ultrasonificada + 2% nanossílica coloidal ultrasonificada

Para manter a relação a/agl exata, foi descontada a quantidade de água da nanossílica coloidal (70% de sua massa) e a quantidade de água do aditivo superplastificante (60% de sua massa) conforme determinado no item 3.2.1.12. O quantitativo dos materiais utilizados para moldagem de sete corpos de prova pode ser observado na tabela 9.

Tabela 9 – Quantitativo de materiais para a moldagem de 7 corpos de prova de pastas.

PASTA	MATERIAL						Espalhamento (mm)
	CP V-ARI (g)	SF (g)	NS coloidal (suspensão aquosa 30% de NS) (g)	Aditivo superplastificante		Água (g)	
				(g)	(%)		
REF	2.100,0	0,0	0,0	10,5	0,50	833,7	146
2NS	2.058,0	0,0	140,0	23,1	1,10	728,2	136
2NSU	2.058,0	0,0	140,0	25,2	1,20	726,9	137
10SF	1.890,0	210,0	0,0	12,6	0,60	832,5	142
10SFU	1.890,0	210,0	0,0	14,7	0,70	831,2	138
8SF2NS	1.890,0	168,0	140,0	25,2	1,20	726,9	133
8SFU2NSU	1.890,0	168,0	140,0	25,2	1,20	726,9	132

A preparação das pastas foi realizada LEM/UnB e seguiu as recomendações na ABNT NBR 16606 (2017) com adaptações. A sequência do processo de adição dos materiais na cuba de aço inox foi:

- REF: água, aditivo superplastificante e cimento Portland.
- 2NS: água, aditivo superplastificante, nanossílica coloidal e cimento Portland.
- 2NSU: água não utilizada no processo de ultrasonicação, mistura ultrasonicada e cimento Portland.
- 10SF: água, aditivo superplastificante, sílica ativa e cimento Portland.
- 10SFU: água não utilizada no processo de ultrasonicação, mistura ultrasonicada e cimento Portland.
- 8SF2NS: água, aditivo superplastificante, nanossílica coloidal, sílica ativa e cimento Portland.
- 8SFU2NSU: água não utilizada no processo de ultrasonicação, mistura ultrasonicada e cimento Portland.

Após o contato do cimento com a mistura, foram contabilizados 30 segundos em repouso. Depois foi realizada a mistura com o auxílio do misturador planetário mostrado na figura 29 durante 30 segundos na velocidade lenta. O misturador foi desligado por 60 segundos, sendo realizada a raspagem das paredes internas da cuba durante os primeiros 30 segundos. Por fim, o misturador planetário foi ligado na velocidade alta por 60 segundos.



Figura 29 – Misturador planetário utilizado na pesquisa.

Após a preparação das pastas, foi realizado o ensaio de mini slump para verificar se o espalhamento atingiu o valor predeterminado de 140 ± 10 mm. Quando o espalhamento não ficou dentro desse intervalo, foi realizada uma nova mistura com diferente teor de aditivo superplastificante até alcançar a consistência desejada. Na figura 30 é mostrado o procedimento de verificação do espalhamento das pastas.



Figura 30 – Verificação do espalhamento das pastas.

Com o teor de aditivo superplastificante definido, foram moldados quatorze corpos de prova 50 x 100 mm. Eles foram colocados em câmara úmida por 24 horas e depois em cura submersa de água saturada com cal até a idade de análise.

3.2.5 Verificação da resistência à compressão das pastas

Para verificar a resistência à compressão das pastas, três corpos de prova de cada traço foram retificados e rompidos em uma máquina universal para ensaios mecânicos em cada uma das seguintes idades: 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação. Foi admitida a tolerância de tempo para rompimento estabelecida pela ABNT NBR 7215 (1997).

Com os resultados de resistência à compressão das pastas foi realizada uma estatística descritiva no software IBM SPSS Statistics V22. Nela foram mostrados o valor máximo, mínimo, médio, mediana, desvio padrão e intervalo de confiança de 95% para a média da resistência à compressão de cada traço por idade analisada.

Depois foi realizada uma análise de variância (ANOVA) no software MS Excel para verificar se houve diferença significativa da resistência à compressão entre as pastas estudadas aos 28 dias de hidratação. Após a realização da ANOVA foi realizado o teste de Duncan no software

Statistica V10 para verificação da homogeneidade de grupos com nível de significância de 0,05. Através desse teste foi possível classificar os resultados de resistência à compressão em grupos homogêneos, levando em consideração a média e o desvio padrão da resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação.

3.2.6 Preparação das amostras para os ensaios microestruturais

Após o rompimento dos corpos de prova, foi realizada a paralisação da hidratação das pastas com os fragmentos da parte interna dos corpos de prova utilizados no ensaio de resistência à compressão utilizando a metodologia proposta por Scrivener *et al.* (2016) e Alonso-Domínguez *et al.* (2017) com adaptações. O procedimento consistiu na imersão dos fragmentos em isopropanol por 6 horas e secagem em estufa à $40\pm 1^\circ\text{C}$ por 24 horas. As amostras foram armazenadas em um recipiente contendo sílica gel e cal soldada até o dia de realização dos ensaios microestruturais. Esses fragmentos das pastas foram utilizados posteriormente para os ensaios de difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG), espectroscopia no infravermelho e espectroscopia por ressonância magnética nuclear no estado sólido ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si). O processo de paralisação da hidratação das pastas é apresentado na figura 31.

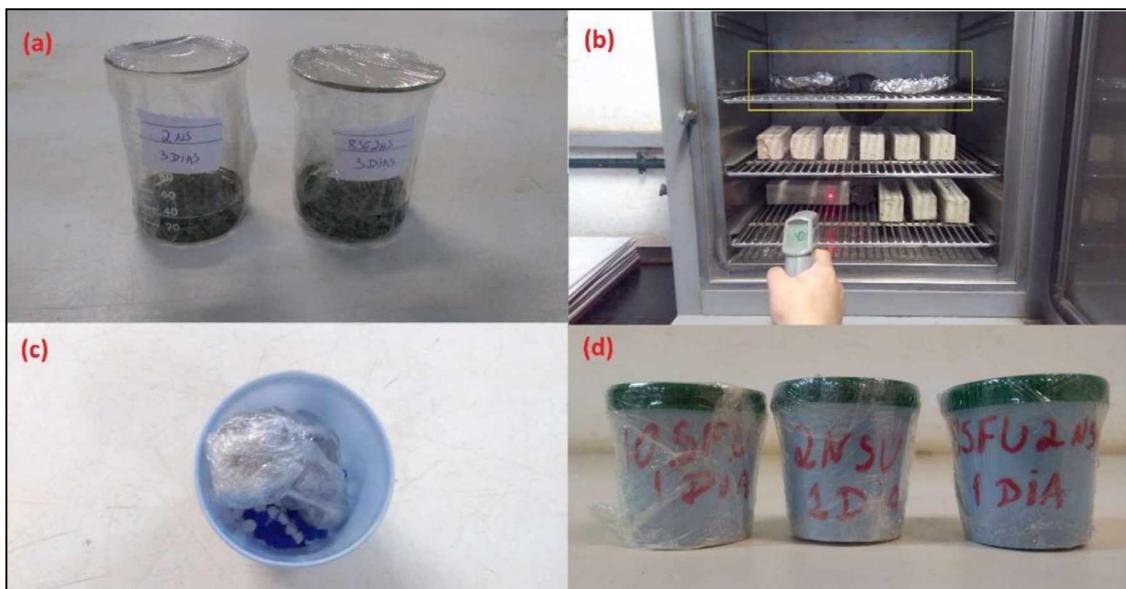


Figura 31 – Etapas da paralisação da hidratação das pastas (a) imersão em isopropanol por 6 horas; (b) secagem em estufa à $40\pm 1^\circ\text{C}$ por 24 horas; (c) armazenamento com sílica gel e cal sodada; (d) vedação dos potes.

Os dois corpos de prova de cada traço que não foram rompidos serviram para realizar análises pontuais quantitativas (WDS) na microsonda eletrônica e porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Para o ensaio na microsonda eletrônica, foi cortada uma fatia da parte interna

de um corpo de prova com aproximadamente 0,5 cm x 0,5 cm com o auxílio de uma serra circular. Para o ensaio de PIM, foi cortado um cubo com aproximadamente 1cm de aresta da parte interna de um corpo de prova também com o auxílio de uma serra circular. Durante o processo de extração das amostras foi utilizada água corrente para molhar o corpo de prova. O processo de paralisação da hidratação dessas amostras foi similar ao utilizado para os demais ensaios microestruturais, porém o tempo em isopropanol foi de 24 horas.

As amostras para o ensaio na microsonda eletrônica foram embutidas à frio em uma resina poliéster insaturada com 2% de catalisador à base de peróxido MEK dentro de um cano de PVC de 25 mm de diâmetro. Para realizar o lixamento das amostras, foram utilizadas as lixas n°: 120, 220, 320, 600, 1200, 1500, 2000 e pano de polimento com pasta de diamante 3 µm, que foram colocadas em uma lixadeira polimotriz motorizada Polipan U da Pantec.

O procedimento para lixar as amostras para o ensaio na microsonda eletrônica consistiu em utilizar as lixas em ordem crescente de numeração, ou seja, da mais grossa para a mais fina. A cada troca de lixa a amostra foi girada 90° até eliminar as ranhuras provocadas pela lixa anterior. Durante todo o tempo as lixas foram molhadas com água corrente, dessa forma foi necessário realizar o processo de paralisação da hidratação novamente para todas as amostras logo após o término do processo de lixamento.

3.2.7 Ensaios microestruturais das pastas de cimento

Para a avaliação da microestrutura das pastas foram realizados os seguintes ensaios:

- Difração de raios-X (DRX);
- Termogravimetria (TG/DTG);
- Espectroscopia no infravermelho;
- Microsonda eletrônica - análises pontuais quantitativas (WDS);
- Espectroscopia por ressonância magnética nuclear no estado sólido ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si);
- Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).

Todos os ensaios foram realizados na Universidade de Brasília, com exceção dos ensaios de espectroscopia no infravermelho e PIM. O ensaio de espectroscopia no infravermelho foi

realizado na Universidade Estadual de Goiás (UEG) em Anápolis/GO. Para o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio as amostras foram enviadas para o Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. O organograma dos locais onde foram realizados os ensaios nas pastas é mostrado na figura 32.

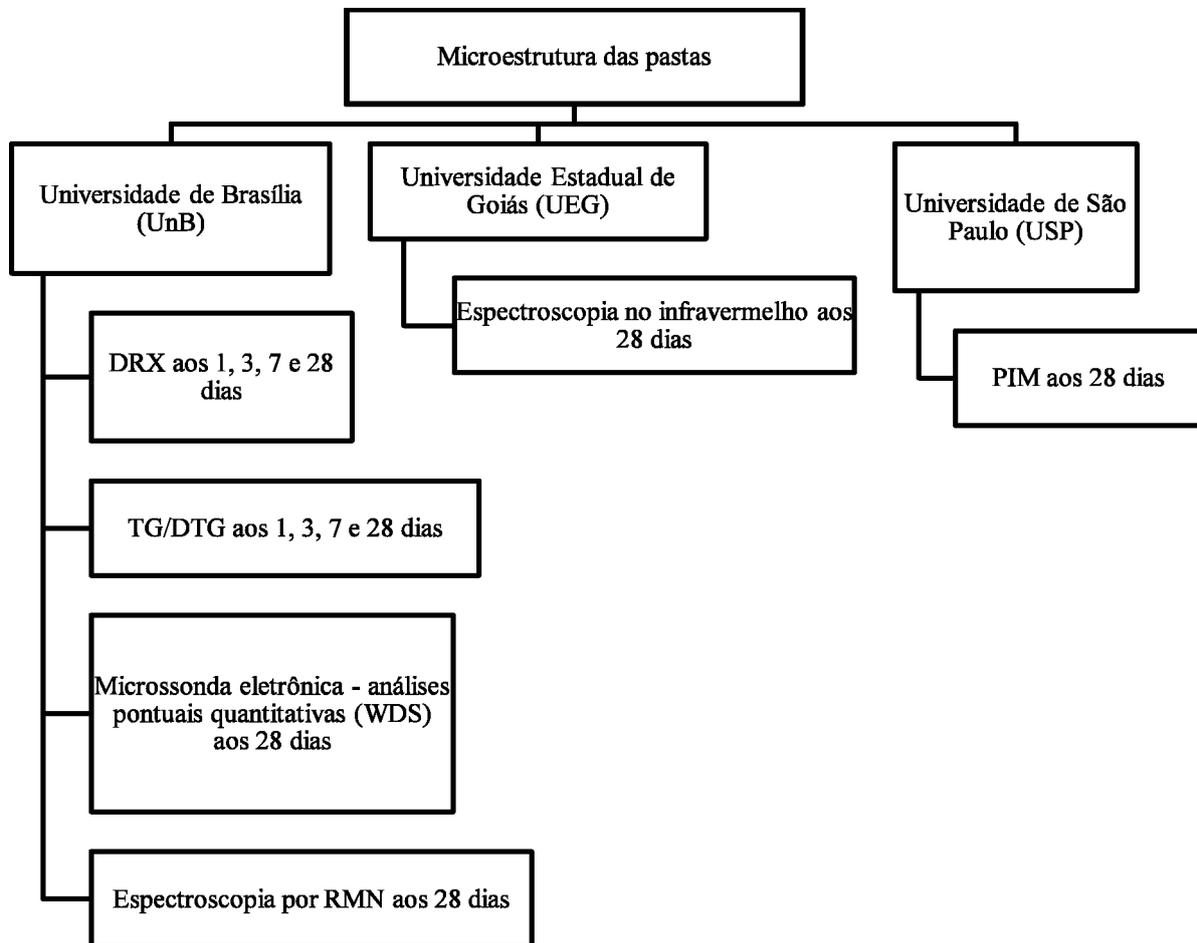


Figura 32 – Organograma dos ensaios microestruturais nas pastas.

3.2.7.1 Difração de raios-X (DRX)

Para a realização do ensaio de difração de raios-X, as pastas foram moídas com o auxílio de um almofariz e foram colocadas sobre lâminas. O equipamento e os parâmetros de ensaio foram os mesmos utilizados no ensaio de DRX que visou a caracterização do CP V-ARI, da sílica ativa e da NS coloidal.

O ensaio de DRX foi realizado nas pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação no IG/UnB. Através dessa técnica, foi possível realizar a identificação das fases cristalinas e avaliar a intensidade dos picos característicos do CH das pastas estudadas.

3.2.7.2 Termogravimetria (TG/DTG)

O ensaio de termogravimetria (TG/DTG) foi realizado no Laboratório de Análise Instrumental da Universidade de Brasília (LAI/UnB). O equipamento utilizado foi o analisador térmico simultâneo SDT Q600 da marca TA Instruments, que possui um forno cilíndrico horizontal com conversor digital acoplado a um computador, conforme mostrado na figura 33. Em um cadinho de alumínio, foram utilizadas $10,5 \pm 0,5$ mg de cada amostra previamente moída. A temperatura inicial de análise foi 30 ± 5 °C até a temperatura de 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e aquecimento sob atmosfera de N₂ com fluxo de 50 ml/min.



Figura 33 – Analisador térmico utilizado no ensaio de termogravimetria.

Através desse ensaio foi possível verificar a perda de massa da amostra em função do aumento da temperatura e compará-la com a amostra referência. As faixas de temperatura analisadas foram as propostas por Zhang *et al.* (2016c), sendo a perda de massa entre as temperaturas de 135-150°C relacionada com o C-S-H e a perda de massa na faixa de temperatura entre 400-500°C correspondente ao CH.

Segundo Taylor (1997), a termogravimetria (TG) é uma das técnicas mais adequadas para a determinação da quantidade de CH em pastas de cimento Portland. Dessa forma, foram analisados os teores de géis de C-S-H e de CH das pastas de cimento aos 1, 3, 7 e 28 dias para avaliar o efeito da ultrasonicação e a interação entre a SF, a NS e o cimento Portland durante a hidratação das pastas.

3.2.7.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de FTIR foi realizado na Universidade Estadual de Goiás (UEG). Essa técnica foi utilizada para analisar as fases identificadas por meio das bandas de absorção observadas nos espectros no infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação.

Para a sua realização, as pastas foram moídas com o auxílio de um almofariz. Para esse ensaio ser semiquantitativo, conforme descrito por Andrade (2017), o pó das pastas e o KBr puro foram pesados com precisão e depois misturados na proporção exata de 1:100.

Essa mistura foi colocada em uma prensa e foi aplicada uma carga de 10 toneladas para confeccionar as pastilhas com 13 mm de diâmetro, conforme mostrado na figura 34.



Figura 34 – Prensa para preparação das pastilhas do ensaio de espectroscopia no infravermelho.

Antes da realização do ensaio, foi realizado o background com ar. Depois a pastilha foi colocada no equipamento modelo PerkinElmer FT-IR Spectrometer Frontier, conectado a um computador cujos dados foram gerados pelo software WinFIRST-FTIR, conforme mostrado na figura 35.



Figura 35 – Espectrofotômetro de infravermelho.

Foram realizadas três análises para cada pasta. O resultado expresso nessa pesquisa foi a média dos três resultados obtidos.

3.2.7.4 Microsonda eletrônica - análises pontuais quantitativas (WDS)

O ensaio da microsonda eletrônica foi realizado no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. O equipamento utilizado, conforme mostrado na figura 36, foi o Electron Probe Microanalyzer (EPMA) da JEOL modelo JXA 8230, com 5 espectrômetros, voltagem de aceleração 15kV, corrente do feixe de elétrons 10 nA, diâmetro do feixe de elétrons de 5 μm , tempo de contagem no pico do elemento de 10 segundos, tempo de contagem no background de 5 segundos. Para a realização do ensaio, as amostras foram metalizadas com carbono na espessura de 25 nm.



Figura 36 – Microsonda eletrônica utilizada na pesquisa.

O objetivo desse ensaio foi verificar a relação cálcio/silica (Ca/Si) do C-S-H das pastas aos 28 dias de hidratação através de análises pontuais quantitativas (WDS). A identificação do possível C-S-H foi realizada através da escala de cinza das imagens de elétrons retroespalhados, conforme mostrado na figura 37. Essa identificação do C-S-H foi confirmada através das relações entre os óxidos obtidas pelas análises pontuais.

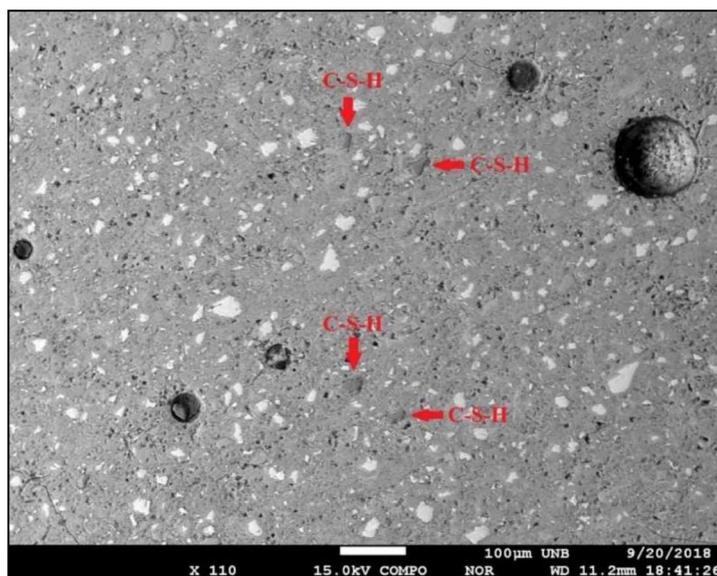


Figura 37 – C-S-H identificado pela escala de cinza.

Foi realizada a quantificação de 30 pontos de C-S-H através do WDS. Com esses resultados, foi realizada a mesma análise estatística da resistência à compressão das pastas (estatística descritiva, ANOVA e teste de Duncan).

3.2.7.5 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear no estado sólido ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si)

O ensaio de RMN-MAS ^{29}Si foi realizado no Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB) nas pastas aos 28 dias de hidratação. Foi utilizado o espectrômetro de RMN modelo Magneto Ascend 600 Console Avance III HD da Bruker operando em campo magnético de aproximadamente 14T, equipado com sonda 4,0 mm CP MAS H/X. A frequência utilizada foi 10 kHz, com duração dos pulsos de 4,25 μs , intervalo de pulsos de 10 s e o mínimo de 1024 pontos de aquisição para cada espectro. O tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como padrão interno. Na figura 38 é mostrado o equipamento utilizado nesse ensaio.



Figura 38 – Espectrômetro de ressonância magnética nuclear.

De acordo com Pérez *et al.* (2014), a espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais cimentícios. Nos espectros de RMN, o desvio químico é controlado principalmente pelo vizinho mais próximo nas coordenações atômicas. Os espectros são sensíveis à polimerização dos tetraedros nas cadeias de gel de C-S-H, sendo influenciados por fatores geométricos, tais como o comprimento das ligações de Si-O ou o ângulo de ligação de Si-O-Si, ou também pela presença de átomos de alumínio em sítios de silício.

A deconvolução de curvas espectrais tem sido aplicada com sucesso para os resultados da espectroscopia por RMN. Isso tem possibilitado a obtenção de dados quantitativos sobre a concentração relativa de silício em diferentes ambientes tetraédricos e os valores do comprimento médio da cadeia do C-S-H (PÉREZ *et al.*, 2014; RICHARDSON, 2014).

Para realizar o tratamento dos dados obtidos no ensaio de RMN primeiro foi utilizado o software ACD/SpecManager, no qual foi aberto o arquivo com extensão “.fid”. Depois foi realizado o tratamento para diminuir o ruído do espectro e o arquivo foi exportado no formato “.spc”. Esse arquivo foi exportado e aberto no software OPUS, onde foi selecionada a faixa de valores de interesse para a análise (entre 60 ppm e 100 ppm). Por último foi utilizado o software OMNIC, onde os espectros de RMN foram deconvoluídos através da opção de função Gaussiana/Lorentziana.

3.2.7.6 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC/USP). O equipamento utilizado foi o Micromeritics Poresizer, modelo 9320. Foi utilizado um ângulo de contato de 130°C, mercúrio com tensão superficial de 0,485 N/m e densidade de 13,5335 g/mL. A faixa de pressão utilizada no ensaio variou de aproximadamente 0,50 psi até 29.472,38 psi.

A utilização do mercúrio como líquido de intrusão nessa técnica é devido à sua alta tensão superficial, que não molha a maioria dos materiais, e à sua baixa reatividade química. Através desse ensaio foi avaliada a distribuição do tamanho dos poros nas pastas de cimento Portland aos 28 dias de hidratação.

3.2.8 Resumo dos ensaios microestruturais nas pastas

O resumo de todos os ensaios microestruturais das pastas com as idades e os locais são mostrados no quadro 7.

Quadro 7– Resumo dos ensaios realizados nas pastas.

ENSAIO	IDADE	LOCAL
Difração de raios-X (DRX)	1, 3, 7 e 28 dias	IG/UnB
Termogravimetria (TG/DTG)	1, 3, 7 e 28 dias	LAI/UnB
Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	28 dias	UEG
Microsonda eletrônica – análises pontuais quantitativas (WDS)	28 dias	IG/UnB
Espectroscopia por RMN	28 dias	IQ/UnB
Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)	28 dias	IFSC/USP

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse item são mostrados os resultados de caracterização dos materiais, efeito da ultrasonicação no tamanho das partículas de SF e NS, teor de aditivo superplastificante para manter a mesma consistência das pastas, resistência à compressão das pastas e microestrutura das pastas.

4.1 Caracterização dos Materiais

4.1.1 Cimento Portland

Os resultados de caracterização do cimento Portland CP V-ARI utilizado nessa pesquisa são mostrados na tabela 10.

Tabela 10 – Resultados de caracterização do cimento Portland.

Propriedade		Resultado	Limites
Teor de água da pasta de consistência normal (%)		35,50	-
Tempo de pega (min)	Início	120	≥ 60 min (ABNT NBR 16697:2018)
	Fim	175	≤ 600 min (ABNT NBR 16697:2018)
Índice de finura na peneira 75 µm (%)		0,90	≤ 6,0% (ABNT NBR 16697:2018)
Massa específica (g/cm ³)		3,00	-
Resistência à compressão (MPa)	1 dia	25,4	≥ 14 MPa (ABNT NBR 16697:2018)
	3 dias	36,1	≥ 24 MPa (ABNT NBR 16697:2018)
	7 dias	42,7	≥ 34 MPa (ABNT NBR 16697:2018)
Composição química (%)	SiO ₂	19,91	-
	Al ₂ O ₃	4,20	-
	MgO	1,78	≤ 6,5% (ABNT NBR 16697:2018)
	Fe ₂ O ₃	2,20	-
	CaO	63,61	-
	Na ₂ O	0,38	-
	K ₂ O	0,36	-
	TiO ₂	0,23	-
	P ₂ O ₅	0,17	-
	MnO	0,07	-
	LOI	3,36	≤ 6,5% (ABNT NBR 16697:2018)

Os principais componentes do cimento foram óxido de cálcio com o teor de 63,61% e dióxido de silício com 19,91%. Além dos resultados apresentados na tabela 10, foi realizado o ensaio de difração de raios-X do cimento no qual foram identificados os compostos alita, gipsita, brownmillerite, óxido de magnésio, ilita e dióxido de silício conforme mostrado na figura 39.

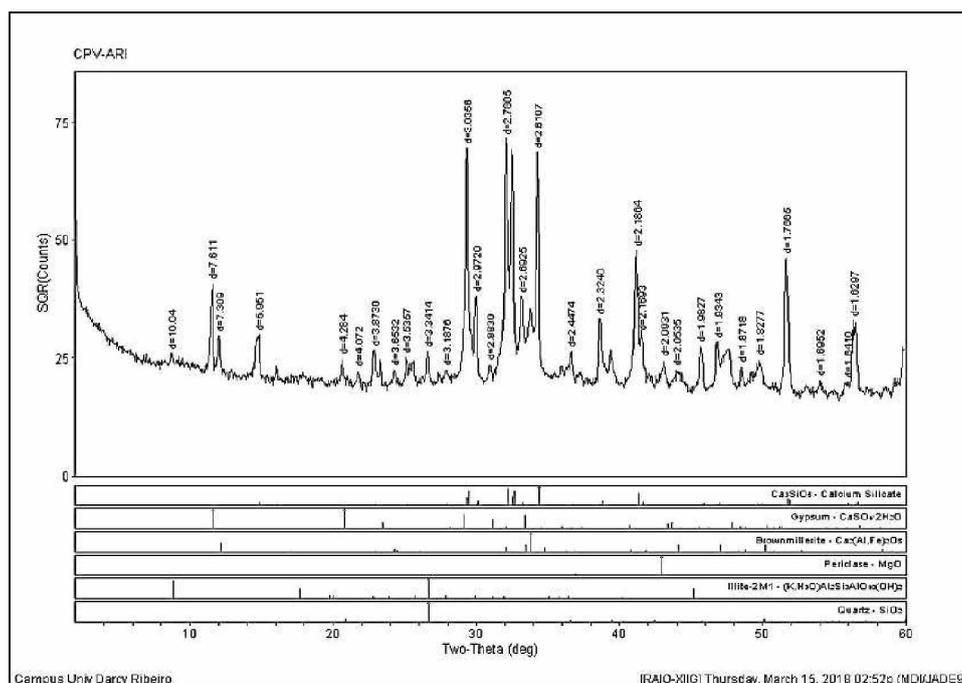


Figura 39 – Difratoograma de raios-X do CP V-ARI.

4.1.2 Nanossílica coloidal

Os resultados de caracterização da nanossílica coloidal são mostrados na tabela 11.

Tabela 11 – Resultados de caracterização da nanossílica coloidal.

Propriedade	Resultado	Limites	
Massa específica (g/cm ³)	1,20	-	
pH	10,5	-	
Teor de sólidos (%)	30	-	
Diâmetro médio (nm)	22,75	-	
Composição química (%)	SiO ₂	90,61	-
	Al ₂ O ₃	<0,01	-
	MgO	0,10	-
	Fe ₂ O ₃	0,11	-
	CaO	0,02	-
	Na ₂ O	2,03	-
	K ₂ O	0,03	-
	TiO ₂	0,03	-
	P ₂ O ₅	<0,01	-
	MnO	<0,01	-
LOI	6,19	-	

O teor de dióxido de silício foi superior a 90%, sendo o principal composto químico presente na NS. O teor de perda ao fogo foi 6,19, considerado elevado devido à possibilidade de não evaporação da quantidade total de água durante as 72 horas de secagem ao ar livre. Foi realizado

o ensaio de DRX da NS no qual não foi observado nenhum pico cristalino, sendo caracterizada como material totalmente amorfo, conforme mostrado na figura 40.

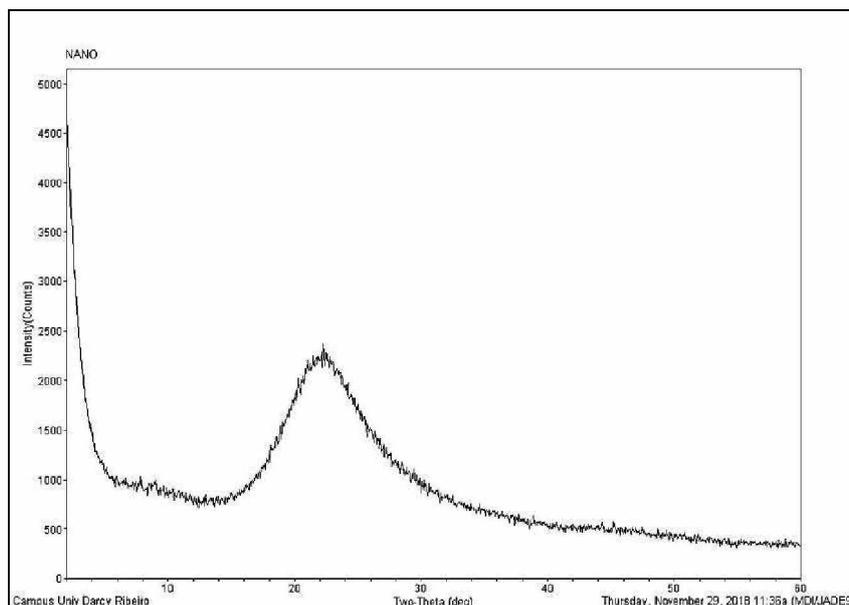


Figura 40 – Difratograma de raios-X da nanossilica.

4.1.3 Sílica ativa

Os resultados de caracterização da sílica ativa são apresentados na tabela 12.

Tabela 12 – Resultados de caracterização da sílica ativa.

Propriedade	Resultado	Limites	
Massa específica (g/cm ³)	2,16	-	
Densidade aparente no estado solto (kg/m ³)	595,07	-	
Finura na peneira 45 µm (%)	9,10	10,0% (ABNT NBR 13956-1:2012)	
Diâmetro (µm)	D10	5,19	
	D50	31,37	
	D90	58,75	
	Médio	31,55	
Área específica B.E.T. (m ² /g)	19,722	15 ≤ B.E.T. ≤ 30 (ABNT NBR 13956-1:2012)	
Composição química (%)	SiO ₂	94,33	≥ 85% (ABNT NBR 13956-1:2012)
	Al ₂ O ₃	<0,01	-
	MgO	0,49	-
	Fe ₂ O ₃	0,19	-
	CaO	0,78	-
	Na ₂ O	0,39	-
	K ₂ O	1,04	-
	TiO ₂	0,02	-
	P ₂ O ₅	0,14	-
	MnO	0,06	-
	LOI	2,28	≤ 6,0% (ABNT NBR 13956-1:2012)

Através do ensaio para verificação da densidade aparente no estado solto, a SF utilizada nessa pesquisa foi classificada como densificada, pois apresentou densidade aparente no estado solto superior a 350 kg/m^3 , conforme estabelecido pela ABNT NBR 13956-1 (2012). O principal composto químico da SF foi o dióxido de silício com 94,33% do teor total da amostra.

Na figura 41 é mostrada a curva granulométrica obtida no ensaio de granulometria a laser. Mesmo após os 60 segundos no ultrassom para a realização do ensaio foi observada uma grande quantidade de partículas com diâmetros elevados, como mostrado na tabela 12.

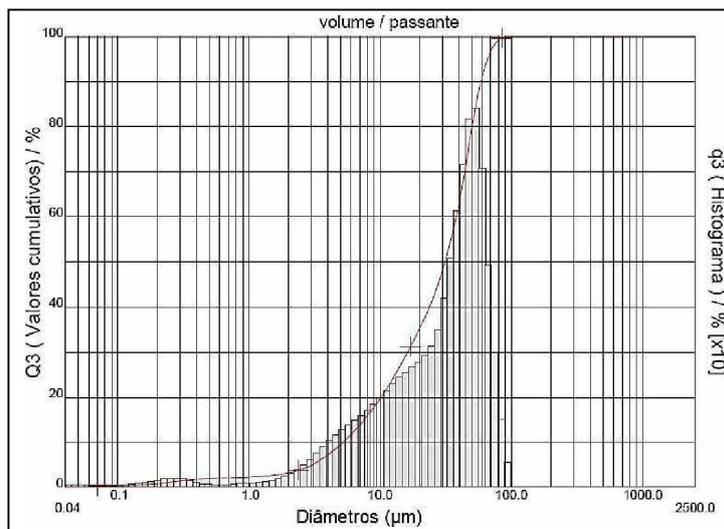


Figura 41 – Curva granulométrica da SF.

Também foi realizado o ensaio de difração de raios-X no qual a SF apresentou elevado grau de amorfismo. Além disso, foram identificados dos picos característicos do cloreto de potássio (KCl) e do carbeto de silício (SiC), conforme mostrado na figura 42.

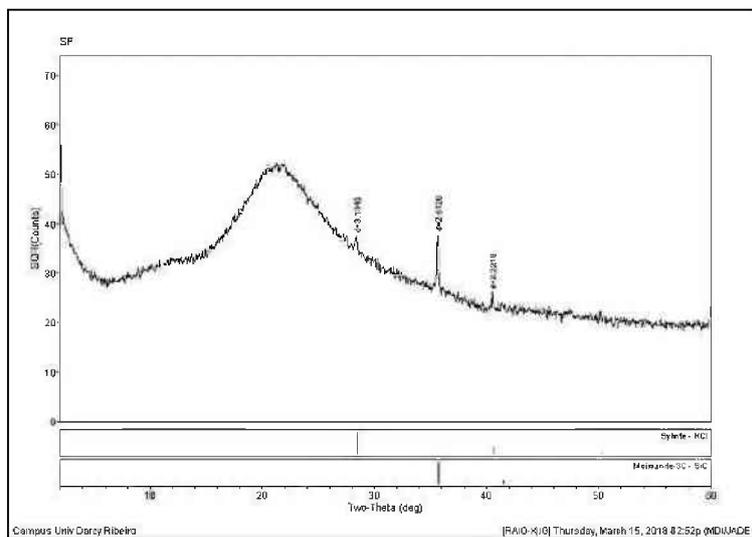


Figura 42 – Difratograma de raios-X da sílica ativa.

4.1.4 Aditivo superplastificante

Foram realizados os três ensaios propostos pela ABNT NBR 11768 (2011) para a caracterização do aditivo superplastificante utilizado nessa pesquisa. Os resultados de caracterização do aditivo superplastificante são mostrados na tabela 13.

Tabela 13 – Resultados de caracterização do aditivo superplastificante.

Propriedade	Resultado	Limites
Cor	Líquido alaranjado	Deve ser igual ao informado pelo fabricante
Massa específica (g/cm ³)	1,095 em relação à massa específica da água	1,11±0,02 g/cm ³ (ABNT NBR 11768:2011)
Teor de sólidos (%)	40	-
pH	3,8	-

O valor médio das três determinações do teor de sólidos estabelecido de acordo com o procedimento da ABNT NBR 10908 (2008) foi 40%, ou seja, o teor de líquido do aditivo superplastificante é de 60%. Esse dado foi importante para descontar a quantidade de água presente no aditivo superplastificante da quantidade de água adicionada para mistura das pastas.

4.2 Efeito da Ultrasonicação no Tamanho das Partículas de Sílica Ativa e Nanossílica

4.2.1 Sílica Ativa

Para avaliar a morfologia das partículas de sílica ativa (SF), foi realizado o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da SF em seu estado natural. Esses resultados são mostrados na figura 43.

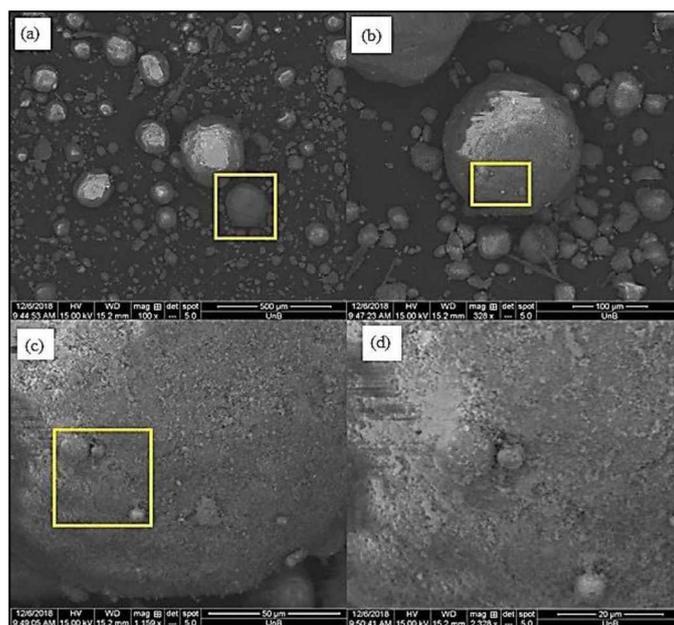


Figura 43 – Micrografia da sílica ativa com ampliação de (a)100 x; (b) 328 x; (c) 1159 x; (d) 2328 x.

Na figura 43 foram observados grãos de SF com diferentes tamanhos. Ao aproximar a imagem, foi observado que pequenos grãos se aglomeraram para formar um grão maior. Isso demonstra que a SF utilizada em seu estado natural não tem seu potencial totalmente aproveitado, sendo necessário algum método para dispersar esses aglomerados e aumentar o seu potencial reativo.

Para avaliar o efeito da ultrasonicação no tamanho da SF, foi realizado o ensaio de MEV nas pastas de cimento polidas. Nas figuras 44 (a) e (b) são mostradas as pastas com a SF em seu estado natural e nas figuras 44 (c) e (d) são mostradas as pastas com a SF ultrasonificada.

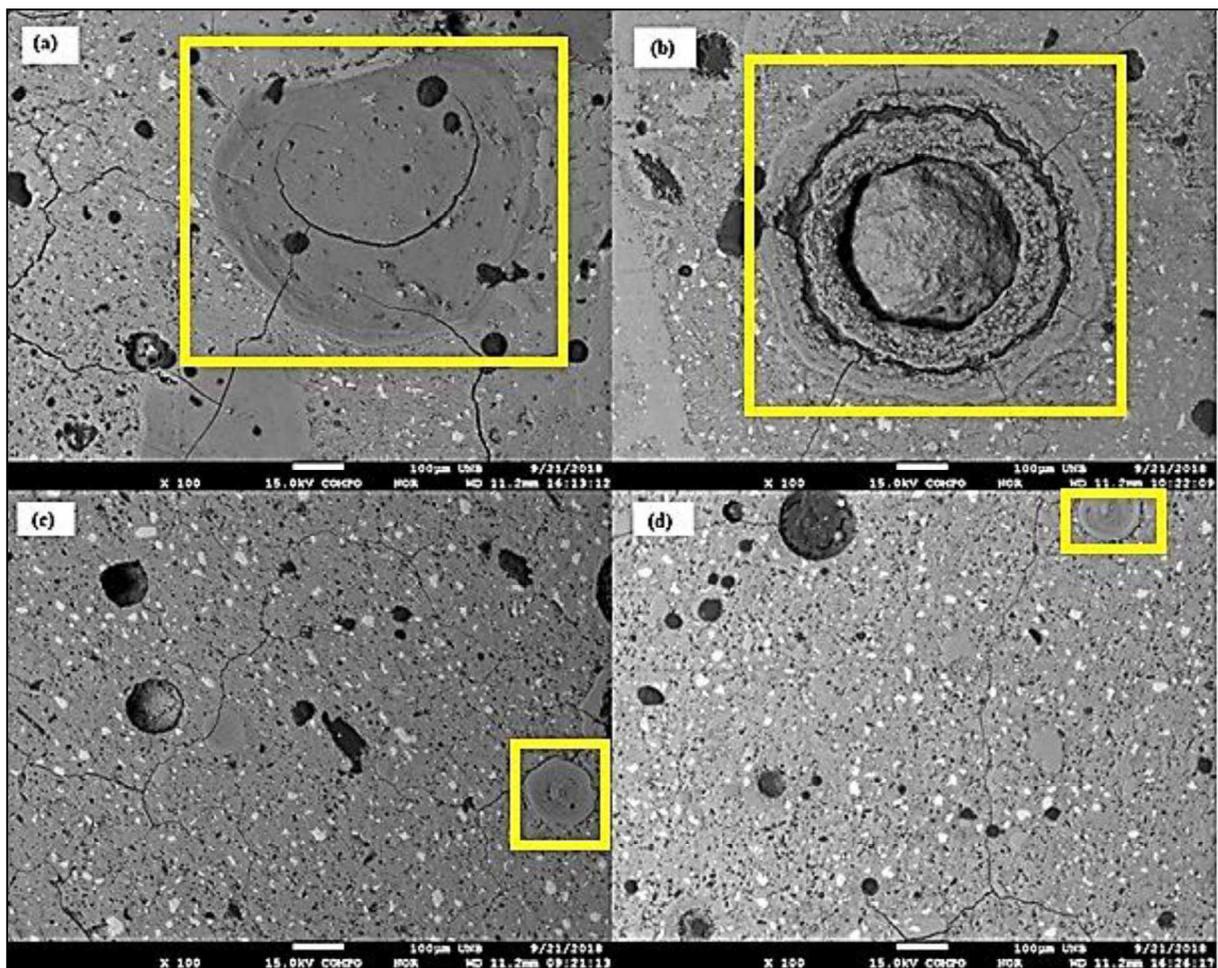


Figura 44 – Micrografia das pastas aos 28 dias de hidratação (a) 10SF; (b) 8SF2NS; (c) 10SFU; (d) 8SFU2NSU.

Apesar do ensaio de MEV ser qualitativo, foi realizada uma busca em toda a amostra para procurar os maiores aglomerados de SF. Nas figuras 44 (a) e (b) foram identificadas as partículas de SF com elevado diâmetro, o que indica alto grau de aglomeração da SF. Nas pastas com SF ultrasonificada apresentadas nas figuras 44 (c) e (d) foi observada a redução no tamanho das partículas de SF.

4.2.2 Nanossílica Coloidal

O ensaio de espalhamento dinâmico de luz (DLS) da NS coloidal em seu estado natural e após a ultrasonicação foi realizado para verificar a influência da ultrasonicação na distribuição de tamanho das partículas de NS. Os resultados desse ensaio são mostrados na figura 45.

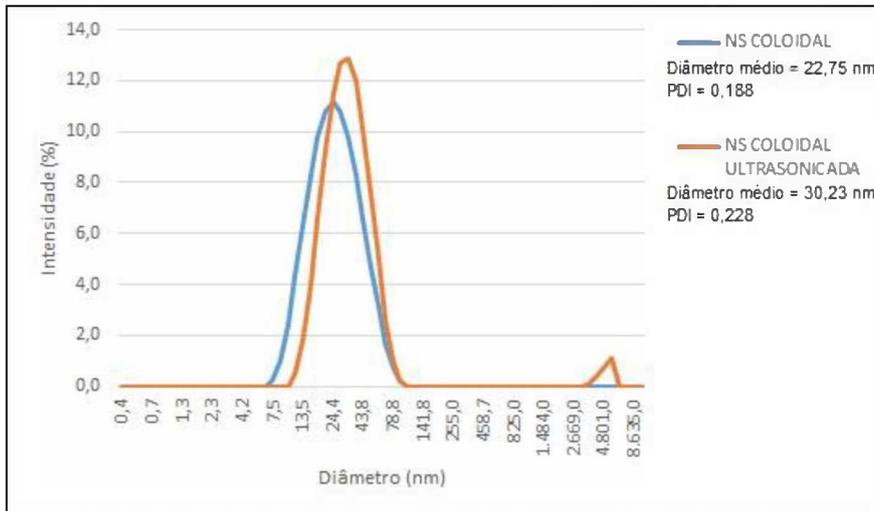


Figura 45 – Tamanho das partículas de nanossílica coloidal em seu estado natural e após a ultrasonicação.

O diâmetro médio da NS coloidal foi 22,75 nm. Dessa forma, o sistema coloidal foi eficiente para manter as partículas de NS dispersas. Ao realizar o ensaio na NS coloidal ultrasonificada o tamanho médio das partículas foi de 30,23 nm, não sendo considerada uma diferença significativa do tamanho médio das partículas.

4.3 Teor de Aditivo Superplastificante das Pastas

O teor de aditivo superplastificante necessário para obter o espalhamento das pastas no intervalo de 140 ± 10 mm é mostrado na figura 46.

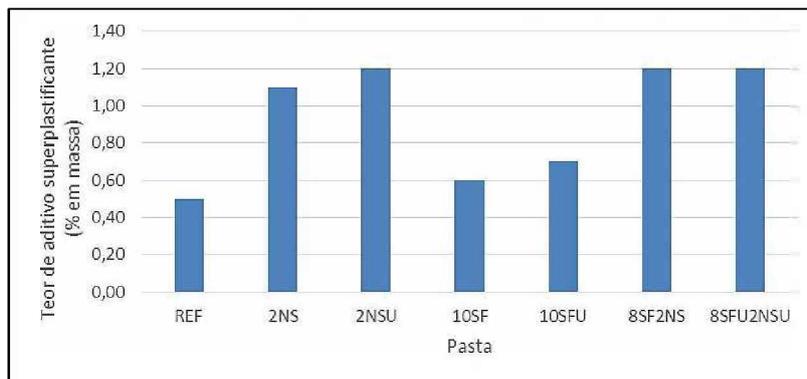


Figura 46 – Teor de aditivo superplastificante em relação à massa de materiais cimentícios das pastas.

Devido ao grande intervalo admitido no ensaio de mini slump que variou entre 130 mm e 150 mm, para comparar o teor de aditivo superplastificante para as pastas manterem a mesma consistência fez-se necessário analisar a figura 46 e a tabela 9. Ao substituir o cimento Portland pela SF e/ou pela NS as pastas se tornaram mais consistentes em comparação com a pasta REF. Com apenas 2% de NS foi necessário mais aditivo superplastificante (1,10%) do que 10% de SF (0,60%).

Esse mesmo resultado foi observado por Bolhassani e Samani (2015), Chen *et al.* (2016) e Andrade *et al.* (2019), que observaram o aumento da consistência das pastas com a incorporação de NS em relação às pastas com SF que por sua vez demandaram mais SP que a pasta referência para manter a mesma consistência. Esse comportamento foi justificado pelo aumento da adsorção de água da mistura fresca com o aumento de partículas com maiores superfícies específicas.

Ao utilizar a SF em conjunto com a NS houve aumento da consistência das pastas em comparação com as pastas somente com SF ou com NS. Esse resultado em pastas ternárias também foi observado por Li *et al.* (2017) e por Andrade *et al.* (2019), que justificaram esse comportamento devido ao efeito combinado da maior área específica das duas pozolanas.

Na pesquisa realizada por Bolhassani e Samani (2015), foram comparadas nanossílicas com diferentes tamanhos. A nanossílica com 5 nm de diâmetro necessitou de maior teor de aditivo superplastificante que a nanossílica com 25 nm de diâmetro devido à sua maior superfície específica.

Na presente pesquisa, ao ultrasonificar a NS não houve diferença significativa na consistência da pasta 2NSU em relação à pasta 2NS, corroborando com os resultados de DLS apresentados na figura 45, que mostraram que não houve diferença significativa no tamanho da nanossílica ao ser ultrasonificada.

Ao ultrasonificar a SF houve redução do tamanho das partículas conforme mostrado na figura 44 e com isso houve aumento da superfície específica da SF ultrasonificada. Isso resultou no aumento da consistência da pasta 10SFU em relação à pasta 10SF.

Nas misturas ternárias não foi observado um efeito significativo da ultrasonicação na consistência das pastas. A explicação para esse resultado é a possível adsorção da nanossílica coloidal na superfície da sílica ativa durante o processo de ultrasonicação.

4.4 Resistência à Compressão das Pastas

Os resultados de resistência média à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias são mostrados na figura 47.

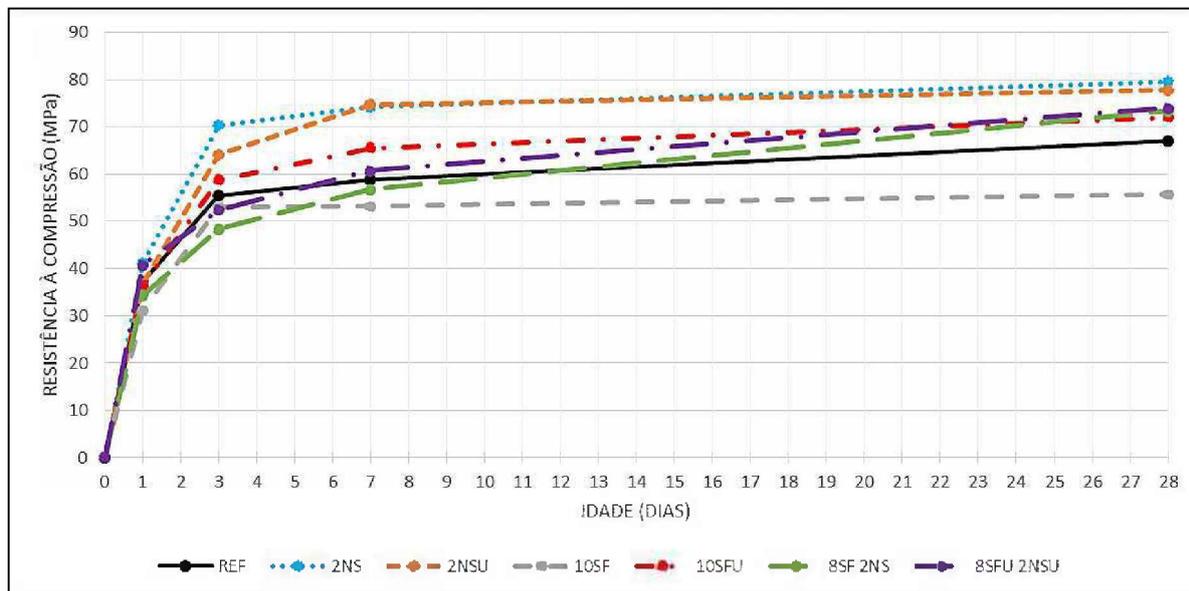


Figura 47 – Resistência média à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias.

As pastas 2NS e 2NSU apresentaram resistências à compressão semelhantes entre si e maiores que as demais pastas. A pasta 2NS ganhou resistência principalmente até os 3 dias e depois tendeu a estabilizar, já a pasta 2NSU ganhou resistência principalmente até os 7 dias e depois também tendeu a estabilizar. As pastas 8SFU2NSU, 8SF2NS e 10SFU resultaram em resistências à compressão intermediárias, seguidas pela pasta REF e por último pela pasta 10SF aos 28 dias. Foi observada uma tendência de aumento da resistência à compressão das pastas ternárias (8SF2NS e 8SFU2NSU) após os 28 dias de hidratação.

Todos os resultados de resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação foram mostrados no Apêndice A. Com esses resultados, foi realizada uma estatística descritiva mostrada no Apêndice B. Além disso, foi realizada uma análise de variância ANOVA da resistência à compressão aos 28 dias dos traços para observar se o teor de substituição do cimento Portland pela SF e/ou pela NS e o processo de ultrasonicação foram significativos para alterar a resistência à compressão das pastas nessa idade, conforme mostrado na tabela 14.

Tabela 14 – ANOVA para a resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação.

IDADE	SQ	MQ	F	p-valor	F crítico	Resultado
28 dias	1144,7120	163,53030	6,9171	0,001457	2,8321	Significativo

Onde:

SQ= Soma dos quadrados;

MQ= Média dos quadrados;

F= Parâmetro de Fisher para o teste de significância;

p-valor= probabilidade de significância;

F crítico= Parâmetro de Fisher crítico para o teste de significância.

Para o resultado ser significativo, o p-valor não deve ser maior que o nível de significância (0,05). Dessa forma, como o p-valor foi menor que o nível de significância houve diferença significativa na resistência à compressão entre as pastas estudadas aos 28 dias de hidratação. Para comparar os dados de resistência à compressão das pastas aos 28 dias, foi realizada uma análise estatística através do teste de Duncan, como mostrado na tabela 15.

Tabela 15 – Classificação por grupos de resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação.

Idade	Pasta	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
28 dias	REF	66,8	5,1209		X	
	2NS	79,5	6,6260			X
	2NSU	77,7	3,3645			X
	10SF	55,7	4,0079	X		
	10SFU	71,9	3,4530		X	X
	8SF2NS	73,3	6,1232		X	X
	8SFU2NSU	74,0	2,5968		X	X

Foram formados 3 grupos de resistência à compressão das pastas. A pasta 2NS (classificada no grupo 3) resultou em maior resistência à compressão que a pasta REF (classificada no grupo 2) devido ao efeito continuado da reação pozolânica durante a hidratação. Ao substituir 10% do cimento Portland por SF houve diminuição da resistência à compressão da pasta 10SF (classificada no grupo 1) em relação à pasta REF. Ao utilizar a SF em conjunto com a NS foi observado um aumento de desempenho mecânico da pasta 8SF2NS (classificada nos grupos 2 e 3) em relação à pasta 10SF devido ao efeito da NS e uma tendência de aumento da resistência à compressão em relação à pasta REF devido à reação pozolânica.

Ao ultrasonificar a NS coloidal não houve diferença significativa no desempenho mecânico da pasta 2NSU (classificada no grupo 3) em relação à pasta 2NS (classificada no grupo 3). Ao ultrasonificar a SF houve aumento da resistência à compressão da pasta 10SFU (classificada nos

grupos 2 e 3) em relação à pasta 10SF (classificada no grupo 1). Esse comportamento demonstra que o elevado grau de aglomeração da SF sem o processo de ultrasonicação além de deixar de contribuir no efeito filler e de pontos de nucleação nas primeiras idades também não contribuiu com a atividade pozolânica aos 28 dias.

Ao ultrasonicar a SF junto com a NS não houve diferença significativa na resistência à compressão da pasta 8SFU2NSU (classificada nos grupos 2 e 3) quando comparada com a pasta 8SF2NS (classificada nos grupos 2 e 3). Aos 28 dias não houve diferença significativa no desempenho mecânico entre as pastas 8SFU2NSU e 10SFU. Isso demonstra que a possível adsorção da NS na SF durante o processo de ultrasonicação teve pouca influência na reatividade pozolânica e conseqüentemente no desempenho mecânico das pastas aos 28 dias de hidratação.

O aumento no desempenho mecânico das pastas com NS desde as primeiras idades é atribuído ao efeito combinado da atividade pozolânica, do efeito dos pontos de nucleação e do efeito filler (HARUEHANSAPONG *et al.*, 2014; KHALOO *et al.*, 2016).

A SF utilizada nessa pesquisa apresentou um elevado grau de aglomeração das partículas e conseqüentemente não teve o seu potencial reativo atingido aos 28 dias, resultando na menor resistência à compressão nas idades avaliadas. Esse comportamento divergiu dos resultados de Li *et al.* (2017), que observaram ganho de resistência de argamassas contendo 10% de SF aos 7 dias de hidratação com diferentes relação a/agl (entre 0,25 e 0,40). Andrade *et al.* (2019) também observaram aumento na resistência à compressão de pastas com relação $a/agl = 0,35$ contendo 10% de SF aos 7 dias de hidratação. Rêgo *et al.* (2019) observaram aumento de 15% da resistência à compressão de pastas de cimento com relação $a/agl = 0,35$ substituindo 10% do cimento Portland por SF em comparação com a pasta referência aos 28 dias de hidratação. Essa melhoria no desempenho mecânico foi justificada pelos autores principalmente reação pozolânica da SF com o CH do cimento.

Ao ultrasonicar a SF houve aumento significativo na resistência à compressão da pasta 10SFU em relação à pasta 10SF aos 7 dias, mesma idade em que Li *et al.* (2017) e Andrade *et al.* (2019) observaram aumento da resistência ao incorporar a SF. Isso comprova que o grau de aglomeração da sílica influencia diretamente na sua reatividade pozolânica e que a ultrasonicação é eficaz para dispersar as partículas de SF.

Ao utilizar a mistura de 8% de sílica ativa mais 2% de nanossílica coloidal, observou-se uma tendência de aumento da resistência em idades mais avançadas (após os 28 dias de hidratação).

Esse mesmo comportamento foi observado por Sharkawi *et al.* (2018), que verificaram um aumento efetivo da resistência à compressão das argamassas produzidas com relação $a/agl=0,50$ contendo 8%SF+2%NS entre 28 e 65 dias, corroborando com os resultados dessa pesquisa.

Por outro lado, na pesquisa realizada por Andrade *et al.* (2019) houve um aumento no desempenho mecânico das pastas com relação $a/agl=0,35$ contendo 10% de SF + 3% de NS logo aos 7 dias de hidratação. A pesquisa realizada por Li *et al.* (2017) resultou no aumento da resistência à compressão de argamassas ternárias contendo 10%SF+2%NS para diferentes relação a/agl entre 0,25 e 0,40 aos 7 dias de hidratação.

Zhang *et al.* (2016c), Li *et al.* (2017), Ghoddousi *et al.* (2018), Sharkawi *et al.* (2018) e Andrade *et al.* (2019) justificam a melhoria no desempenho mecânico ao utilizar a SF em conjunto com a NS devido ao efeito sinérgico entre as partículas. Essa sinergia aumenta a reação pozolânica e proporciona uma microestrutura mais densa do que quando utilizadas as partículas de SF ou NS separadamente.

4.5 Microestrutura das Pastas

4.5.1 Difração de raios-X (DRX)

Os resultados do ensaio de DRX das pastas com 1 dia de hidratação são mostrados na figura 48.

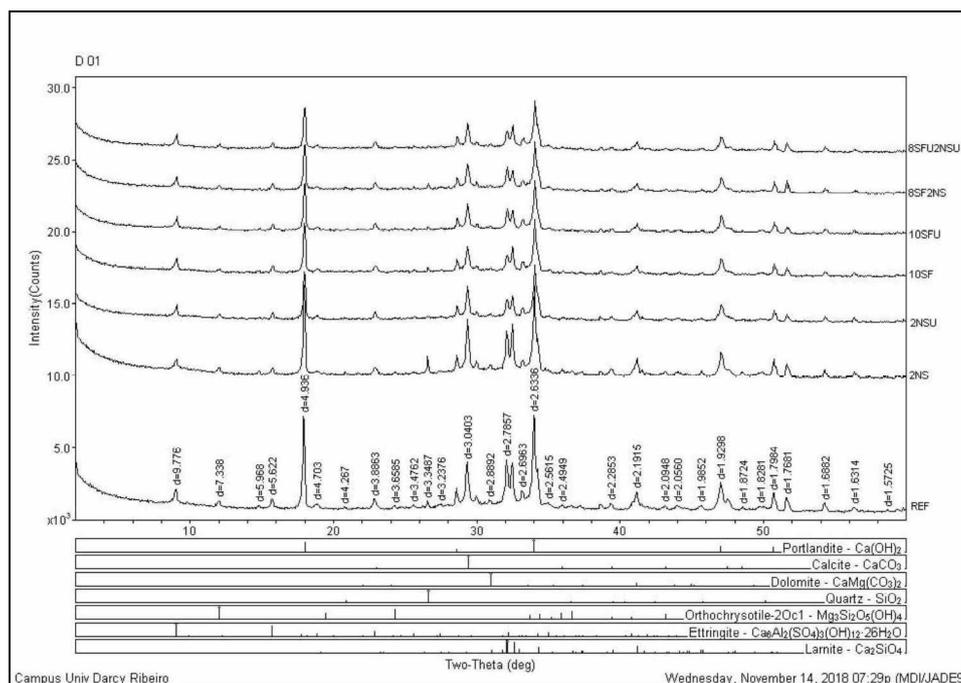


Figura 48 – Difratoograma de raios-X das pastas com 1 dia de hidratação.

Foi observada a presença do hidróxido de cálcio (Portlandite), carbonato de cálcio (Calcite), dolomita (dolomite), dióxido de silício (quartz), orthochrysotile (ortocrisotila), etringita (ettringite) e larnita (larnite) em todas as pastas estudadas. O hidróxido de cálcio é um produto de hidratação das fases silicatos e a etringita é um produto de hidratação das fases aluminatos. O dióxido de silício é uma fase presente no clínquer de cimento anidro.

Foi observada a diminuição da intensidade dos picos de CH de todas as pastas quando comparadas com a pasta referência. Ao ultrasonicar a nanossílica houve redução na intensidade dos picos de CH da pasta 2NSU em relação à pasta 2NS, porém ao ultrasonicar a sílica ativa não foi observada alteração na intensidade dos picos do CH entre as pastas 10SF e 10SFU. Ao ultrasonicar a nanossílica em conjunto com a sílica ativa foi observada uma pequena redução da intensidade dos picos de CH da pasta 8SFU2NSU em relação à pasta 8SF2NS. Na figura 49 é mostrado o difratograma de raios-X das pastas aos 3 dias de hidratação.

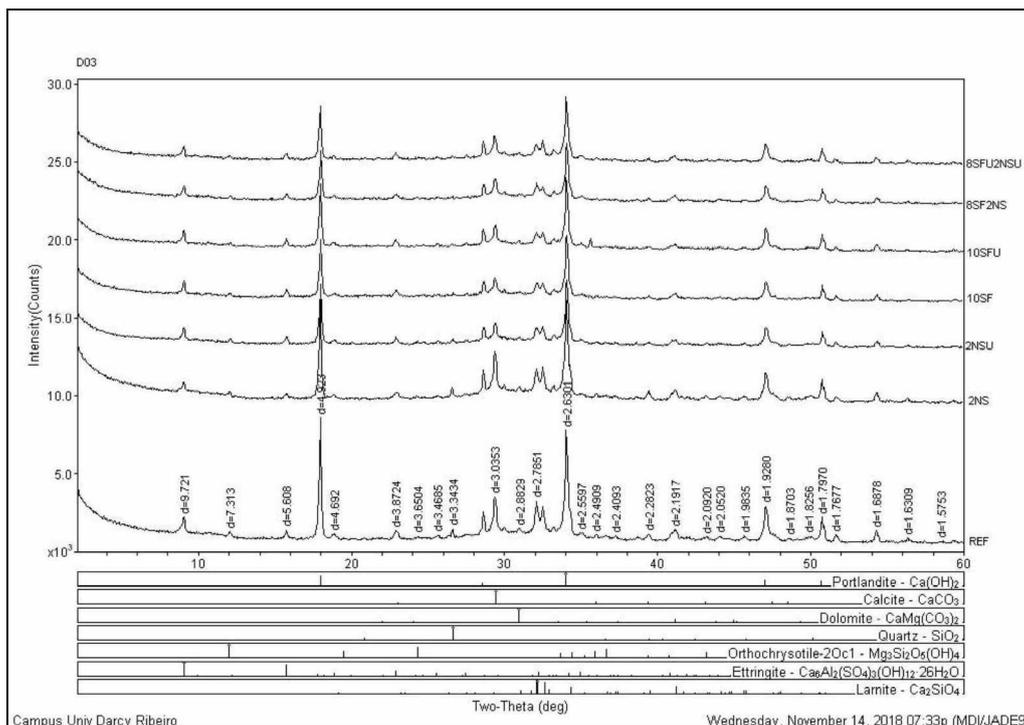


Figura 49 – Difratograma de raios-X das pastas com 3 dias de hidratação.

Aos 3 dias de hidratação constatou-se a presença das mesmas fases presentes no difratograma das pastas com 1 dia de hidratação. Foi observada uma redução na intensidade dos picos de CH de todas as pastas em relação à pasta REF. Ao ultrasonicar a nanossílica coloidal houve redução da intensidade dos picos do CH da pasta 2NSU em relação à pasta 2NS. Não foi observada alteração da intensidade dos picos de CH entre as pastas 10SF, 10SFU, 8SF2NS e 8SFU2NSU. Na figura 50 é mostrado o difratograma de raios-X das pastas aos 7 dias de hidratação.

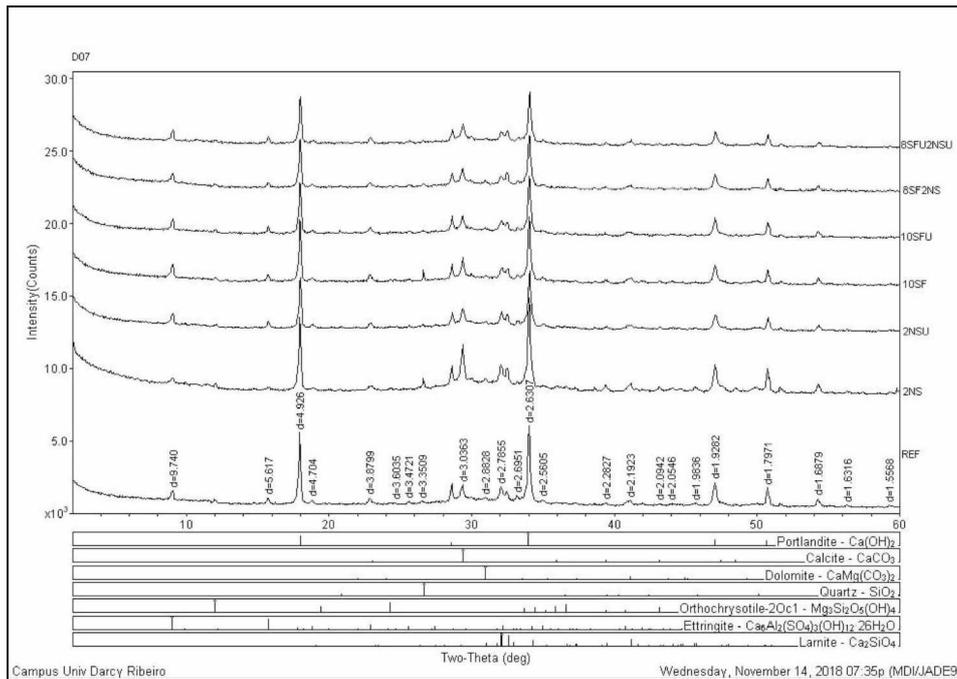


Figura 50 – Difratoograma de raios-X das pastas com 7 dias de hidratação.

Nas pastas aos 7 dias de hidratação as fases cristalinas foram as mesmas identificadas nas pastas aos 1 e 3 dias de hidratação. Foi observado que a pasta REF apresentou intensidade dos picos de CH semelhante às demais pastas, exceto a pasta 2NS cuja intensidade dos picos de CH foi maior. Ao ultrasonicar a NS foi observada uma pequena redução na intensidade dos picos do CH da pasta 2NSU em relação à pasta 2NS. Na figura 51 é mostrado o difratograma de raios-X das pastas aos 28 dias de hidratação.

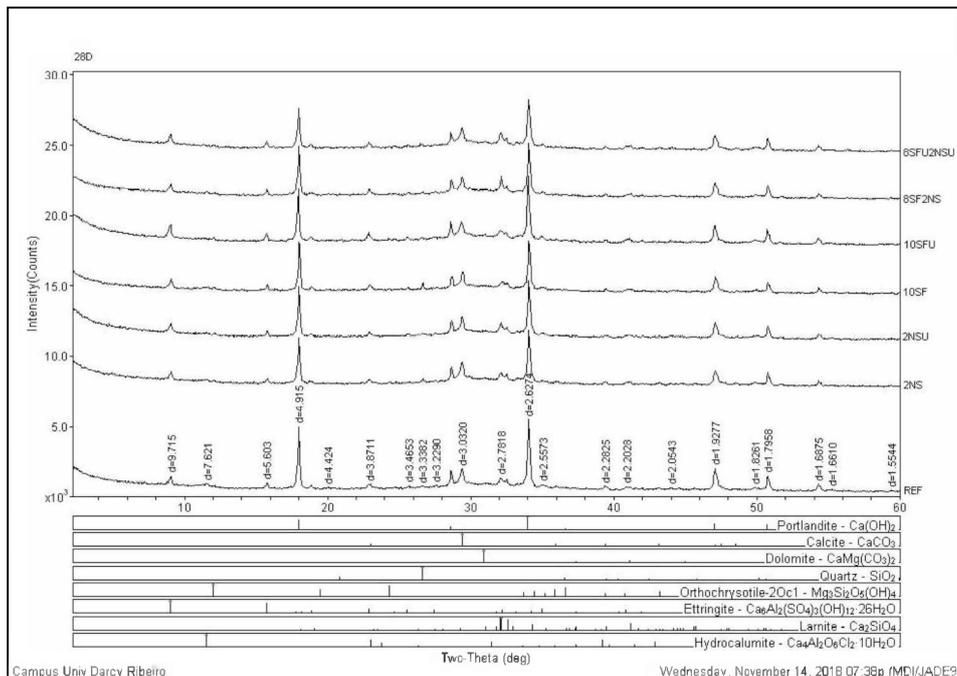


Figura 51 – Difratoograma de raios-X das pastas com 28 dias de hidratação.

Não foi possível verificar visualmente a alteração da intensidade dos picos característicos do hidróxido de cálcio das pastas estudadas aos 28 dias de hidratação. Nessa idade, além das fases cristalinas identificadas nas demais idades, foram identificados os picos característicos da hydrocalumite (hidrocalumita).

Nos artigos pesquisados, a utilização da técnica de DRX para avaliação de pastas de cimento geralmente foi realizada aos 28 dias de hidratação. Dessa forma, aos 1, 3 e 7 dias não foi possível comparar os resultados com outros pesquisadores. Com 1 e 3 dias de hidratação esperava-se a redução na intensidade dos picos característicos do CH das pastas com NS devido à reação pozolânica proporcionada pela NS nas idades iniciais, conforme reportado por Haruehansapong *et al.* (2014) e Khaloo *et al.* (2016).

Aos 7 dias de hidratação esperava-se que além das pastas com NS, as pastas com SF apresentassem uma pequena redução na intensidade dos picos característicos do CH em relação à pasta REF devido ao início da reação pozolânica da SF nessa idade, conforme reportado por Li *et al.* (2017) e Andrade *et al.* (2019).

Aos 28 dias de hidratação era esperado que todas as pastas apresentassem redução da intensidade dos picos característicos do CH, porém não houve diferença significativa na intensidade desses picos entre todas as pastas estudadas. Esse resultado diverge dos resultados abordados na literatura.

Abd.El.Aleem *et al.* (2014) estudaram pastas substituindo o cimento Portland por 1% até 6% de NS. No ensaio de DRX foi constatado que aos 28 dias de hidratação houve redução da intensidade dos picos característicos do CH das pastas com NS em comparação com a pasta referência sem NS. Esse comportamento foi justificado devido à reação pozolânica da NS com o CH para formar fases adicionais de C-S-H.

Garcia *et al.* (2017) estudaram a microestrutura de pastas de cimento com relação $a/agl = 0,4$ contendo diferentes MCSs. Um dos MCSs estudados foi a SF que substituiu o cimento Portland nos teores de 5% e 20%. Com o aumento do teor de substituição do cimento foi observado uma diminuição dos picos característicos do CH nas pastas aos 30 dias de hidratação.

Rêgo *et al.* (2019) observaram que nas pastas de cimento contendo 10% de SF ou 9%SF+1%NS em substituição ao cimento Portland e com relação $a/agl = 0,35$ não houve alteração significativa na intensidade dos picos característicos do CH aos 2 dias de hidratação. Aos 28 dias de

hidratação houve redução da intensidade desses picos devido à menor quantidade de clínquer nessas pastas e ao aumento da reação pozolânica das pastas com os MCSs em relação à pasta referência.

4.5.2 Termogravimetria (TG/DTG)

Através do ensaio de termogravimetria, foi possível obter a variação da perda de massa em função do aumento da temperatura das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação. Os resultados do ensaio de termogravimetria (TG/DTG) das pastas com 1 dia de hidratação são apresentados na figura 52.

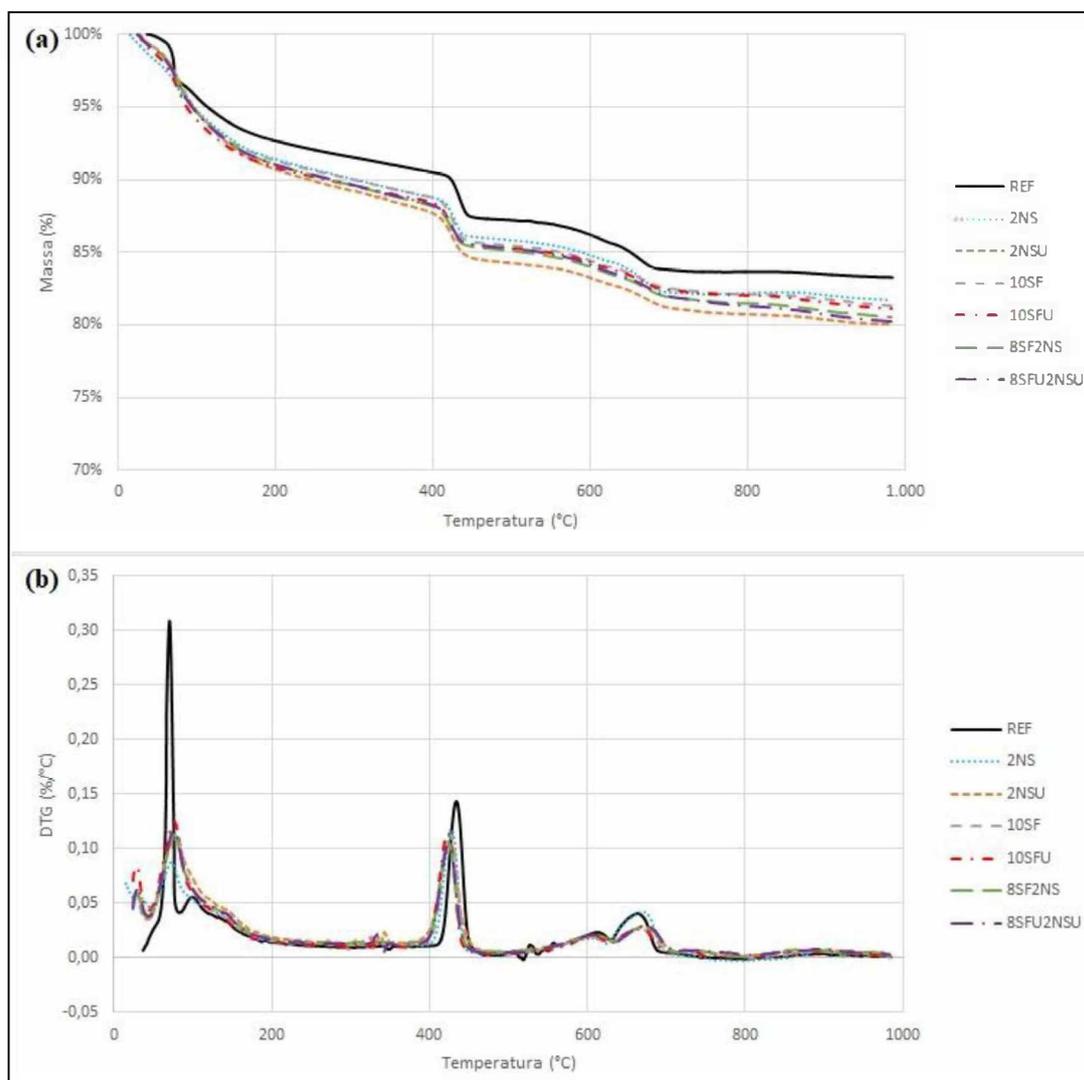


Figura 52 – Curvas de (a) TG; (b) DTG das pastas com 1 dia de hidratação.

Foram quantificadas as perdas de massa nas faixas de temperatura do C-S-H e do CH (135-150°C e 400-500°C, respectivamente) indicadas por Zhang *et al.* (2016c). Além disso, foi

determinado o teor de CH conforme apresentado na equação 2 (Teor de CH = 4,11 x teor de água volatizada na faixa de temperatura correspondente ao CH). Os resultados das pastas com 1 dia de hidratação são mostrados na tabela 16.

Tabela 16 – Quantificação dos resultados de termogravimetria das pastas com 1 dia de hidratação.

	Quantidade (%)						
	REF	2NS	2NSU	10SF	10SFU	8SF2NS	8SFU2NSU
Perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H	0,4981%	0,5962%	0,6572%	0,5487%	0,5288%	0,6031%	0,5990%
Índice de C-S-H em relação ao REF	100,00%	119,69%	131,94%	110,15%	106,17%	121,07%	120,25%
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	3,2807%	2,9490%	3,4274%	3,3156%	3,1296%	3,0456%	3,0000%
Teor de CH em relação à massa total da amostra	13,48%	12,12%	14,09%	13,63%	12,86%	12,52%	12,33%
Índice de CH em relação ao REF	100,00%	89,89%	104,47%	101,06%	95,39%	92,83%	91,44%

Com 1 dia de hidratação, as pastas 2NS, 8SF2NS e 8SFU2NSU apresentaram redução do índice de CH e as pastas 2NSU, 10SF e 10SFU não apresentaram diferenças significativas (maiores que 5%) em relação à pasta REF. Todas as pastas estudadas resultaram em maior índice de C-S-H quando comparadas com a pasta REF.

Ao ultrasonicar a NS houve aumento do teor de CH da pasta 2NSU em relação à pasta 2NS. Dessa forma, esperava-se que houvesse redução do índice de C-S-H da pasta 2NSU em relação à pasta 2NS, porém ocorreu o contrário. Ao ultrasonicar a SF houve redução do teor de CH, porém não houve diferença significativa do índice de C-S-H da pasta 10SFU em relação à pasta 10SF.

Ao ultrasonicar a SF em conjunto com a NS os resultados dos índices de CH e de C-S-H entre as pastas 8SFU2NSU e 8SF2NS foram semelhantes. Ao comparar os índices dessas pastas com as pastas contendo apenas SF observou-se a que a reatividade da NS influenciou no aumento do consumo do CH para formação de mais C-S-H com 1 dia de hidratação. Na figura 53 são mostradas as curvas de TG e DTG das pastas aos 3 dias de hidratação.

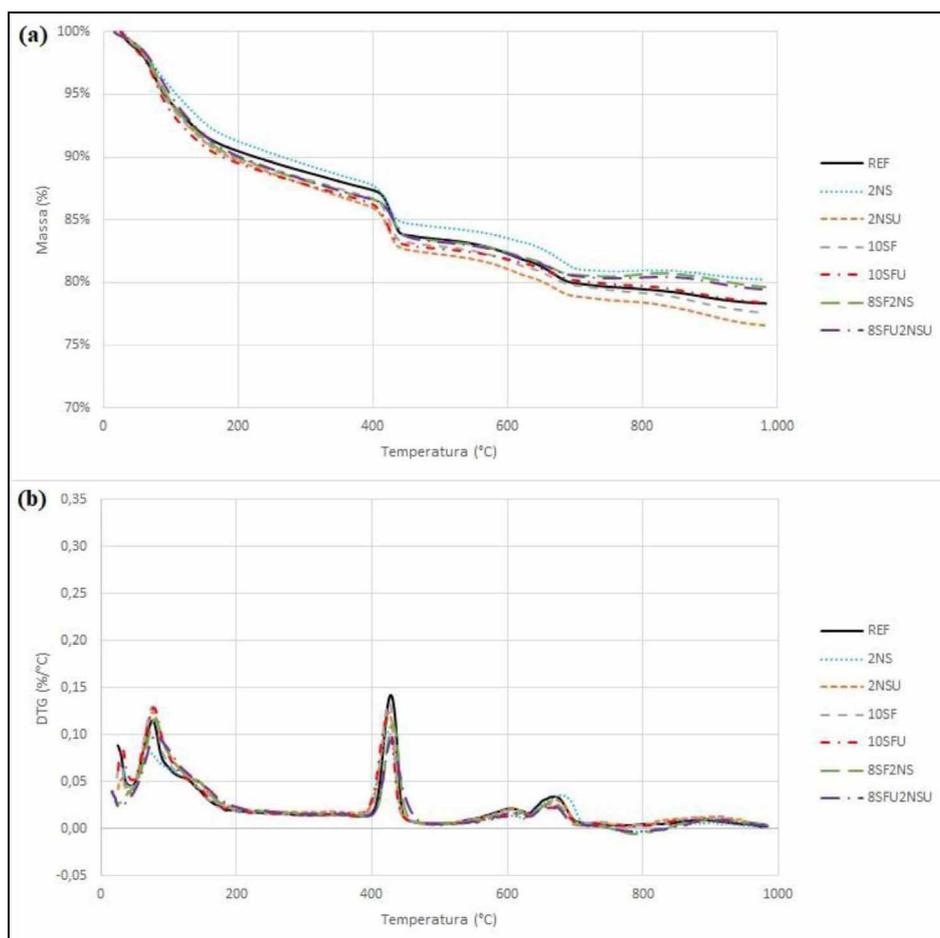


Figura 53 – Curvas de (a) TG; (b) DTG das pastas com 3 dias de hidratação.

A quantificação da perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H, na faixa de temperatura do CH e o teor de CH das pastas aos 3 dias de hidratação são mostradas na tabela 17.

Tabela 17 – Quantificação dos resultados de termogravimetria das pastas com 3 dias de hidratação.

	Quantidade (%)						
	REF	2NS	2NSU	10SF	10SFU	8SF2NS	8SFU2NSU
Perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H	0,6396%	0,7493%	0,7676%	0,6654%	0,6761%	0,7365%	0,7748%
Índice de C-S-H em relação ao REF	100,00%	117,16%	120,01%	104,03%	105,71%	115,14%	121,13%
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	3,9195%	3,3519%	3,7135%	3,8028%	3,5369%	3,3083%	3,3893%
Teor de CH em relação à massa total da amostra	16,11%	13,78%	15,26%	15,63%	14,54%	13,60%	13,93%
Índice de CH em relação ao REF	100,00%	85,52%	94,74%	97,02%	90,24%	84,41%	86,47%

Com 3 dias de hidratação, todas as pastas resultaram em redução do índice de CH em relação à pasta REF, a única em que essa redução não foi significativa foi a pasta 10SF. Esses resultados corroboraram com o índice de C-S-H das pastas ao serem comparadas com a pasta REF, pois

todas resultaram em aumento do índice de C-S-H, sendo a pasta 10SF a única em que esse aumento não foi significativo.

Ao ultrasonicar a NS houve aumento do índice de CH da pasta 2NSU em relação à pasta 2NS, porém não houve diferença significativa no índice de C-S-H entre essas pastas. Ao contrário da NS, ao ultrasonicar a SF houve redução do teor de CH da pasta 10SFU quando comparada com a pasta 10SF, porém também não houve diferença significativa do índice de C-S-H.

O processo de ultrasonicação da SF em conjunto com a NS não influenciou significativamente no teor de CH, porém aumentou o índice de C-S-H da pasta 8SFU2NSU quando comparada com a pasta 8SF2NS. Assim como com 1 dia de hidratação, as misturas ternárias resultaram em menores índices de CH e maiores índices de C-S-H quando comparadas com as pastas somente com SF. Na figura 54 são apresentados os resultados de TG e DTG das pastas aos 7 dias de hidratação.

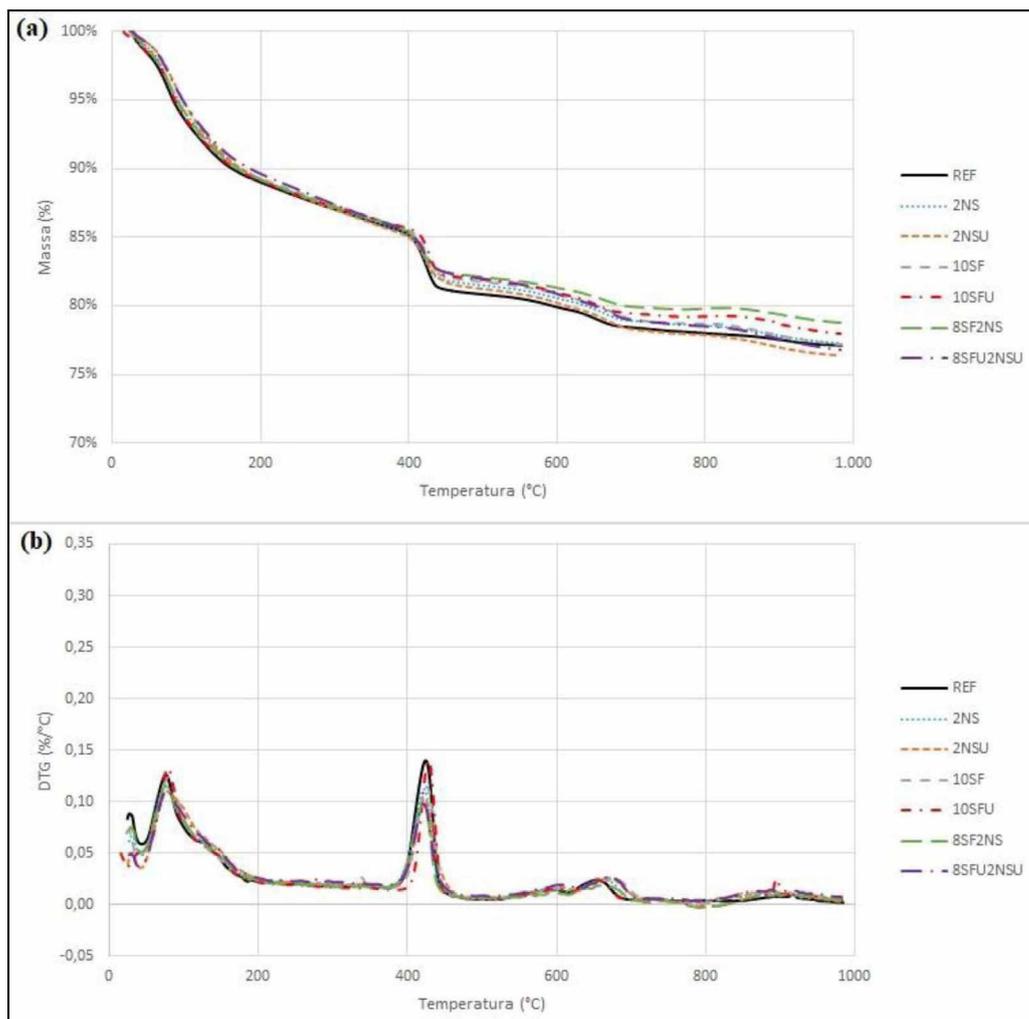


Figura 54 – Curvas de (a) TG; (b) DTG das pastas com 7 dias de hidratação.

A quantificação dos resultados de termogravimetria das pastas aos 7 dias de hidratação é mostrada na tabela 18.

Tabela 18 – Quantificação dos resultados de termogravimetria das pastas com 7 dias de hidratação.

	Quantidade (%)						
	REF	2NS	2NSU	10SF	10SFU	8SF2NS	8SFU2NSU
Perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H	0,7399%	0,8074%	0,8490%	0,7073%	0,7445%	0,7894%	0,8144%
Índice de C-S-H em relação ao REF	100,00%	109,12%	114,75%	95,60%	100,62%	106,69%	110,08%
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	4,3397%	3,6471%	3,7681%	3,7765%	3,7374%	3,2547%	3,3849%
Teor de CH em relação à massa total da amostra	17,84%	14,99%	15,49%	15,52%	15,36%	13,38%	13,91%
Índice de CH em relação ao REF	100,00%	84,04%	86,83%	87,02%	86,12%	75,00%	78,00%

Aos 7 dias de hidratação, houve redução do índice de CH de todas as pastas quando comparadas com a pasta REF. As pastas com NS em sua composição (2NS, 2NSU, 8SF2NS e 8SFU2NS) resultaram em aumento do índice de C-S-H em relação à pasta REF. Por outro lado, não houve diferenças significativas nesse índice das pastas 10SF e 10SFU quando comparadas com a pasta REF.

O processo de ultrasonicação da NS não resultou em diferenças significativas do índice de CH, porém houve aumento do índice de C-S-H da pasta 2NSU em relação à pasta 2NS. O mesmo comportamento foi observado com a ultrasonicação da SF, na qual não houve diferença significativa no teor de CH, porém houve aumento do índice de C-S-H da pasta 10SFU em comparação com a pasta 10SF.

Ao ultrasonicar a SF em conjunto com a NS não foi observada uma diferença significativa entre as pastas 8SFU2NSU e 8SF2NS quanto ao teor de CH e ao índice de C-S-H. Apesar disso, novamente observou-se que a adição da NS na mistura ternária resultou em menores índices de CH e maiores índices de C-S-H das misturas ternárias em comparação com as pastas somente com SF. Na figura 55 são mostradas as curvas termogravimétricas das pastas aos 28 dias de hidratação.

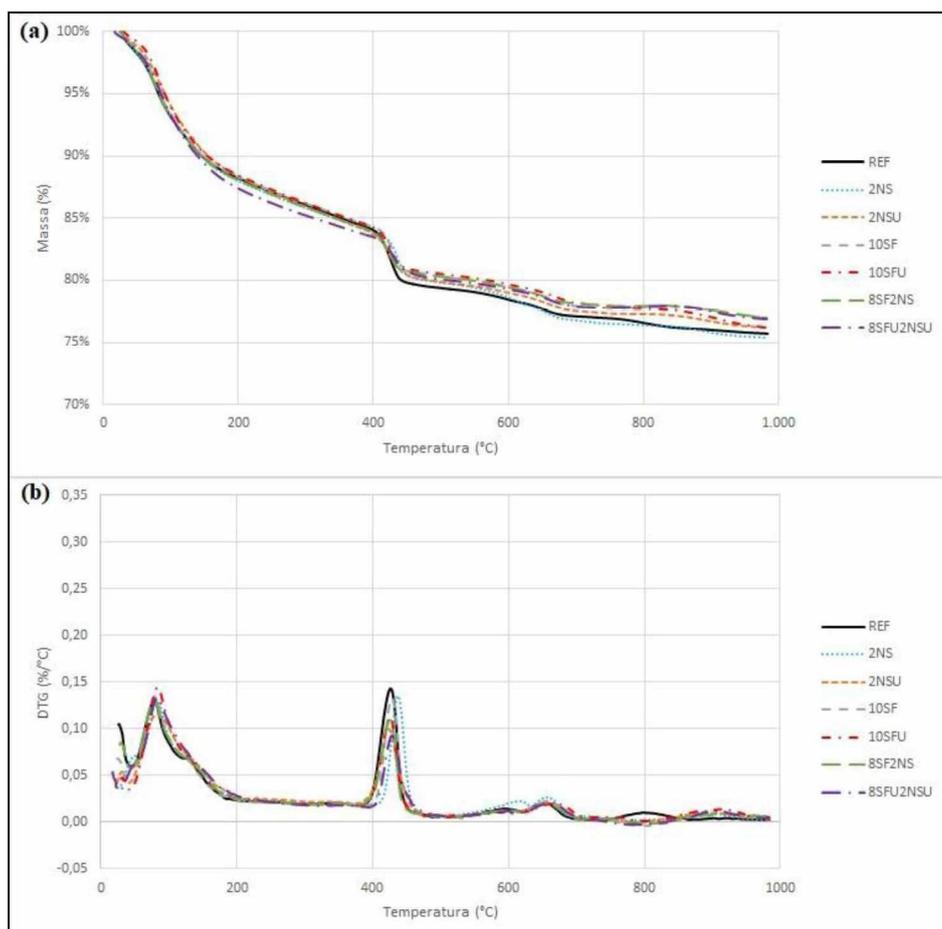


Figura 55 – Curvas de (a) TG; (b) DTG das pastas com 28 dias de hidratação.

Na tabela 19 são mostrados os resultados do ensaio de termogravimetria das pastas aos 28 dias de hidratação.

Tabela 19 – Quantificação dos resultados de termogravimetria das pastas com 28 dias de hidratação.

	Quantidade (%)						
	REF	2NS	2NSU	10SF	10SFU	8SF2NS	8SFU2NSU
Perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H	0,8264%	0,8943%	0,9123%	0,7933%	0,8472%	0,8622%	0,9128%
Índice de C-S-H em relação ao REF	100,00%	108,21%	110,39%	95,99%	102,51%	104,32%	110,45%
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	4,6497%	4,0285%	3,8662%	3,9709%	3,7383%	3,5640%	3,3933%
Teor de CH em relação à massa total da amostra	19,11%	16,56%	15,89%	16,32%	15,36%	14,65%	13,95%
Índice de CH em relação ao REF	100,00%	86,64%	83,15%	85,40%	80,40%	76,65%	72,98%

Aos 28 dias houve redução do teor de CH de todas as pastas quando comparadas com a pasta REF. As pastas 2NS, 2NSU e 8SFU2NSU apresentaram maiores índices de C-S-H em comparação com a pasta REF, enquanto as pastas 10SF, 10SFU e 8SF2NS não resultaram em diferenças significativas nesse índice.

Ao ultrasonificar a NS não houve diferenças significativas nos índices de CH e de C-S-H entre as pastas 2NSU e 2NS. Ao ultrasonificar a SF houve redução do teor de CH e aumento do índice de C-S-H da pasta 10SFU em relação à pasta 10SF.

Ao ultrasonificar a SF em conjunto com NS não houve diferença significativa no teor de CH, porém houve aumento do índice de C-S-H da pasta 8SFU2NSU em relação à pasta 8SF2NS. Assim como nas demais idades analisadas ao utilizar a NS em conjunto com a SF houve redução do teor de CH e aumento do índice de C-S-H das misturas ternárias em comparação com as pastas contendo apenas a SF.

Diferentemente dos resultados de DRX (técnica semiquantitativa), no ensaio de termogravimetria (técnica quantitativa) houve uma tendência de comportamento das pastas quanto ao consumo do CH e à formação de mais C-S-H. Observou-se uma grande influência da NS no aumento do consumo do CH para formação de mais C-S-H devido à sua reatividade principalmente nas primeiras idades (HARUEHANSAPONG *et al.*, 2014; KHALOO *et al.*, 2016).

Houve maior consumo de CH da pasta 2NS em comparação com a pasta 2NSU. Porém, a partir dos 7 dias não houve diferença significativa nesse índice ao comparar essas pastas. Ao ultrasonificar a SF houve redução do teor de CH da pasta 10SFU em relação à pasta 10SF aos 1, 3 e 28 dias. Apesar disso, somente foi observado o aumento do índice de C-S-H da pasta 10SFU em relação à pasta 10SF a partir dos 7 dias de hidratação, idade na qual Li *et al.* (2017) e Andrade *et al.* (2019) indicaram início da reação pozolânica da SF. Esse comportamento pode ser justificado pelo menor tamanho das partículas de SF ultrasonicada em comparação com a SF em seu estado natural. As partículas menores aceleraram a reação pozolânica da SF ultrasonicada com o CH.

Quanto maior foi o teor de substituição do cimento pela SF e/ou NS, menor foi o índice de CH, com exceção da pasta 10SF que não resultou em diferenças significativas em relação às pastas 2NS e 2NSU aos 28 dias de hidratação. Esses resultados corroboraram com Guo *et al.* (2019), que estudaram o consumo do CH de pastas com relação $a/agl = 0,50$ substituindo o cimento Portland por 4% e 16% de SF através das técnicas de DRX (quantificada pelo método de Rietveld) e termogravimetria. A pasta com 16% de SF resultou em menor teor de CH do que a pasta com 4% de SF que por sua vez resultou em menor teor de CH em comparação com a pasta referência aos 28 dias de hidratação.

As misturas ternárias resultaram em menores teores de CH em todas as idades analisadas quando comparadas com a pasta REF e com as pastas somente com SF. A partir dos 7 dias também foi observada uma redução no índice de CH das misturas ternárias quando comparadas com as pastas 2NS e 2NSU. Ao ultrasonificar a SF em conjunto com a NS foi observado aumento do índice de C-S-H da pasta 8SFU2NSU em relação à pasta 8SF2NS apenas aos 3 e 28 dias. Nas demais idades não houve diferenças significativas do processo de ultrasonicação no consumo de CH e no índice de C-S-H.

Na pesquisa realizada por Andrade *et al.* (2019) foi observado ao substituir o cimento Portland por 3%NS, 10%SF ou 10%SF+3%NS houve redução no teor de CH. Quanto maior foi o teor de substituição, menor foi o teor de CH aos 3, 7 e 28 dias de hidratação. Aos 91 dias o teor de CH da pasta com 10% de SF foi igual ao teor de CH da pasta com 3% de NS. Os autores relataram que a atividade pozolânica da NS foi observada com maior acentuação na primeira idade avaliada (3 dias de hidratação) e da SF aos 7 dias de hidratação.

Rêgo *et al.* (2019) também constataram redução do teor de CH ao substituir o cimento Portland por 10% de SF em comparação com a pasta referência aos 2 e 28 dias de hidratação. Os autores atribuíram essa redução a dois fatores: menor quantidade de cimento incorporado na mistura e reação pozolânica. Ao utilizar 1% de NS + 9% de SF em substituição ao cimento Portland houve uma redução considerável do teor de CH dessa pasta em relação à pasta com 10% de SF devido à maior reatividade da NS quando comparada com a SF.

4.5.3 Espectroscopia no infravermelho

Na figura 56 são mostrados os espectros na região do infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação.

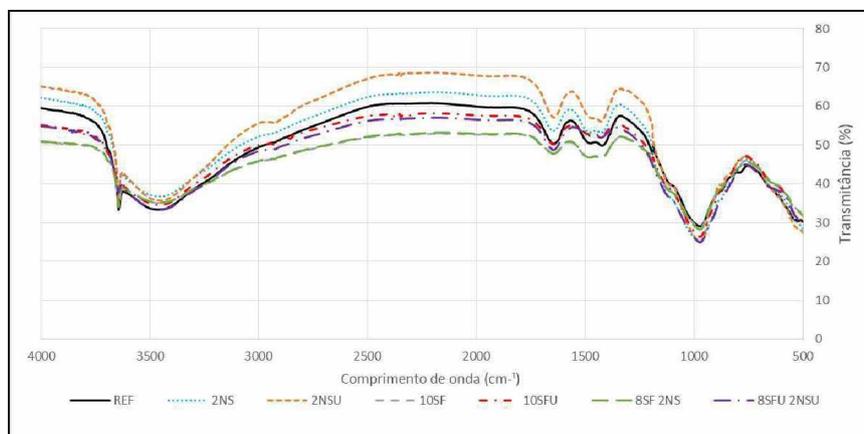


Figura 56 – Espectros no infravermelho das pastas aos 28 dias.

Para facilitar a visualização foi realizada uma aproximação da região que compreende o pico característico do CH (3644 cm^{-1}), conforme observado na figura 57.

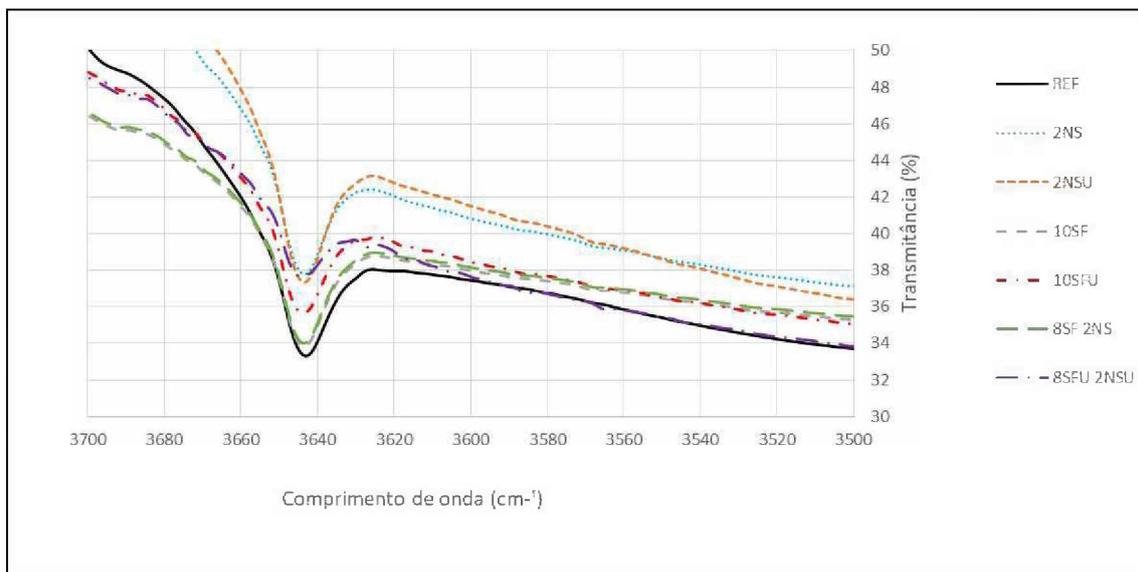


Figura 57 – Espectros no infravermelho na região referente ao CH das pastas aos 28 dias.

Assim como os resultados de termogravimetria, foi constatado que aos 28 dias de hidratação ao substituir o cimento Portland pela SF e/ou pela NS houve redução do teor de CH das pastas. Diferentemente do ensaio de termogravimetria, no ensaio de FTIR foi observado um efeito mais acentuado da incorporação de NS em comparação com a SF no consumo do CH aos 28 dias de hidratação.

Esses resultados corroboram com Singh *et al.* (2015), que estudaram pastas de cimento com 3% de NS ou com 3% de SF com relação $a/agl= 0,35$. Os resultados de espectroscopia no infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação mostraram que ao substituir o cimento Portland pela NS ou pela SF houve redução do pico referente ao CH devido à reação pozolânica desses materiais. Essa redução foi mais acentuada na pasta com NS do que na pasta com SF devido à maior reatividade da NS pela maior superfície específica de suas partículas.

Abd.El.Aleem *et al.* (2014) também observaram uma pequena redução na quantidade de CH ao substituir o cimento Portland por 2% de NS aos 28 dias de hidratação das pastas. Diferença atribuída ao consumo do CH para formação de C-S-H adicional.

Assim como no ensaio de termogravimetria, ao ultrasonicar a NS não houve diferença significativa na quantidade de CH entre as pastas 2NSU e 2NS. Ao ultrasonicar a SF houve redução do teor de CH da pasta 10SFU em relação à pasta 10SF. Do mesmo modo, ao

ultrasonificar a SF em conjunto com a NS coloidal houve redução na intensidade do pico do CH da pasta 8SFU2NSU quando comparada com a pasta 8SF2NS. Essa redução é atribuída ao aumento da superfície específica das partículas de SF ultrasonificadas, aumentando a reatividade pozolânica da SF. Na figura 58 é mostrada a região referente ao C-S-H (975 cm^{-1}).

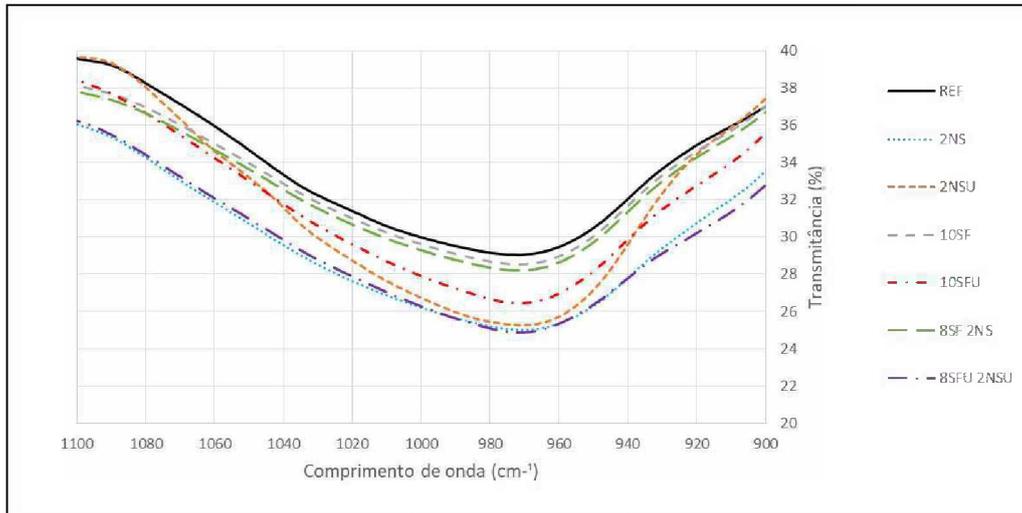


Figura 58 – Espectros no infravermelho na região referente ao C-S-H das pastas aos 28 dias.

Esses resultados também corroboraram com os obtidos no ensaio de termogravimetria. Foi constatado o aumento da quantidade de C-S-H de todas as pastas em comparação com a pasta REF, principalmente nas pastas 2NS, 2NSU e 8SFU2NSU.

Esses resultados corroboram com Abd.El.Aleem *et al.* (2014), que observaram um pequeno aumento no teor de C-S-H da pasta com 2% de NS. Andrade *et al.* (2019) também observaram esse comportamento ao substituir 3% do cimento Portland por NS.

Ao ultrasonificar a NS não houve diferença significativa na quantidade de C-S-H formada comparando as pastas 2NS e 2NSU. O processo de ultrasonificação da sílica ativa resultou na formação de maior quantidade de C-S-H da pasta 10SFU em relação à pasta 10SF. Ao ultrasonificar a SF em conjunto com a NS houve aumento do teor de C-S-H da pasta 8SFU2NSU em relação à pasta 8SF2NS.

Como é possível observar, a reatividade pozolânica está diretamente ligada ao tamanho e à superfície específica das partículas. Como o processo de ultrasonificação da NS não resultou em diferenças significativas no tamanho das partículas de NS, não houve diferenças significativas no consumo de CH e na formação de C-S-H. Ao ultrasonificar a SF, por outro lado, foi observada uma dispersão das partículas. Com isso, houve redução do tamanho e aumento da superfície

específica das partículas de SF, impactando diretamente nas reações de hidratação dos materiais cimentícios. Com isso, o processo de ultrasonicação da SF proporcionou maior consumo de CH para maior formação de C-S-H nas pastas binárias e ternárias aos 28 dias de hidratação.

4.5.4 Microsonda eletrônica – análises pontuais quantitativas (WDS)

Os histogramas e os resultados da estatística descritiva da relação Ca/Si do C-S-H das pastas aos 28 dias de hidratação foram mostrados no apêndice C e no apêndice D, respectivamente. Com os resultados da relação Ca/Si do C-S-H das pastas foi realizada uma ANOVA para verificar se houve diferença significativa entre as relações Ca/Si do C-S-H com a substituição do cimento Portland pela sílica ativa e/ou pela nanossílica e com o processo de ultrasonicação, conforme mostrado na tabela 20.

Tabela 20 – ANOVA para a relação Ca/Si do C-S-H das pastas aos 28 dias de hidratação.

PARÂMETRO	SQ	MQ	F	p-valor	F crítico	Resultado
Relação Ca/Si do C-S-H	14,13244	2,355406	8,471582	3,25E-08	2,143453	Significativo

Onde:

SQ= Soma dos quadrados;

MQ= Média dos quadrados;

F= Parâmetro de Fisher para o teste de significância;

p-valor= probabilidade de significância;

F crítico= Parâmetro de Fisher crítico para o teste de significância.

O p-valor da relação Ca/Si do C-S-H foi menor que o nível de significância (0,05). Dessa forma, observou-se que houve diferença estatisticamente significativa da relação Ca/Si do C-S-H entre as pastas estudadas. Para observar o comportamento dessa relação Ca/Si do C-S-H das pastas, foi realizado o teste de Duncan, conforme mostrado na tabela 21.

Tabela 21 – Relação Ca/Si do C-S-H das pastas aos 28 dias de hidratação.

-	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4
REF	2,01	0,50				X
2NS	1,81	0,42			X	X
2NSU	1,81	0,56			X	X
10SF	1,55	0,58		X	X	
10SFU	1,43	0,60	X	X		
8SF2NS	1,34	0,57	X	X		
8SFU2NSU	1,26	0,41	X			

Foram formados 4 grupos de relação Ca/Si do C-S-H das pastas aos 28 dias de hidratação. Observou-se que estatisticamente com o aumento do teor de substituição do cimento Portland CPV – ARI por nanossílica ou sílica ativa houve diminuição da relação Ca/Si do C-S-H das pastas aos 28 dias de hidratação. Ao utilizar a mistura ternária de CP V – ARI, SF e NS nas

pastas 8SF2NS e 8SFU2NSU houve um efeito sinérgico que reduziu a relação Ca/Si do C-S-H em comparação com as pastas 10SF e 10SFU que possuíram o mesmo teor de substituição.

Esses resultados corroboram com os encontrados por Guo *et al.* (2019), que observaram redução da relação Ca/Si do C-S-H das pastas ao incorporar SF em comparação com a pasta referência. Isso foi atribuído ao aumento no grau de polimerização do C-S-H ao incorporar a SF na pasta de cimento.

Pelisser *et al.* (2012) investigaram o efeito da relação Ca/Si do C-S-H sintetizado nas propriedades micro/nanomecânicas. Foram estudados dois tipos de C-S-H, um com relação Ca/Si igual a 0,7 e o outro igual a 2,1. Os resultados mostraram que com a redução da relação Ca/Si do C-S-H houve aumento do módulo de elasticidade e da nanodureza devido ao aumento da polimerização do tetraedro de sílica.

De acordo com Pérez *et al.* (2014), a utilização de NS em pastas de cimento promove a incorporação de Al na estrutura do C-S-H, alterando a sua morfologia. Foi avaliada a relação Ca/Si do C-S-H de pastas de cimento com nanossílica nos teores de 6% e 18%. As amostras referência e com 6% de nanossílica apresentaram uma heterogeneidade morfológica alta na superfície das amostras e não foi possível identificar o C-S-H com precisão. Para a amostra com 18% de nanossílica foram realizadas 33 análises, resultando na média da relação Ca/Si igual a 1,9 com desvio padrão igual a 0,2.

O processo de ultrasonicação da NS não influenciou a relação Ca/Si do C-S-H das pastas 2NS e 2NSU (ambas classificadas nos grupos 3 e 4). Ao ultrasonicar a SF houve tendência de redução da relação Ca/Si do C-S-H da pasta 10SFU (classificada nos grupos 1 e 2) em relação à pasta 10SF (classificada nos grupos 2 e 3). Ao ultrasonicar a SF em conjunto com a NS também foi observada uma tendência de redução da relação Ca/Si do C-S-H da pasta 8SFU2NSU (classificada no grupo 1) em relação à pasta 8SF2NS (classificada nos grupos 1 e 2). Isso se deve à maior oferta de SiO₂ proveniente da SF e/ou da NS para atuar na reação pozolânica e na formação de C-S-H.

4.5.5 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN-MAS ²⁹Si)

Os resultados do ensaio de espectroscopia por RMN-MAS ²⁹Si contendo os espectros das pastas (cor azul), os seus respectivos picos deconvoluídos (cor verde) e as curvas resultantes das deconvoluções dos picos utilizados para análise (cor vermelha) são mostrados na figura 59.

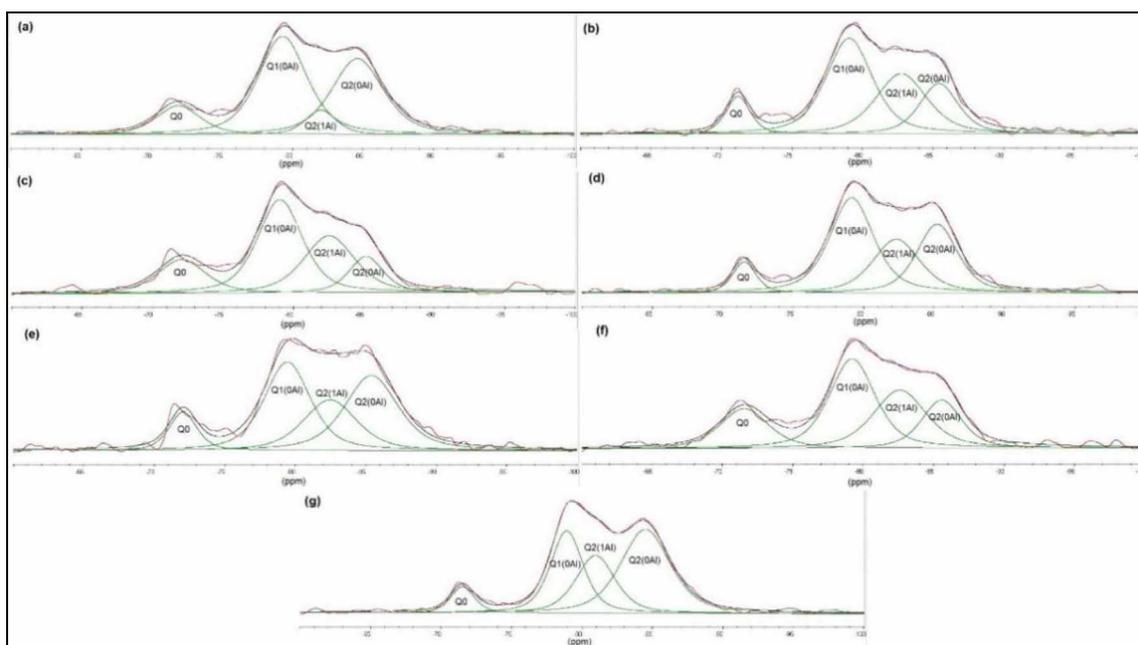


Figura 59 – Resultados de espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si das pastas aos 28 dias (a) REF; (b) 2NS; (c) 2NSU; (d) 10SF; (e) 10SFU; (f) 8SF2NS; (g) 8SFU2NSU.

Com a área relativa de cada um dos picos deconvoluídos foi realizado o cálculo do comprimento médio da cadeia (MCL) utilizando a equação (3) proposta por Richardson *et al.* (1994) e a equação (4) utilizada por Pérez *et al.* (2014), conforme mostrado na tabela 22.

Tabela 22 – Comprimento médio da cadeia (MCL) do C-S-H das pastas aos 28 dias.

PASTA	δ (ppm)	Cadeia	Área (adimensional)	Área (%)	MCL	
					RICHARDSON <i>et al.</i> (1994)	PÉREZ <i>et al.</i> (2014)
REF	-71,883	Q0	1.915.312,0000	11,93%	4,12	3,96
	-79,296	Q1(0Al)	7.139.115,5000	44,45%		
	-82,011	Q2(1Al)	1.139.301,8750	7,09%		
	-84,612	Q2(0Al)	5.866.510,0000	36,53%		
2NS	-71,173	Q0	798.228,6875	8,83%	4,94	4,25
	-79,065	Q1(0Al)	3.880.549,5000	42,91%		
	-82,769	Q2(1Al)	2.685.749,2500	29,70%		
2NSU	-72,067	Q0	1.966.730,5000	16,35%	4,68	3,99
	-79,043	Q1(0Al)	5.049.911,5000	41,97%		
	-82,537	Q2(1Al)	3.516.025,5000	29,22%		
	-85,166	Q2(0Al)	1.498.323,0000	12,45%		
10SF	-71,525	Q0	877.763,6250	7,05%	5,10	4,50
	-79,146	Q1(0Al)	5.140.626,5000	41,30%		
	-82,322	Q2(1Al)	3.066.616,7500	24,64%		
10SFU	-72,031	Q0	838.455,1250	8,95%	5,98	5,31
	-79,436	Q1(0Al)	3.210.727,7500	34,27%		
	-82,473	Q2(1Al)	2.122.896,7500	22,66%		
	-85,406	Q2(0Al)	3.198.052,7500	34,13%		
8SF2NS	-71,546	Q0	1.837.986,8750	17,55%	5,17	4,42
	-79,215	Q1(0Al)	3.905.071,0000	37,29%		
	-82,598	Q2(1Al)	2.923.020,2500	27,91%		
8SFU2NSU	-71,516	Q0	896.548,0000	6,46%	7,64	6,80
	-78,922	Q1(0Al)	3.818.748,0000	27,53%		
	-80,956	Q2(1Al)	3.218.660,5000	23,20%		
	-84,506	Q2(0Al)	5.938.089,0000	42,81%		

Através dos dois métodos de cálculo foi observado o aumento do comprimento médio da cadeia do C-S-H com a substituição do cimento Portland pela SF e/ou pela NS e com o processo de ultrasonicação da SF na mistura binária e na mistura ternária. Dessa forma, é possível afirmar que houve alteração da morfologia do C-S-H ao incorporar SF e/ou NS e ao ultrasonicar a SF ou a SF em conjunto com a NS.

Esses resultados corroboraram com os encontrados por Pérez *et al.* (2014), que observaram que ao utilizar 18% de NS o MCL resultante foi maior que quando foi utilizado 6% de NS, que foi superior ao MCL da amostra referência. Esse comportamento foi justificado pela diminuição na área relativa de Q0 e de Q1 e aumento da área relativa de Q2 e de Q3 com a adição da NS, resultando em cadeias maiores de C-S-H. Na pesquisa realizada por Guo *et al.* (2019), com o aumento do teor de SF houve um aumento do comprimento médio da cadeia do C-S-H. Esse aumento do MCL foi atribuído principalmente pela redução do Q1 e pelo aumento do Q2 com o aumento do teor de SF.

Os resultados da utilização individual da SF ou da NS corroboraram com os apresentados por Andrade *et al.* (2019). Foi observado que a utilização de 10% de SF resultou em um MCL superior quando comparado com a utilização de 3% de NS, que por sua vez apresentou MCL maior do que a pasta referência. Por outro lado, os resultados da pasta ternária divergiram, pois Andrade *et al.* (2019) observaram que com a utilização conjunta de 10%SF+3%NS houve redução do MCL em relação à pasta referência, enquanto na presente pesquisa as misturas ternárias resultaram nos maiores comprimentos médios das cadeias ao comparar a pasta 8SF2NS com a pasta 10SF e a pasta 8SFU2NSU com a pasta 10SFU.

Ao ultrasonicar a NS houve uma pequena redução no valor do MCL, o que significa que o processo de ultrasonicação da NS contribui para a diminuição do comprimento médio da cadeia do C-S-H aos 28 dias de hidratação. O processo de ultrasonicação da SF resultou no aumento do MCL do C-S-H da pasta 10SFU em relação à pasta 10SF. A ultrasonicação da SF em conjunto com a NS resultou no aumento do tamanho da cadeia do C-S-H da pasta 8SFU2NSU em relação à pasta 8SF2NS. Dessa forma, o processo de ultrasonicação da SF na mistura binária e na mistura ternária influenciou no aumento da polimerização da cadeia do C-S-H.

4.5.6 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Na tabela 23 são mostrados os resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas aos 28 dias de hidratação.

Tabela 23 – Resultados do ensaio de PIM das pastas aos 28 dias de hidratação.

Pasta	Porosidade total (%)	Diâmetro médio do poro (nm)	Volume de mercúrio intrudido			
			Capilar grande (10.000-50 nm)		Capilar médio (50-10 nm)	
			(mL/g)	(%) em relação ao REF	(mL/g)	(%) em relação ao REF
REF	23,06	37,0	0,0825	100,00%	0,0340	100,00%
2NS	18,93	21,5	0,0170	20,61%	0,0639	187,94%
2NSU	21,01	29,2	0,0496	60,12%	0,0510	150,00%
10SF	23,32	30,2	0,0703	85,21%	0,0473	139,12%
10SFU	21,72	27,3	0,0425	51,52%	0,0655	192,65%
8SF2NS	23,71	32,8	0,0793	96,12%	0,0420	123,53%
8SFU2NSU	19,12	23,4	0,0080	9,70%	0,0849	249,71%

Ao substituir o cimento Portland pela SF e/ou pela NS houve diminuição do diâmetro médio dos poros das pastas. Além disso, foi observado um refinamento da estrutura porosa das pastas, como pode ser observado através da tabela 23 e da figura 60.

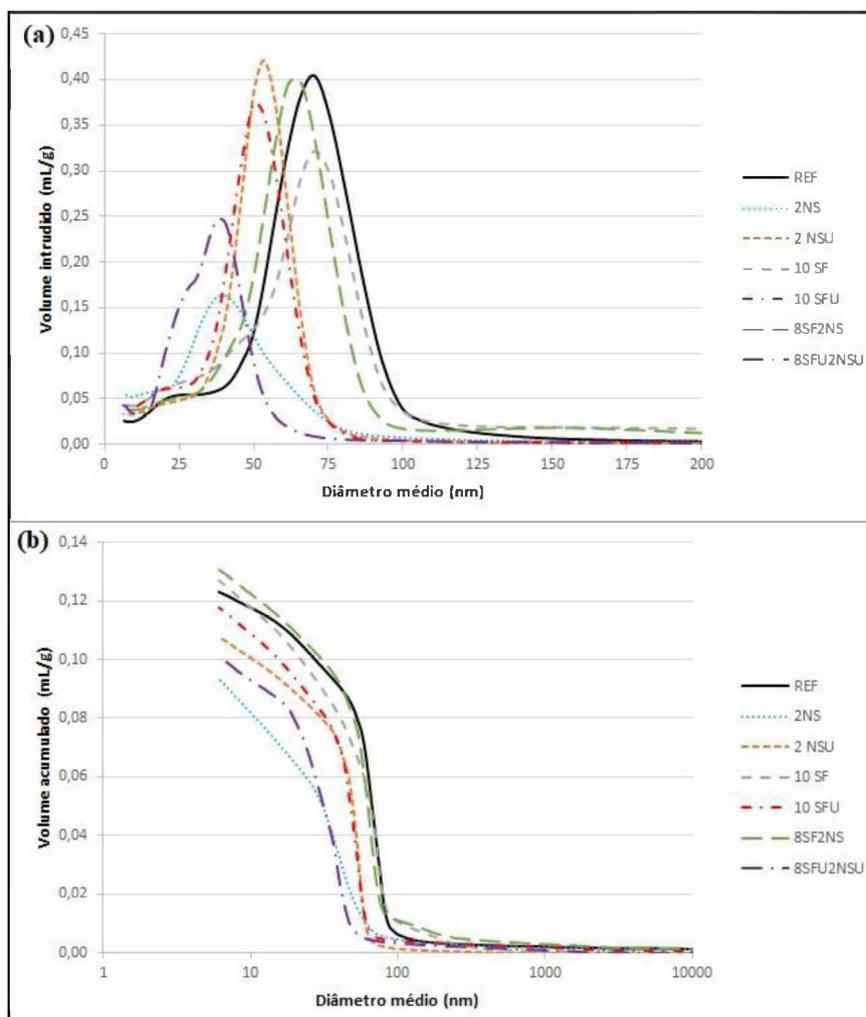


Figura 60 – (a) Volume incrementado intrudido com escala real na faixa de 5 nm até 200 nm; (b) volume acumulado de intrusão de mercúrio nas pastas aos 28 dias de hidratação com escala logarítmica de 5 nm até 10000 nm.

As pastas REF, 10SF e 8SF2NS apresentaram maior diâmetro médio de poros e maior volume acumulado de poros, seguidas pelas pastas 2NSU e 10SFU que apresentaram diâmetros médios de poros e volumes acumulados intrudidos intermediários e por último pelas pastas 2NS e 8SFU2NSU com menores diâmetros médios de poros e volumes acumulados intrudidos.

De acordo com Flores *et al.* (2017), a incorporação da nanossílica em pastas de cimento resulta em uma rede porosa mais refinada do que a incorporação da sílica ativa. Quanto menor o tamanho dos materiais cimentícios suplementares, maior o refinamento da estrutura porosa. Ao analisar a figura 60, observou-se que a utilização da nanossílica coloidal não ultrasonicada na pasta 2NS resultou em maior refinamento na estrutura porosa e em menor porosidade total do que a utilização da NS coloidal ultrasonicada na pasta 2NSU. Mesmo assim houve refinamento dos poros da pasta 2NSU em comparação com a pasta referência, o que pode ser justificado pelo efeito de nucleação e pela alta reatividade da nanossílica (LAND e STEPHAN, 2012).

De forma oposta, ao ultrasonificar a sílica ativa houve maior refinamento dos poros e menor porosidade total em comparação com a pasta contendo sílica ativa em seu estado natural. A pasta 10SFU resultou em maior refinamento dos poros em comparação com a pasta REF, ao contrário da pasta com 10SF que apresentou distribuição do tamanho dos poros semelhante à pasta referência. Esse resultado diverge do estudo realizado por Bhattacharya e Harish (2018), que observaram menor porosidade de todas as pastas com diferentes teores de sílica ativa quando comparadas com a pasta referência.

Esse comportamento divergente pode ser explicado por um possível menor tamanho das partículas de sílica ativa utilizada na pesquisa de Bhattacharya e Harish (2018) em comparação com a sílica ativa utilizada nessa pesquisa. De acordo com Barbhuiya *et al.* (2014), a utilização de sílica ativa em seu estado natural (aglomerada) em materiais cimentícios reduz a eficácia da reação pozolânica e pode contribuir para a formação de pequenas áreas de alta porosidade.

Houve um efeito sinérgico da ultrasonicação da SF em conjunto com a NS na pasta 8SFU2NSU comparando com a pasta 10SFU, pois houve diminuição tanto no tamanho médio dos poros como da porosidade total das pastas aos 28 dias de hidratação. Percebeu-se também de forma menos acentuada esse efeito quando comparadas as pastas 8SF2NS e 10SF, pois a primeira apresentou uma pequena redução do tamanho médio dos poros em relação à segunda.

O refinamento da estrutura porosa das pastas com SF e/ou NS ocorreu devido à interação das partículas de SF e/ou NS com as moléculas de água na solução de poros e à produção grupos

silanol (Si-OH). Esses grupos reagem com os íons Ca^{2+} liberados do CH na solução de poros e produzem gel C-S-H (QING *et al.*, 2007; SINGH *et al.*, 2013). Além disso, a alteração da morfologia do C-S-H do tipo “fibrilar” para o tipo “folha” com o aumento do MCL contribuiu diretamente para o tamponamento dos poros das pastas (RICHARDSON, 2000; ANDRADE *et al.*, 2019).

4.5.7 Resumo dos resultados das pastas

No quadro 8 é mostrada a síntese da influência do processo de ultrasonicação da nanossílica coloidal e/ou da sílica ativa nas pastas aos 28 dias de hidratação.

Quadro 8– Resumo da influência do processo de ultrasonicação da nanossílica coloidal e/ou da sílica ativa nos parâmetros avaliados das pastas aos 28 dias de hidratação.

Parâmetro	Material ultrasonicado		
	Nanossílica coloidal	Sílica ativa	Sílica ativa + nanossílica coloidal
Teor de aditivo superplastificante	semelhante	aumentou	semelhante
Resistência à compressão	semelhante	aumentou	semelhante
Teor de CH	semelhante	diminuiu	semelhante
Teor de C-S-H	semelhante	aumentou	aumentou
Relação Ca/Si do C-S-H	semelhante	diminuiu	diminuiu
Comprimento médio da cadeia (MCL) do C-S-H	diminuiu	aumentou	aumentou
Porosidade	aumentou	diminuiu	diminuiu

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento dessa pesquisa visou avaliar o efeito da ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica coloidal na microestrutura das pastas ternárias de cimento. No programa experimental foram avaliadas sete pastas de cimento, sendo uma referência e as demais com sílica ativa e/ou nanossílica. Foi verificado o efeito isolado da ultrasonicação da nanossílica coloidal em substituição a 2% do cimento Portland e da sílica ativa em substituição a 10% do cimento Portland. Além disso, foi verificado o efeito da ultrasonicação conjunta de 2% da nanossílica coloidal com 8% de sílica ativa, também em substituição ao CP V-ARI. Foram avaliados o teor de aditivo superplastificante necessário para as pastas alcançarem determinada consistência, a resistência à compressão e a microestrutura das pastas de cimento.

A ultrasonicação resultou na diminuição do tamanho das partículas de sílica ativa, como foi observado através das imagens de MEV. Dessa forma, a ultrasonicação mostrou-se eficiente para dispersar esse material. Por outro lado, ao ultrasonicar a nanossílica coloidal não houve diferença significativa no tamanho das suas partículas.

Ao substituir o cimento Portland pela sílica ativa e/ou pela nanossílica coloidal houve maior demanda de aditivo superplastificante para manter a mesma consistência das pastas em comparação com a pasta referência. Devido à maior superfície específica da nanossílica em relação à sílica ativa, houve necessidade de adicionar maior teor de aditivo superplastificante nas pastas com nanossílica do que nas pastas com sílica ativa para manter a mesma consistência. As pastas ternárias demandaram maior teor de aditivo superplastificante que as misturas binárias devido ao efeito combinado da sílica ativa com a nanossílica coloidal.

O processo de ultrasonicação da nanossílica coloidal não resultou em diferenças significativas no teor de aditivo superplastificante. Por outro lado, o processo de ultrasonicação da sílica ativa demandou maior teor de aditivo superplastificante devido à maior superfície específica das partículas de sílica ativa ultrasonicada em relação às partículas de sílica ativa em seu estado natural. O efeito da ultrasonicação combinada da sílica ativa com nanossílica coloidal não resultou em diferenças significativas entre as pastas ternárias devido à possível adsorção da nanossílica coloidal na superfície da sílica ativa durante o processo de ultrasonicação.

A utilização da nanossílica coloidal resultou no aumento da resistência à compressão das pastas em todas as idades analisadas em relação à pasta referência. Ao ultrasonicar a nanossílica

coloidal não houve diferenças significativas no desempenho mecânico entre as pastas binárias com nanossílica. A utilização da sílica ativa resultou na diminuição da resistência à compressão da pasta binária com sílica ativa em relação à pasta referência devido ao seu alto grau de aglomeração. Por outro lado, quando a sílica ativa foi ultrasonicada a resistência à compressão da pasta binária com sílica ativa ultrasonicada foi superior à pasta referência, comprovando a efetividade desse método para dispersão da sílica ativa.

Com a evolução da hidratação das pastas foi observado que as misturas de sílica ativa em conjunto com a nanossílica coloidal tiveram maior impacto na resistência à compressão aos 28 dias, porém com desempenho mecânico semelhante às pastas binárias com nanossílica nessa idade. Apesar disso, observou-se uma tendência de aumento da resistência à compressão das pastas ternárias após os 28 dias de hidratação, enquanto as demais pastas tenderam a estabilizar seu ganho de resistência nessa idade. O processo de ultrasonicação conjunta da sílica ativa com a nanossílica coloidal resultou em ganho significativo de resistência à compressão da pasta ternária ultrasonicada em relação à pasta ternária sem o processo de ultrasonicação apenas aos 1 e 3 dias de hidratação.

Através dos ensaios de termogravimetria (TG/DTG) e espectroscopia no infravermelho, foi constatado que aos 28 dias as pastas binárias contendo nanossílica coloidal apresentaram teores de hidróxido de cálcio semelhantes. O comportamento da sílica ativa foi diferente, pois houve diminuição do teor de CH da pasta com sílica ativa ultrasonicada em relação à pasta com sílica ativa em seu estado natural. A ultrasonicação da mistura ternária também resultou no aumento do consumo do CH para formar mais C-S-H devido ao aumento da reação pozolânica provocado pela ultrasonicação. As pastas com essas misturas ternárias resultaram em menores teores de CH e maiores teores de C-S-H, quando comparadas com as pastas binárias de sílica ativa. Essa comparação foi possível devido ao mesmo teor de substituição empregado nessas pastas.

Com o aumento do teor de substituição do cimento Portland pela sílica ativa e/ou pela nanossílica coloidal, houve redução da relação Ca/Si do C-S-H. Ao ultrasonicar a nanossílica coloidal não houve diferença significativa na relação Ca/Si entre as pastas binárias com nanossílica coloidal. Ao ultrasonicar a sílica ativa houve uma tendência de diminuição da relação Ca/Si do C-S-H da pasta binária com sílica ativa ultrasonicada em relação à pasta binária com sílica ativa sem ultrasonicação. Do mesmo modo, ao ultrasonicar a sílica ativa em conjunto com a nanossílica coloidal, a pasta ternária ultrasonicada resultou em uma tendência de diminuição da relação Ca/Si do C-S-H em relação à pasta ternária sem ultrasonicação. Além

disso, houve uma tendência de diminuição da relação Ca/Si do C-S-H das pastas ternárias em relação às pastas binárias com sílica ativa.

O processo de ultrasonicação da nanossílica coloidal resultou no aumento do tamanho médio dos poros da pasta binária com nanossílica coloidal ultrasonificada em relação à pasta binária com nanossílica sem o processo de ultrasonicação. Ao ultrasonificar a sílica ativa houve redução do tamanho médio dos poros da pasta binária com sílica ativa ultrasonificada em relação à pasta binária com sílica ativa sem o processo de ultrasonicação. O processo de ultrasonicação da mistura ternária impactou tanto no refinamento da estrutura porosa como na redução da porosidade total da pasta ternária ultrasonificada em relação à pasta ternária sem ultrasonicação. Houve redução do tamanho dos poros ao incorporar a nanossílica coloidal em conjunto com a sílica ativa da pasta ternária ultrasonificada em relação à pasta binária com sílica ativa ultrasonificada.

Dessa forma, o processo de ultrasonicação utilizado nessa pesquisa foi eficiente para dispersar a sílica ativa, formando mais C-S-H e densificando a microestrutura das pastas de cimento. Não houve grande efeito da ultrasonicação da nanossílica coloidal em relação ao tamanho das suas partículas e à microestrutura das pastas de cimento. As misturas ternárias mostraram elevado potencial de ganho de resistência após os 28 dias de hidratação.

O processo de ultrasonicação conjunto da sílica ativa com a nanossílica coloidal aumentou o desempenho mecânico da pasta ternária ultrasonificada em relação à pasta ternária sem ultrasonicação nas primeiras idades, porém sem diferenças significativas no desempenho mecânico aos 28 dias de hidratação. Apesar disso, aos 28 dias de hidratação a ultrasonicação da sílica ativa em conjunto com a nanossílica coloidal alterou a morfologia do C-S-H da pasta, diminuindo a relação Ca/Si, aumentando o comprimento médio da cadeia e refinando a estrutura porosa da pasta ternária ultrasonificada em relação à pasta ternária sem ultrasonicação. Esse comportamento indica que o processo de ultrasonicação da sílica ativa em conjunto com a nanossílica coloidal pode melhorar a durabilidade dos materiais cimentícios.

Ressalta-se que o desenvolvimento dessa pesquisa gerou algumas lacunas importantes para a comunidade científica. Dessa forma, foram relatadas algumas sugestões para novas pesquisas relacionadas com a temática desenvolvida.

5.1 Sugestões Para Trabalhos Futuros

Para continuar o desenvolvimento da presente pesquisa, sugere-se:

- Avaliar a influência do efeito da ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica nas propriedades reológicas (tensão de escoamento e viscosidade) de pastas de cimento Portland ao longo do tempo;
- Comparar o efeito da ultrasonicação da nanossílica coloidal e da nanossílica em pó em misturas binárias e ternárias com cimento e sílica ativa;
- Realizar estudos de materiais cimentícios contendo sílica ativa e/ou nanossílica com diferentes parâmetros de ultrasonicação;
- Analisar a microestrutura de pastas de cimento com diferentes teores de sílica ativa e/ou nanossílica ultrasonicadas;
- Verificar o efeito da ultrasonicação da sílica ativa e/ou da nanossílica na microestrutura de pastas de cimento com diferentes relações água/aglomerante;
- Investigar o efeito da ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica quanto à durabilidade do concreto de alto desempenho (reação álcali-agregado, carbonatação e ação de íons cloreto);
- Desenvolver estudos sobre outros métodos que facilitem a dispersão da sílica ativa e da nanossílica pela indústria.

REFERÊNCIAS

ABD.EL.ALEEM, S.; HEIKAL, M.; MORSI, W. M. Hydration characteristic, thermal expansion and microstructure of cement containing nano-silica. **Construction and Building Materials**, v. 59, p. 151-160. 2014.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NM 18: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo**. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NM 45: Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios**. Rio de Janeiro, 2006.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10908: Aditivos para argamassa e concreto - Ensaio de caracterização**. Rio de Janeiro, 2008.

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, 2013.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11768: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland — Requisitos**. Rio de Janeiro, 2011.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13956-1: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 1: Requisitos**. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13956-2: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 2: Ensaio Químicos**. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13956-3: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 3: Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias**. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13956-4: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 4: Determinação da finura por meio da peneira 45 µm.** Rio de Janeiro, 2012.

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, 2017.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16607: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega.** Rio de Janeiro, 2017.

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

AGOSTINHO, L. B. **Estudo reológico de pastas de cimento contendo polímero superabsorvente e nano partículas de sílica.** 2017. 128 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

AHARI, R. S.; ERDEM, T. K.; RAMYAR, K. Effect of various supplementary cementitious materials on rheological properties of self-consolidating concrete. **Construction and Building Materials**, v. 75, p. 89-98. 2015.

AİTCIN, P. C. **Concreto de alto desempenho.** São Paulo: PINI, 2000.

ALONSO-DOMÍNGUEZ, D.; ÁLVAREZ-SERRANO, I.; REYES, E.; MORAGUES, A. New mortars fabricated by electrostatic dry deposition of nano and microsilica additions: Enhanced properties. **Construction and Building Materials**, v. 135, p.186-193. 2017.

AMIN, M. S.; ABO-EL-ENEIN, S. A.; RAHMAN, A. A.; ALFALOUS, K. A. Artificial pozzolanic cement pastes containing burnt clay with and without silica fume. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, p. 1105-1115. 2012.

ANDRADE, D. S. **Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas.** 2017. 296 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade de Brasília. Brasília, Brasília, 2017.

ANDRADE, D. S.; RÊGO, J. H. S.; MORAIS, P. C.; LOPES, A. N. M.; ROJAS, M. F. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 18-26. 2018.

ANDRADE, D. S.; RÊGO, J. H. S.; MORAIS, P. C.; LOPES, A. N. M.; ROJAS, M. F. Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-reactive supplementary cementitious materials (SCMs): Microstructure and strength. **Construction and Building Materials**, v. 198, p. 445-455. 2019.

ASTM, American Society for Testing and Materials. **C1069: Standard test method for specific surface area of alumina or quartz by nitrogen adsorption**. Pennsylvania, 2014.

BAJJA, Z.; DRIDI, W.; DARQUENNES, A.; BENNACER, R.; BESCOP, P. L.; RAHIM, M. Influence of slurried silica fume on microstructure and tritiated water diffusivity of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 132, p. 85-93. 2017.

BARBHUIYA, S.; CHOW, P.; DAS, A. Nanomechanical properties of cement paste containing silica fume. *In: PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON ARCHITECTURE AND CIVIL ENGINEERING (ICAACE'14)*. **Anais [...]**. Dubai. 2014. p. 92-97.

BARKOULA, N. M.; IOANNOU, C.; AGGELIS, D. G.; MATIKAS, T. E. Optimization of nano-silica's addition in cement mortars and assessment of the failure process using acoustic emission monitoring. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 546–552. 2016.

BHATTACHARYA, M.; HARISH, K. V. An integrated approach for studying the hydration of portland cement systems containing silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 1179-1192. 2018.

BHATTY, J. I. Hydration versus strength in a Portland cement developed from domestic mineral wastes – A comparative study. **Thermochimica Acta**, v. 106, p. 93-103. 1986.

BOLHASSANI, M.; SAMANI, M. Consequences of colloidal nanosilica specific surface on its performance in concrete. **Advances in Civil Engineering Materials**, v. 4, p. 80-93. 2015.

BUSTOS, A. M. G.; QUIÑONES, G. P. Á.; REDONDO, J. J. G.; ELIZALDE, S. G. Multi-scale analysis of cement pastes with nanosilica addition. **Advances in Cement Research**, v. 26, p. 271-280. 2014.

CAI, Y.; HOU, P.; CHENG, X.; DU, P.; YE, Z. The effects of nanoSiO₂ on the properties of fresh and hardened cement-based materials through its dispersion with silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 770–780. 2017.

CALABRIA-HOLLEY, J.; PAINE, K.; PAPATZANI, S. Effects of nanosilica on the calcium silicate hydrates in Portland cement–fly ash systems. **Advances in Cement Research**, v. 27, p. 187-200. 2015.

CHEN, Y.; DENG, Y.; LI, M. Influence of nano-sio₂ on the consistency, setting time, early-age strength, and shrinkage of composite cement pastes. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. 1-8. 2016.

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

CITEK, D.; RYDVAL, M.; REHACEK, S.; KOLISKO, J. Material properties of ultra-high performance concrete in extreme conditions. **Key Engineering Materials**, v. 711, p. 157-162. 2016.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 2006. 445 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CUNHA, T. A.; FRANCINETE, P.; MANZANO, M. A.; AIDAR, L. A.; BORGES, J. G.; SILVA, E. F. Determination of time zero in high strength concrete containing superabsorbent polymer and nano-silica. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 1, p. 1-12. 2016.

DU, H.; DU, S.; LIU, X. Durability performances of concrete with nano-silica. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 705-712. 2014.

FENG, L.; ZHAO, P.; WANG, Z.; GAO, J.; SU, X.; LI, H. Improvement of mechanical properties and chloride ion penetration resistance of cement pastes with the addition of pre-dispersed silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 182, p. 483-492. 2018.

FERNÁNDEZ, J. M.; DURAN, A.; NAVARRO-BLASCO, I.; LANAS, J.; SIRERA, R.; ALVAREZ, J. I. Influence of nanosilica and polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 43, p. 12-24. 2013.

FLORES, Y. C.; CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 524-530. 2017.

FRÍAS, M.; DE LA VILLA, R. V.; GARCÍA, R.; RODRÍGUEZ, O.; FERNÁNDEZ-CARRASCO, L.; MARTÍNEZ-RAMIREZ, S. Carbonation-induced mineralogical changes in coal mining waste blended cement pastes and their influence on mechanical and microporosity properties. **Minerals**, v. 8, p. 169-185. 2018.

GARCIA, D. C. S.; SOARES, M. M. N. S.; BEZERRA, A. C. S.; AGUILAR, M. T. P.; FIGUEIREDO, R. B. Microstructure and hardness of cement pastes with mineral admixture. **Revista Matéria**, v. 22, p. 1-10. 2017.

GHAFOORI, N.; BATILOV, I.; NAJIMI, M. Influence of dispersion methods on sulfate resistance of nanosilica-contained mortars. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, p. 1-13. 2017.

GHODDOUSI, P.; JAVID, A. A. S.; ZAREECHIAN, M.; KORAYEM, A. H. Physical and chemical effects of siliceous particles at nano, micro, and macro scales on properties of self-consolidating mortar overlays. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 1140-1154. 2018.

GLEIZE, P. J. P. Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios. *In*: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Ibracon, 2011. v. 2, p. 1871-1881.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**. 2009. 251 f. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GOMIDES, M. J.; MOLIN, D. C. C. D.; RÊGO, J. H. S. Effect of the incorporation of aggregates with high sulfide content on the mechanical and microstructural properties of concrete with slag cement. **Revista Matéria**, v. 22, p. 1-13. 2017.

GUERRERO, A. M.; GAITERO, J. J.; QUINONES, G. P. A.; ELIZALDE, S. G. Multi-scale analysis of cement pastes with nanosilica addition. **Advances in Cement Research**, v. 26, p. 271-280. 2014.

GUIMARÃES, J. P. F. Sinergia entre a nanosílica e a sílica ativa na produção do concreto. *In*: 56° Congresso Brasileiro do Concreto, 2014, Natal. **Anais [...]**. Natal: Ibracon, 2014.

GUO, Y.; ZHANG, T.; TIAN, W.; WEI, J.; YU, Q. Physically and chemically bound chlorides in hydrated cement pastes: a comparison study of the effects of silica fume and metakaolin. **Journal of Materials Science**, v. 54, p. 2152-1269. 2019.

HAN, D.; HAN, M. Effect of pre-mixed cement on the dispersion of silica fume in ternary blended cementitious paste. **Materials Research Innovations**, v. 19, p. 700-707. 2015.

HARUEHANSAPONG, S.; PULNGERN, T.; CHUCHEEPSAKUL, S. Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 471-477. 2014.

HOU, P.; KAWASHIMA, S.; KONG, D.; CORR, D. J.; QIAN, J.; SHAH, S. P. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. **Composites: Part B**, v. 45, p. 440-448. 2013.

HRBEK, V.; KOUDELKOVÁ, V.; PADEVET, P.; ŠAŠEK, P. Microscopic features of cement paste modified by fine perlite. **Acta Polytechnica CTU Proceedings**, v. 7, p. 12-17. 2017.

JAFARI, V.; ALLAHVERDI, A.; VAFAEI, M. Ultrasound-assisted synthesis of colloidal nanosilica from silica fume: Effect of sonication time on the properties of product. **Advanced Powder Technology**, v. 25, p. 1571-1577. 2014.

JUENGER, M. C. G.; OSTERTAG, C. P. Alkali-silica reactivity of large silica fume-derived Particles. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1389-1402. 2004.

KANNING, R. C. **Utilização da Cinza de Folha de Bananeira como Adição em Argamassas de Cimento Portland**. 2013. 172 f. Universidade Federal do Paraná. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

KANTRO, D. L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste - A miniature slump test. cement. **Concrete and Aggregates**, v. 2, p. 95-102. 1980.

KHALOO, A.; MOBINI, M. H.; HOSSEINI, P. Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 188-201. 2016.

KHAYAT, K. H.; AITCIN, P. C. Silica fume in concrete – an overview. *In*: International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 1992, Istanbul. **Anais [...]**. Istanbul, 1992. p. 835-872.

KRAKOWIAK, K. J.; THOMAS, J. J.; JAMES, S.; ABUHAICAL, M.; ULM, F. Development of silica-enriched cement-based materials with improved aging resistance for application in high-temperature environments. **Cement and Concrete Research**, v. 105, p. 91-110. 2018.

KRAKOWIAK, K. J.; THOMAS, J. J.; MUSSO, S.; JAMES, S.; AKONO, A.; ULM, F. Nano-chemo-mechanical signature of conventional oil-well cement systems: Effects of elevated temperature and curing time. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 103-121. 2015.

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

LEI, D. Y.; GUO, L. P.; SUN, W.; LIU, J.; SHU, X.; GUO, X. L. A new dispersing method on silica fume and its influence on the performance of cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 115, p. 716-726. 2016.

LI, X.; KORAYEM, A. H.; LI, C.; LIU, Y.; HE, H.; SANJAYAN, J. G.; DUAN, W. H. Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: A study of dispersion and compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 327–335. 2016.

LI, L. G.; HUANG, Z. H.; ZHU, J.; KWAN, A. K. H.; CHEN, H. Y. Synergistic effects of micro-silica and nano-silica on strength and microstructure of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 229-238. 2017.

LIM, S.; LEE, H.; 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, p. 323-328. 2018.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1244-1256. 2011.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M. **Fundamentos de metodologia científica**. 5. ed. São Paulo: Atlas, 2003.

MARIANO, A. M.; SANTOS, M. R. Revisão da literatura: Apresentação de uma abordagem integradora. *In: AEDM International Conference, 2017, Reggio di Calabria. Anais [...]. Reggio di Calabria, 2017. p. 427-443.*

MARTINS, G. L. O.; PINHEIRO, D. G. L.; FRAGA, Y. S. B.; REGO, J. H. S. Influência da temperatura de queima e da moagem no teor de sílica amorfa e atividade pozolânica das cinzas de casca de arroz (CCA'S). *In: 3º Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis, 2018, Coimbra. Anais [...]. Coimbra, 2018. p. 1-10.*

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. 2. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2002.

MONASTERIO, M.; GAITERO, J. J.; ERKIZIA, E.; BUSTOS, A. M. G.; MICCIO, L. A.; DOLADO, J. S.; CERVENY, S. Effect of addition of silica- and amine functionalized silica-nanoparticles on the microstructure of C-S-H gel. **Journal of Colloid and interface Science**. v. 450, p. 109–118. 2015.

MONTEAGUDO, S. M.; MORAGUES, A.; GÁLVEZ, J. C.; CASATI, M. J.; REYES, E. The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases. **Thermochimica Acta**, v. 592, p. 37–51. 2014.

MORI, D.; YAMADA, K. A review of recente applications of EPMA to evaluate the durability of concrete. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 5, p. 285-298. 2007.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

NOBBMANN, U.; CONNAH, M.; FISH, B.; VARLEY, P.; GEE, C.; MULOT, S.; CHEN, J.; ZHOU, L.; LU, Y.; SHENG, F.; YI, J.; HARDING, S. E. Dynamic light scattering as a relative tool for assessing the molecular integrity and stability of monoclonal antibodies. **Biotechnology and Genetic Engineering Reviews**, v. 24, p. 117-128. 2007.

PAES, I. N. L. **Avaliação do transporte de água em revestimentos de argamassa nos momentos iniciais pós-aplicação**. 2004. 242 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade de Brasília, Brasília, 2004.

PANE, I.; HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1155–1164. 2004.

PAULON, V.; KIRCHHEIM, A. P. Nanoestrutura e Microestrutura do Concreto Endurecido. *In*: ISAIA, G. C. (Ed.), **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Ibracon, 2011. p. 585-614.

PELISSER, F.; GLEIZE, P. J. P.; MIKOWSKI, A. Effect of the Ca/Si molar ratio on the micro/nanomechanical properties of synthetic C-S-H measured by nanoindentation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 17219-17227. 2012.

PÉREZ, G.; GUERRERO, A.; GAITERO, J. J.; GOÑI, S. Structural Characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra. **Journal Mater Science**, v. 49, p. 142–152. 2014.

PINHEIRO, D. G. L. **Avaliação da atividade pozolânica de cinzas de casca de arroz (CCA) com diferentes teores de sílica amorfa**. 2016. 106 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

POWERS, T. C. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. **Journal of American Ceramic Society**, v. 41, p. 1-6. 1958.

QING, Y.; ZENAN, Z.; DEYU, K.; RONGSHEN, C. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 539–545. 2007.

RAKI, L.; BEAUDOIN, J.; ALIZADEH, R.; MAKAR, J.; SATO, T. Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. **Materials**, v. 3, p. 918-942. 2010.

RAYMENT, D. L. The electron microprobe analysis of the C-S-H phases in a 136 year old cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 16, p. 341-344. 1986.

RECHES, Y.; THOMSON, K.; HELBING, M.; KOSSON, D. S.; SANCHEZ, F. Agglomeration and reactivity of nanoparticles of SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, and clays in cement pastes and effects on compressive strength at ambient and elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 860-873. 2018.

RÊGO, J. H. S.; NEPOMUCENO, A. A.; FIGUEIREDO, E. P.; HASPARYK, N. P.; BORGES, L. D. Effect of particle size of residual rice-husk ash in consumption of Ca(OH)₂. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, p. 040141781-040141788. 2014.

RÊGO, J. H. S.; NEPOMUCENO, A. A.; FIGUEIREDO, E. P.; HASPARYK, N. P. Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 56-68. 2015.

RÊGO, J. H. S.; ROJAS, M. F.; TERRADES, A. M.; FERNANDEZ-CARRASCO, L.; MORALES, E. R.; ROJAS, M. I. S. Effect of Partial Substitution of Highly Reactive Mineral Additions by Nanosilica in Cement Pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, p. 040183601-0401836011. 2019.

RICHARDSON, I. G. The nature of hydration products in hardened cement pastes. **Cement & Concrete Composites**, v. 22, p. 97-113. 2000.

RICHARDSON, I. G. Model structures for C-(A)-S-H(I). **Acta Crystallographica Section B – Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 70, p. 903-923. 2014.

RICHARDSON, I. G.; BROUGH, A. R.; GROVES, G. W.; DOBSON, C. M. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. **Cement and Concrete Research**, v. 24, p. 813-829. 1994.

RODRÍGUEZ, R. D.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.M. Increase of the reactivity of densified silica fume by sonication treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 1099-1107. 2012.

ROMANO, R. C. O.; SCHREURS, H.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. Influência da técnica de dispersão nas propriedades da sílica ativa. **Cerâmica**, v. 54, p. 456-461. 2008.

ROSSEN, J. E.; LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K. L. Composition of C-S-H in pastes with increasing levels of silica fume addition. **Cement and Concrete Research**, v. 75, p. 14-22. 2015.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. CRC PRESS, 2016.

SEFFF, L.; HORZA, D.; REPETTE, W. L.; FERREIRA, V. M.; LABRINCHA, J. A. Effect of nanosilica and microsilica on microstructure and hardened properties of cement pastes and mortars. **Advances in Applied Ceramics**, v. 109, p. 104-110. 2010.

SHAO, D.; DIAO, J.; WANG, L.; LI, L. Effect of surface modification on the compressive properties of silica fume/polyurethane composites. **Journal of Polymer Engineering**, p. 1-6. 2016.

SHARKAWI, A. M.; ABD-ELATY, M. A.; KHALIFA, O. H. Synergistic influence of micro-nano silica mixture on durability performance of cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 579-588. 2018.

SHARMA, U.; SINGH, L. P.; ZHAN, B.; POON, C. S. Effect of particle size of nanosilica on microstructure of C-S-H and its impact on mechanical strength. **Cement and Concrete Composites**, v. 97, p. 312-321. 2019.

SILVA, V. M. **Ação da carbonatação em vigas de concreto armado sob tensão, executadas em escala natural e reduzida**. 2007. 279 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Estruturas) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SILVA JUNIOR, P. F. **Estudo da estabilidade dimensional de concretos de alta resistência com adição de polímero superabsorvente e nanopartículas de sílica**. 2017. 345 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; AHALAWAT, S. Preparation of size controlled silica nano particles and its functional role in cementitious system. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 10, p. 345-352. 2012.

SINGH, L. P.; GOEL, A.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHARMA, U.; MISHRA, G. Hydration studies of cementitious material using silica nanoparticles. **Journal of Advanced Concrete Technology: Materials, structure and Environment**, v. 13, p. 345-354. 2015.

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

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

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

TAYLOR, H.F.W.; NEWBURY, D.E. Na electron microprobe study of a mature cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 14, p. 565-573, 1984.

TOBÓN, J. I.; PAYÁ, J.; RESTREPO, O. J. Study of durability of Portland cement mortars blended with silica nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 92-97. 2015.

TUTIKIAN, B. F.; DAL MOLIN, D. C. **Concreto auto-adensável**. São Paulo: PINI, 2008.

VIEIRA, S. P. **Propriedades do concreto autoadensável com diferentes tipos de adições**. 2017. 126 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

ZAPATA, L. E.; PORTELA, G.; SUÁREZ, O. M.; CARRASQUILLO, O. Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO₂ additions. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 708–716. 2013.

ZHANG, Z.; ZHANG, B.; YAN, P. Hydration and microstructures of concrete containing raw or densified sílica fume at different curing temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 483-490. 2016a.

ZHANG, Z.; ZHANG, B.; YAN, P. Comparative study of effect of raw and densified silica fume in paste, mortar and concrete. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 82-93. 2016b.

ZHANG, X.; DU, X.; ZHAO, X.; ZHANG, R.; HOU, P.; ZHOU, Z.; CHENG, X. The synergistic effect of nano-SiO₂ with silica fume in cement-based material. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**. v. 6, p. 267-279. 2016c.

APÊNDICE A- RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS

Os resultados de resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação são mostrados na tabela 24.

Tabela 24 – Resultados de resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.

Idade	Resistência à compressão (MPa)						
	REF	2NS	2NSU	10SF	10SFU	8SF2NS	8SFU2NSU
1 dia	37,2	45,5	39,2	32,2	36,1	30,8	43,1
	37,9	36,5	33,7	30,3	36,5	32,4	43,6
	35,8	41,5	37,2	31,0	36,3	39,4	35,3
3 dias	56,6	70,2	64,5	50,4	67,3	40,7	51,8
	57,2	71,5	66,8	53,0	51,4	52,3	51,6
	52,1	69,2	60,9	55,5	57,4	51,9	53,7
7 dias	64,5	74,5	72,1	53,2	72,6	51,7	56,6
	57,6	74,5	69,1	48,2	60,4	62,8	59,7
	54,2	73,4	82,7	58,3	63,3	55,6	65,7
28 dias	72,2	76,1	73,9	51,3	68,4	80,4	73,4
	62,0	75,2	80,3	59,1	72,1	70,0	71,7
	66,3	87,1	78,9	56,8	75,3	69,6	76,8

APÊNDICE B- ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS

A estatística descritiva dos resultados de resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação é mostrada na tabela 25.

Tabela 25 – Estatística descritiva de resistência à compressão das pastas aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.

Idade	Pasta	Resistência à compressão (MPa)							
		Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Variância	Desvio padrão	Intervalo de confiança de 95% para média	
								Limite inferior	Limite superior
1 dia	REF	35,8	37,9	37,0	37,2	1,1430	1,0693	34,3	39,6
	2NS	36,5	45,5	41,2	41,5	20,3330	4,5092	30,0	52,4
	2NSU	33,7	39,2	36,7	37,2	7,7500	2,7839	29,8	43,6
	10SF	30,3	32,2	31,2	31,0	0,9230	0,9609	28,8	33,6
	10SFU	36,1	36,5	36,3	36,3	0,0400	0,2000	35,8	36,8
	8SF2NS	30,8	39,4	34,2	32,4	20,9200	4,5738	22,8	45,6
	8SFU2NSU	35,3	43,6	40,7	43,1	21,6630	4,6544	29,1	52,2
3 dias	REF	52,1	57,2	55,3	56,6	7,7700	2,7875	48,4	62,2
	2NS	69,2	71,5	70,3	70,2	1,3300	1,1533	67,4	73,2
	2NSU	60,9	66,8	64,1	64,5	8,8430	2,9738	56,7	71,5
	10SF	50,4	55,5	53,0	53,0	6,5030	2,5502	46,6	59,3
	10SFU	51,4	67,3	58,7	57,4	64,4700	8,0293	38,8	78,6
	8SF2NS	40,7	52,3	48,3	51,9	43,3600	6,5848	31,9	64,7
	8SFU2NSU	51,6	53,7	52,4	51,8	1,3430	1,1590	49,5	55,2
7 dias	REF	54,2	64,5	58,8	57,6	27,5430	5,2482	45,7	71,8
	2NS	73,4	74,5	74,1	74,5	0,4030	0,6351	72,6	75,7
	2NSU	69,1	82,7	74,6	72,1	51,0530	7,1452	56,9	92,4
	10SF	48,2	58,3	53,2	53,2	25,5030	5,0501	40,7	65,8
	10SFU	60,4	72,6	65,4	63,3	40,6230	6,3736	49,6	81,3
	8SF2NS	51,7	62,8	56,7	55,6	31,7100	5,6312	42,7	70,7
	8SFU2NSU	56,6	65,7	60,7	59,7	21,4030	4,6264	49,2	72,2
28 dias	REF	62,0	72,2	66,8	66,3	26,2230	5,1209	54,1	79,6
	2NS	75,2	87,1	79,5	76,1	43,9030	6,6260	63,0	95,9
	2NSU	73,9	80,3	77,7	78,9	11,3200	3,3645	69,3	86,1
	10SF	51,3	59,1	55,7	56,8	16,0630	4,0079	45,8	65,7
	10SFU	68,4	75,3	71,9	72,1	11,9230	3,4530	63,4	80,5
	8SF2NS	69,6	80,4	73,3	70,0	37,4930	6,1232	58,1	88,5
	8SFU2NSU	71,7	76,8	74,0	73,4	6,7430	2,5968	67,5	80,4

APÊNDICE C- HISTOGRAMAS DA RELAÇÃO Ca/Si DO C-S-H DAS PASTAS AOS 28 DIAS DE HIDRATAÇÃO

Os histogramas da relação Ca/Si do C-S-H das pastas REF, 2NS, 2NSU, 10SF, 10SFU, 8SF2NS e 8SFU2NSU são mostrados nas figuras 61, 62, 63, 64, 65, 66 e 67, respectivamente.

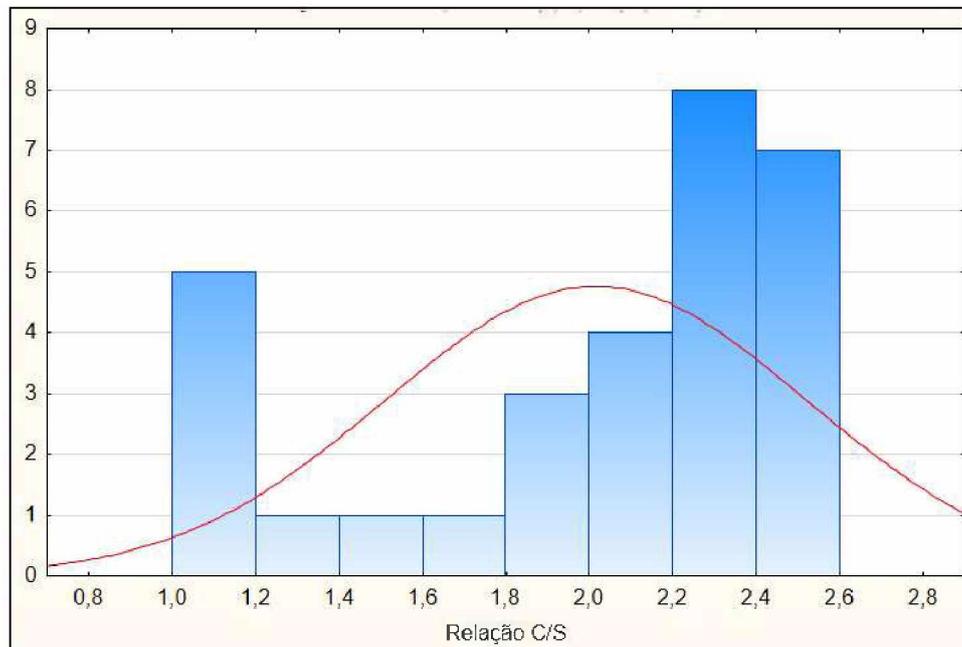


Figura 61 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra REF aos 28 dias de hidratação.

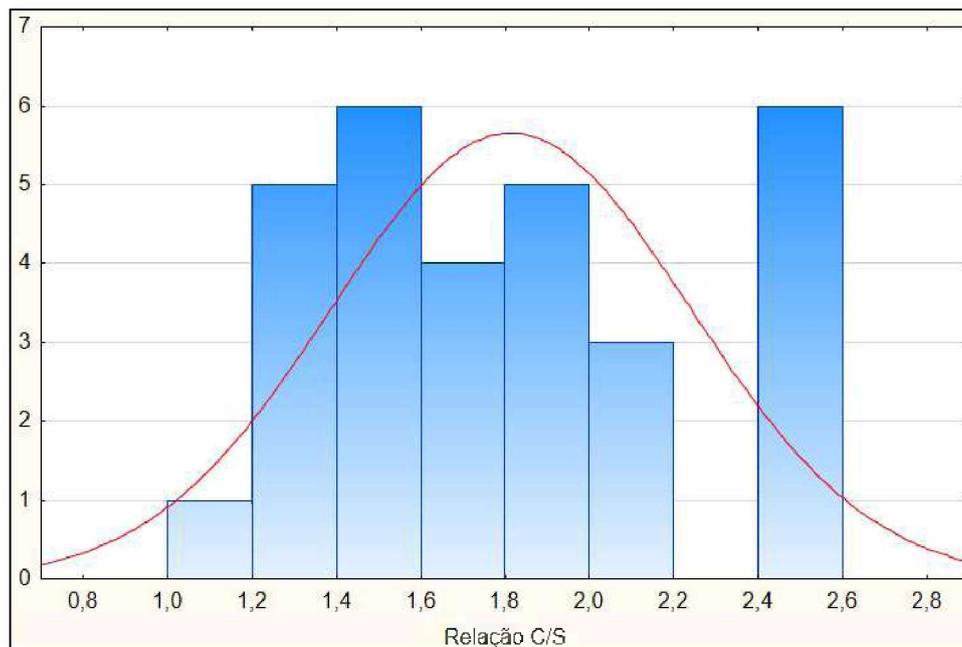


Figura 62 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 2NS aos 28 dias de hidratação.

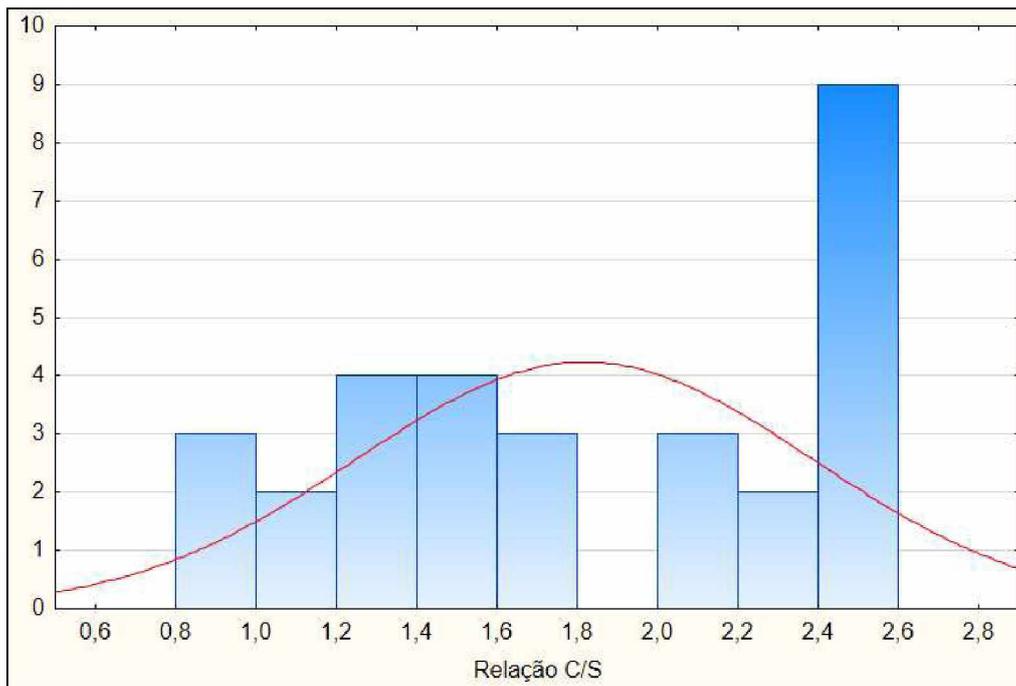


Figura 63 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 2NSU aos 28 dias de hidratação.

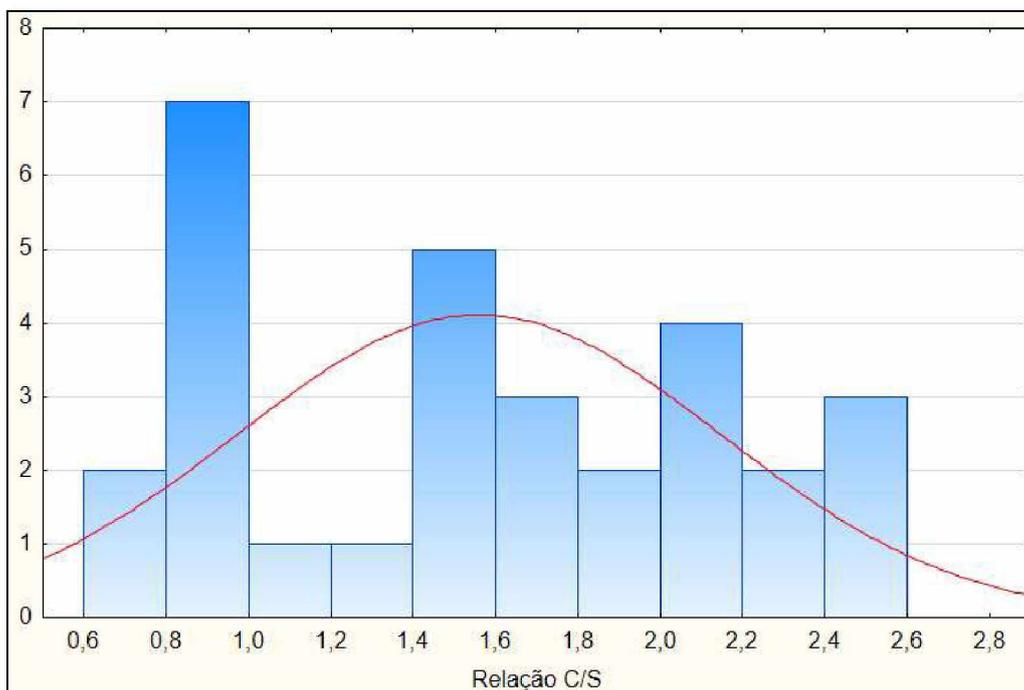


Figura 64 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 10SF aos 28 dias de hidratação.

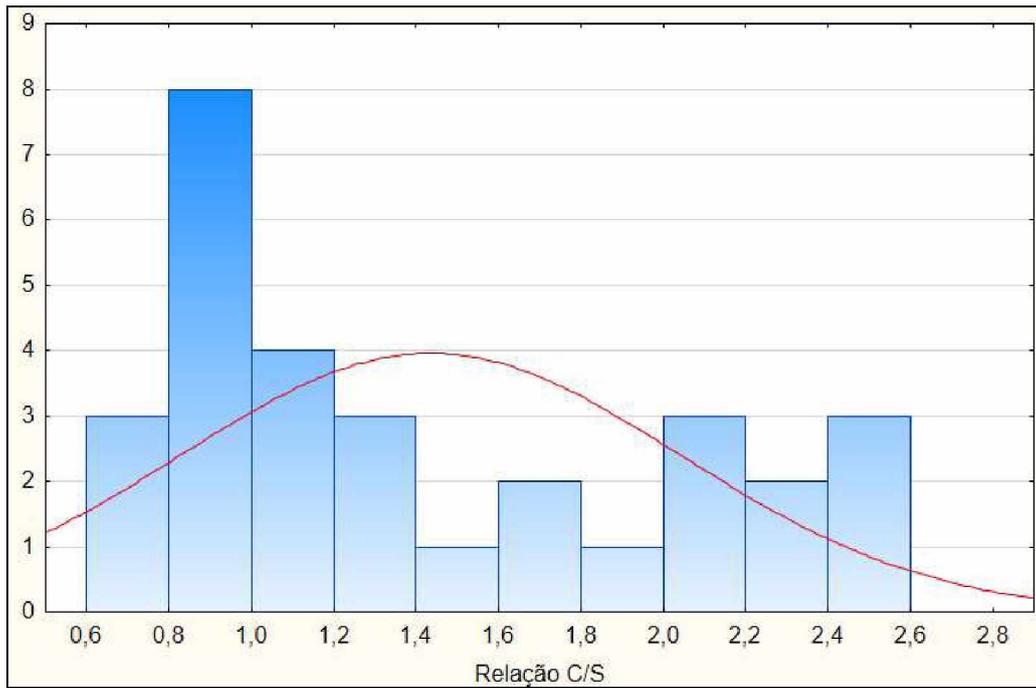


Figura 65 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 10SFU aos 28 dias de hidratação.

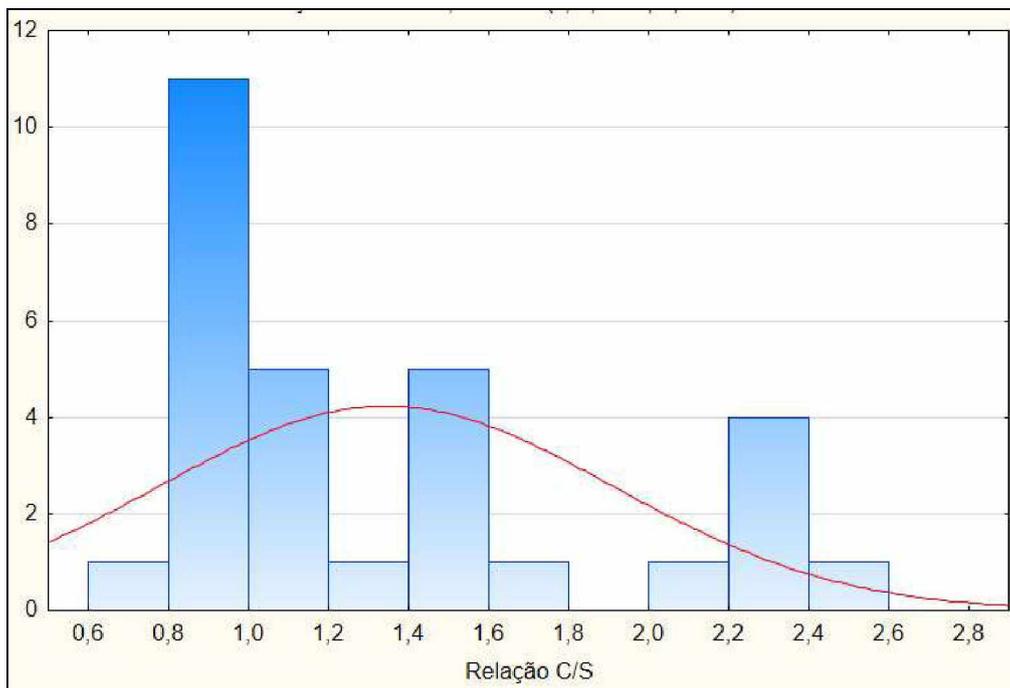


Figura 66 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 8SF2NS aos 28 dias de hidratação.

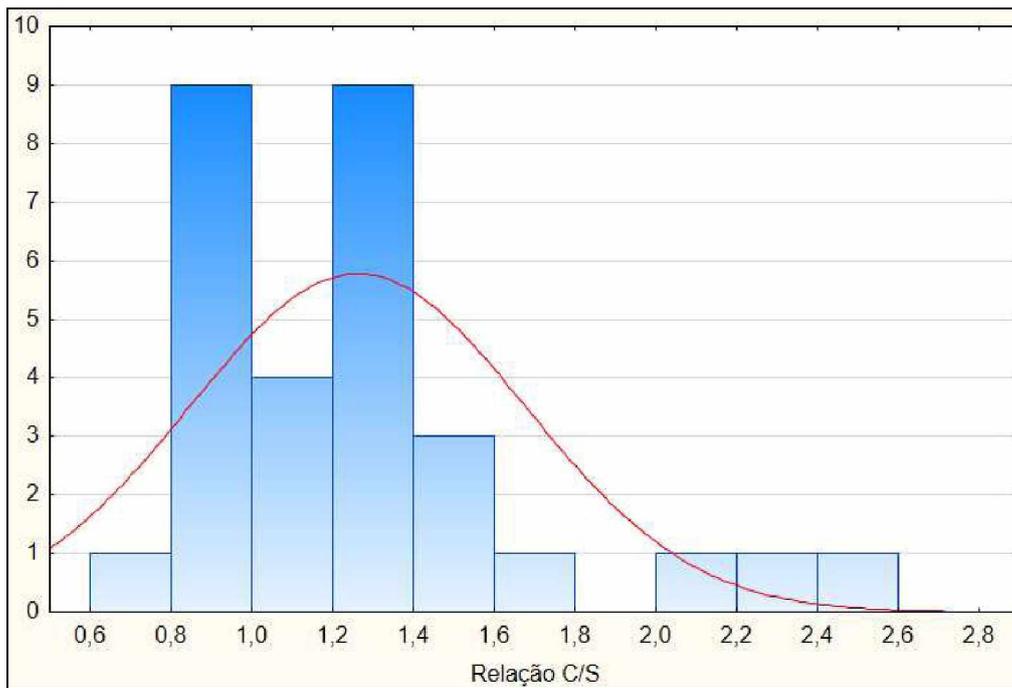


Figura 67 – Histograma da relação Ca/Si do C-S-H da amostra 8SFU2NSU aos 28 dias de hidratação.

APÊNDICE D- ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA RELAÇÃO Ca/Si DO C-S-H DAS PASTAS AOS 28 DIAS DE HIDRATAÇÃO

Os resultados da estatística descritiva da relação Ca/Si do C-S-H das pastas aos 28 dias de hidratação são mostrados na tabela 26.

Tabela 26 – Estatística descritiva da relação Ca/Si do C-S-H das pastas aos 28 dias de hidratação.

Pasta	Resistência à compressão (MPa)							
	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Variância	Desvio padrão	Intervalo de confiança de 95% para média	
							Limite inferior	Limite superior
REF	1,02	2,50	2,01	2,16	0,2530	0,5025	1,82	2,20
2NS	1,13	2,49	1,81	1,69	0,1790	0,4234	1,65	1,97
2NSU	0,89	2,50	1,81	1,71	0,3190	0,5647	1,60	2,02
10SF	0,80	2,49	1,55	1,56	0,3390	0,5820	1,34	1,77
10SFU	0,80	2,48	1,43	1,21	0,3650	0,6044	1,20	1,66
8SF2NS	0,80	2,45	1,34	1,17	0,3200	0,5655	1,13	1,55
8SFU2NSU	0,80	2,49	1,26	1,22	0,1720	0,4145	1,10	1,41