

**MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND
CONTENDO NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM DIFERENTES
PROPORÇÕES DE AMINOSILANO**

GABRIEL LIMA OLIVEIRA MARTINS

TESE DE DOUTORADO 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

MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND
CONTENDO NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM DIFERENTES
PROPORÇÕES DE AMINOSILANO

GABRIEL LIMA OLIVEIRA MARTINS

ORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO, Dr (UnB)
TESE DE DOUTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

PUBLICAÇÃO:
BRASÍLIA/DF: JUNHO – 2022

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

MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND CONTENDO
NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE
AMINOSILANO

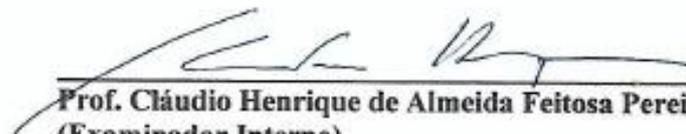
GABRIEL LIMA OLIVERIA MARTINS

TESE 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
DOUTOR EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.

APROVADA POR:



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



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

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr. (UFSC-SC)
(Examinador Externo)



Documento assinado digitalmente
Philippe Jean Paul Gleize
Data: 24/06/2022 15:20:19-0300
CPF: 003.677.589-17
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Moisés Frias Rojas, Dr. (IETec - Madrid-ES)
(Examinador Externo)



BRASÍLIA/DF, 24 DE JUNHO DE 2022.

FICHA CATALOGRÁFICA

Martins, Gabriel
Microestrutura de pastas de cimento Portland contendo nanossílica funcionalizada com diferentes proporções de aminosilano / Gabriel Martins; orientador João Henrique da Silva Rêgo. -- Brasília, 2022.
189 p.

ENC/FT/UnB, Doutor, Estruturas e Construção Civil, 2022.
Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Nanossílica 2. Nanossílica funcionalizada. 3. Grupos amina 4. Cimento Portland
5. Microestrutura.
I. Rêgo, João Henrique, orient. II. Título (Doutor)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Martins, G. L. O. (2022). Microestrutura de pastas de cimento Portland contendo nanossílica funcionalizada com diferentes proporções de aminosilano. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.DM-XXA/22, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 189p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Gabriel Lima Oliveira Martins

TÍTULO: Microestrutura de pastas de cimento Portland contendo nanossílica funcionalizada com diferentes proporções de aminosilano.

GRAU: Doutor ANO: 2022

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

Gabriel Lima Oliveira Martins
SGAN 912, Bloco F, Apartamento 209 - Asa Norte
CEP: 70790-123 Brasília/DF - Brasil
e-mail: gabriel.martins30@outlook.com

**Dedico este trabalho a minha família, em especial aos meus pais, irmãos, sobrinhos
e esposa que foram meus alicerces para sua conclusão.**

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, quero agradecer a DEUS por ter abençoado todos os dias da minha vida, por me dar força e disposição para concluir mais esta etapa na minha vida e por colocar pessoas tão especiais ao meu lado.

Aos meus pais, Carlos Alberto e Maria Aurineth, meu infinito agradecimento. Sempre acreditaram em minha capacidade e me incentivaram a fazer o melhor de mim. Obrigado pelo amor incondicional!

À Sandy, por todo amor, carinho, compreensão e apoio em tantos momentos difíceis desta caminhada. Obrigado por permanecer ao meu lado, mesmo sem os carinhos rotineiros, sem a atenção devida e depois de tantos momentos de lazer perdidos. Obrigado pelo presente de cada dia, pelo seu sorriso e por saber me fazer feliz.

Carlos Júnior, Raphael e Alisson, meu agradecimento especial, irmãos queridos, que a seus modos, sempre se orgulharam de mim e confiaram em meu trabalho. Obrigado pela confiança e apoio!

Ao meu querido sobrinho e afilhado Benício pelo simples fato de existir e por sempre deixar meu dia melhor com um único sorriso.

Aos meus sobrinhos Thales (afilhado), Maria Alice e Marcus Vinícius por serem alegria em minha vida e para nossa família.

Aos meus amigos do mestrado e doutorado, pelos momentos divididos juntos, especialmente ao Divino, Mara e ao Yuri por compartilharem comigo os ensaios nos laboratórios.

À amiga Julliana por todo suporte prestado, principalmente com os debates sobre o tema desta tese e no auxílio dos ensaios realizado em Furnas – Goiânia.

À toda turma do PECC – UnB que esteve comigo ao longo dos últimos seis anos: Thiago Arnaud, Yuri Fraga, André Dantas, Pedro, Henrique Nery, Larissa, Brenda, Mara, Luiza, Lais, Patrícia, Marília, Álvaro, Antonildo Jr, Davidson, Jefferson (Vaqueiro), Danilo, Iago e todos os demais que de alguma forma contribuíram para minha caminhada até aqui.

Aos meus amigos de Teresina Fernando Hipólito, João Libório, Heynar, Danilo Cronemberger, Ricardo Area Leão, Henny, Paulo Vitor e Danilo Prado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Henrique, que acreditou em meu potencial. Sempre disponível e disposto a ajudar, por confiar na minha capacidade, pela amizade, cuidado, e, sobretudo, paciência em todos os momentos.

À Professora Dra. Maria José pelos ensinamentos e oportunidades oferecidos em diversos momentos desde que nos conhecemos e por toda a ajuda no laboratório de química.

Ao Professor Dr. Fabricio Machado e colegas do laboratório do instituto de química da UnB por todo auxílio prestado nas etapas de laboratório.

À equipe técnica de Furnas pela disposição.

Ao Prof. Geraldo Frigo pelo suporte nos ensaios de porosimetria.

À Central Analítica do Instituto de Química da UnB pela disposição nos ensaios de RMN.

À equipe do CRTI em Goiânia pela disposição e presteza nos ensaios solicitados.

As demais equipes técnicas que de alguma forma me auxiliaram em atividades do meu programa experimental. Em especial aos técnicos do LEM – UnB (Gabriel e Patrícia).

Agradeço, também, ao CNPQ pelo apoio financeiro.

A todos os demais professores e funcionários do PECC e FT da UnB.

Finalmente, gostaria de agradecer à Universidade de Brasília porque sem ela não poderia ter realizado mais este sonho. Proporcionou-me mais que a busca de conhecimento técnico e científico, mas uma LIÇÃO DE VIDA. Ninguém vence sozinho!

RESUMO

MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND CONTENDO NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE AMINOSILANO

Autor: Gabriel Lima Oliveira Martins

Orientador: Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo

Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, junho de 2022

Nos últimos anos, novos processos para manipulação de materiais fortaleceram os estudos nano tecnológicos na área dos nano materiais cimentícios suplementares (NMCS). Dentre os processos de manipulação dos NMCS observados está a funcionalização, que nada mais é do que o enxerto, por processos químicos, de novos grupos funcionais na superfície do NMCS. Entre os NMCS mais utilizados em amostras cimentícias de alto desempenho está a nanossílica (NS), que apesar das melhorias de desempenho ainda é objeto de aprimoramento em relação a suas características de dispersão e cinética de hidratação em meio cimentício. Nesta abordagem, este trabalho expande os estudos na área dos NMCS, em especial das nanossílicas funcionalizadas com aminosilano (NSFA). Sobre esse material pouco se conhece e uma das lacunas de conhecimento a respeito está na proporção aminosilanos/NS utilizado no processo de funcionalização e o efeito que sua variação pode trazer em suas propriedades de dispersão, cinéticas de hidratação, resistência mecânicas e na microestrutura das pastas de cimento Portland. Para este propósito, esta pesquisa desenvolveu e produziu nanossílicas funcionalizadas com aminosilano a partir de uma nanossílica coloidal comercial e o reagente 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES), com variação nas proporções APTES/NS no processo de funcionalização. A eficácia da funcionalização da NS foi comprovada pelos ensaios de Espalhamento dinâmico de luz (DLS), Potencial Zeta, Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear ^{29}Si (RMN ^{29}Si) e análises termogravimétricas (TG/DTG) que identificaram alteração no potencial elétrico, no aumento no tamanho médio das partículas e os sinais do enxerto do grupo funcional (aminosilano) nos espectros. Técnicas de análises microestrutural e ensaios de resistências à compressão também foram utilizadas para avaliar a microestrutura das pastas de cimento Portland com as NSFA's. Verificou-se que, mesmo na menor proporção de APTES/NS, as NSFA's afetaram as propriedades da cinética de hidratação das pastas de cimento Portland, evidenciado principalmente pelo ensaio de calorimetria por condução isotérmica que apontou extensão do período de indução de 12 horas para NSFA 4 e de cerca de 30 horas para NSFA 6 e NSFA 8. As análises dos ensaios de FTIR, DRX e TG confirmaram a extensão do período de indução pelas quantificações dos produtos formados das reações de hidratação do cimento Portland, mas sem prejuízo na resistência após 7 dias para pastas de cimento. Observou-se também que a funcionalização da NSFA com diferentes proporções de APTES/NS pode ter contribuído para aumento da retração autógena em microconcreto e diminuição de resistência à compressão nesse material. Concluiu-se que a funcionalização da NS com menor proporção de aminosilano (NSFA 4) provocou menor retardo das reações de hidratação do cimento Portland, e ao mesmo tempo pode ter contribuído para a densificar a microestrutura das pastas de cimento, melhorar a qualidade do C-S-H, a durabilidade e a resistência à compressão.

Palavras chave: nanossílica; nanossílica funcionalizada; grupos amina; cimento Portland; microestrutura.

ABSTRACT

MICROSTRUCTURE OF PORTLAND CEMENT CONTAINING NANOSILICA FUNCTIONALIZED WITH DIFFERENT RATIOS OF AMINOSILANE MASS

Author: Gabriel Lima Oliveira Martins

Supervisor: Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo

Postgraduate Program in Structural and Civil Construction

Brasília, June 2022

In recent years, new processes for handling materials have strengthened nanotechnological studies in the area of supplementary nano cementitious materials (NMCS). Among the NMCS manipulation processes observed is the functionalization, which is nothing more than the grafting, by chemical processes, of new functional groups on the surface of the NMCS. Among the most used NMCS in high-performance cement samples is nanosilica (NS), which despite the performance improvements is still being improved in relation to its dispersion characteristics and hydration kinetics in cementitious media. In this approach, this work expands the studies in the field of NMCS, especially of aminosilane functionalized nanosilicas (NSFA). Little is known about this material and one of the knowledge gaps is the aminosilanes/NS ratio used in the functionalization process and the effect that its variation can have on its dispersion properties, hydration kinetics, mechanical strength and on the microstructure of the pastes of Portland cement. For this purpose, this research developed and produced aminosilane-functionalized nanosilanes from a commercial colloidal nanosilica and the reagent 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), with variation in the APTES/NS ratios in the functionalization process. The effectiveness of NS functionalization was confirmed by Dynamic Light Scattering (DLS), Zeta Potential, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance (²⁹Si NMR) and thermogravimetric analyzes (TG/DTG) who identified the signs of functional group engraftment and the increase in mean particle size. Microstructural analysis techniques and compressive strength tests were also used to evaluate Portland cement pastes with NSFA's. It was found that, even in the lowest proportion of APTES/NS, the NSFA's affected the properties of the hydration kinetics of Portland cement pastes, evidenced mainly by the isothermal conduction calorimetry test that indicated an extension of the induction period of 12 hours for NSFA 4 and about 30 hours for NSFA 6 and NSFA 8. The analyzes of the FTIR, XRD and TG tests confirmed the extension of the induction period by the quantification of the products formed from the hydration reactions of Portland cement, but without prejudice to the strength after 7 days for cement pastes. It was also observed that the functionalization of NSFA with different proportions of APTES/NS may have contributed to an increase in autogenous shrinkage in microconcrete and a decrease in compressive strength in this material. It was concluded that the functionalization of NS with a lower proportion of aminosilane (NSFA 4) caused less delay in the hydration reactions of Portland cement, and at the same time it may have contributed to densifying the microstructure of cement pastes, improving the quality of C-S-H, the durability and the compressive strength.

Keywords: nanosilica; functionalized nanosilica; amine groups; Portland cement; microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Unidade básica dos tetraedros de sílica (SiO ₄).....	9
Figura 2: Representação bidimensional da sílica cristalina e amorfa.	10
Figura 3: Esquema da estrutura da nanossílica. Em destaque os grupos: silanol vicinal (1), silanol geminal (2) e siloxano (3) (GOMES <i>et al.</i> , 2018).....	11
Figura 4:- Abordagens <i>Top Down</i> e <i>Bottom Up</i> empregadas na obtenção de nano materiais (SOTO <i>et al.</i> , 2015).....	12
Figura 5: Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico (ALFAYA e KUBOTA, 2002)	13
Figura 6: Ilustração do efeito de enchimento dos aglomerados NS: (a) Os aglomerados menores atuam como enchimentos para liberar alguma água livre mas insuficiente para gerar fluidez entre as partículas de cimento; (b) Os aglomerados maiores podem atuar como enchimentos e com tendência a afastar as partículas ao redor deles, resultando em um aumento do espaço vazio e água livre ; (c) Os aglomerados muito grandes absorvem alguma água livre que originalmente contribuiriam para a fluidez da pasta (KONG <i>et al.</i> , 2013- adaptado).....	16
Figura 7: Efeito da nanossílica no consumo de aditivo superplastificante (Khaloo <i>et al.</i> , 2016 e Gesoglu <i>et al.</i> , 2016)	17
Figura 8: Processo de hidratação de cimento puro (a) e com adição de nanossílica (b) (LAND; STEPHAN, 2012 - adaptado).....	19
Figura 9: Efeitos da NS na hidratação do cimento Portland (HOU <i>et al.</i> , 2013 - adaptada)....	20
Figura 10: Modelagem para substituição de 8% de cimento por nanossílica aos 7 dias de idade, destacando as diferentes fases de inclusão: (a) Fase de cimento não hidratada (25,6%); (b) Fase de poro capilar (18,9%); (c) Fase nanossílica não reagida (1,9%), dispersa na matriz da fase hidratada (53,6%)(RUPASINGHE <i>et al.</i> , 2017).....	21
Figura 11: Influência da nanossílica no calor de hidratação em pastas de cimento Portland (SENFF, LUCIANO <i>et al.</i> , 2010).	22
Figura 12: A concentração de Ca ²⁺ em nanopartículas puras e incorporados C ₃ S em diferentes intervalos de tempo (SINGH <i>et al.</i> , 2016 - adaptado).....	23
Figura 13: Resistência à compressão de concreto contendo NS com variação do tipo de cura (solução saturada de cal ou água) (NAJIGIVI <i>et al.</i> , 2013).....	25
Figura 14: Observação da ZT por meio de imagens de MEV de amostras de concreto sem adição de nanossílica (a) e com adição de 1% de nanossílica (b) (NAJIGIVI <i>et al.</i> , 2013). ...	25
Figura 15: Variação da resistência à compressão de concreto com NS e MS em função da idade (VARGHESE <i>et al.</i> , 2019)	27
Figura 16: Variação da resistência à tração do concreto com NS e microssílica (MS) em função da idade (VARGHESE <i>et al.</i> , 2019).....	28

Figura 17: Variação da resistência a tração em função do conteúdo de NS e em diferentes idades (GANESH <i>et al.</i> , 2016).....	29
Figura 18: Variação da resistência à flexão do concreto com NS e MS em função da idade (VARGHESE <i>et al.</i> , 2019).....	29
Figura 19: Distribuição dos poros e porosidade total do concreto com nanossílica (DU <i>et al.</i> , 2014).....	31
Figura 20: Esquema de funcionalização da NS com siloxano. (a) uma NS e duas moléculas idênticas de siloxanos após contato com água; (b) interação dos reagentes através das hidroxilas; (c) ligação dos siloxanos na NS por condensação – uma molécula de água é liberada em cada ligação; (d) NS funcionalizada (COLLODETTI <i>et al.</i> , 2014).....	34
Figura 21: Representação esquemática da síntese ideal da nanossílica funcionalizada com aditivo PCE pelo método “grafting to”(GU <i>et al.</i> , 2016).....	36
Figura 22: Distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio de partícula de NS e NS@PCE em água deionizada medida por DLS (GU <i>et al.</i> , 2016).....	39
Figura 23: As imagens MET mostram o tamanho das partículas de NS (a) e de NSFA (b) (MARTINS <i>et al.</i> , 2020).	42
Figura 24: Imagens de MET de amostras de NS (a), NSF com PCE (b) e (c) (HUANG; WANG, 2017).	43
Figura 25: Espectros de FTIR de NS e NSFA com diferentes proporções de APTES/NS (MAJOUL <i>et al.</i> , 2015; MARTINS <i>et al.</i> , 2020).	44
Figura 26: Espectro da NS (a) e NSFA (b) por RMN ²⁹ Si no estado sólido (BERRIOZABAL; DE MIGUEL, 2010).	45
Figura 27: Curva termogramétrica de uma amostra de NSFA com proporção volumétrica de 1:10 (APTES:NS)(MARTINS <i>et al.</i> , 2020).	46
Figura 28: Modificação química da superfície da sílica em sistemas aquosos (HUANG <i>et al.</i> , 2017).	47
Figura 29: Interferência da funcionalização NS no desenvolvimento térmico de pastas de cimento Portland (COLLODETTI <i>et al.</i> , 2014).	53
Figura 30: Fluxo de calor liberado das pastas com substituição do cimento pela NS (VASCONCELOS, 2021)	54
Figura 31: Ilustração de possíveis mecanismos dos efeitos do NS@SRA no aumento da força e na redução da retração da pasta de cimento (GU; WEI; <i>et al.</i> , 2017)	56
Figura 32: Ilustração esquemática da repulsão estérica fornecido pelo invólucro de NS@PCE (GU <i>et al.</i> , 2018)	57
Figura 33: Fluxograma do programa experimental, contendo análise esquemática das duas etapas desenvolvidas, especificando os materiais e métodos de ensaio em cada uma das etapas.	61

Figura 34: Distribuição granulométrica do Cimento Portland CP V ARI.	64
Figura 35: Difratoograma de raios X da amostra de cimento Portland CP V utilizado na pesquisa.	65
Figura 36: NS - Levasil CB-30	67
Figura 37 Imagem de MET da NS comercial utilizada neste trabalho.	68
Figura 38: Difratoograma da NS (Adaptado - Vasconcellos, 2021)	69
Figura 39: Reagentes utilizados para desenvolver as NSF. À direita o diclorometano e à esquerda o APTES.	70
Figura 40: Processo de ultrassonificação das NS e NSFA's.	72
Figura 41: Agitação magnética do sistema reacional por 24 horas.....	73
Figura 42: Separação da fase orgânica da NSFA pelo funil de decantação.	73
Figura 43: Espectros de FTIR iniciais das amostras preliminares de NSFA	77
Figura 44: Esquemática da saturação da superfície da nanossílica	78
Figura 45: equipamento Espectrômetro infravermelho Bruker Vertex-70 (CRTI, 2022).....	81
Figura 46: Areia Normal utilizado para produção do microconcreto (IPT, 2022).....	87
Figura 47: Misturador utilizado para mistura das pastas de Cimento Portland.	88
Figura 48: Ensaio de mini slump de amostra de pasta de cimento Portland (P-NSFA 4).	90
Figura 49: Misturador utilizado para mistura do microconcreto.....	90
Figura 50: Amostras de microconcreto na mesa de consistência - índice de consistência.	91
Figura 51: Formação de pequenas partículas de gel na mistura dos componentes líquidos para a amostra P-NSFA 8.....	92
Figura 52: Processo de paralização da hidratação.....	94
Figura 53: Procedimento para pulverização das amostras com hidratação paralisada.....	94
Figura 54: Equipamento de ultrassom utilizado para ensaio de tempo zero.....	95
Figura 55: Forma utilizada e ligação dos transmissores do aparelho de ultrassom na amostra de Microconcreto.....	96
Figura 56: Calorímetro de condução isotérmica Termométrica TAM AIR de oito canais com controle de temperatura.	97
Figura 57: Misturador de bancada com alta homogeneização e dispersão	98
Figura 58: Introdução da pasta pronta na ampola e pesagem de sua quantidade.....	99
Figura 59: Execução do lacre das ampolas	99
Figura 60: Introdução das ampolas com as pastas e as ampolas vazias (branco) nos canais.	100

Figura 61: Representação gráfica da curva de evolução de calor durante as reações de hidratação de pasta de cimento em função do tempo: (a) curva do fluxo de calor dividida em estágios; (b) definição de cada estágio (ANDRADE, 2016; VASCONCELLOS <i>et al.</i> , 2020).	101
Figura 62: Esquema de determinação da retração autógena feito por Agostinho (2021)	103
Figura 63: Montagem final do ensaio de retração com detalhe para posicionamento do relógio e pino.	104
Figura 64: Cor da dispersão apresentada pelas amostras.	109
Figura 65: Espectro FTIR completo das amostras de NS e das NSFA's.	111
Figura 66: Detalhe da faixa do espectro de FTIR relacionado ao estiramento Si-O-Si em região próxima a 473cm^{-1}	112
Figura 67: Espectro de FTIR do APTES (Adaptado - VASCONCELLOS <i>et al.</i> , 2020).	113
Figura 68: Curva TGA de todas as amostras.	114
Figura 69: Tamanho médio das partículas de nanossílica e das nanossílicas funcionalizadas com grupos amina (NSFA).	116
Figura 70: Espectros de RMN ^{29}Si da (a) NS; (b) NSF4; (c) NSF6; (d) NSF8.	118
Figura 71: Teor de aditivo superplastificante nas amostras de pastas de cimento.	121
Figura 72: Fluxo de calor liberado das pastas de cimento Portland com NSFA.	127
Figura 73: Calor liberado acumulado das pastas com substituição do cimento pela NS	129
Figura 74: Resultados de retração autógena dos 5 microconcretos da pesquisa ao longo de 14 dias.	132
Figura 75: Resistência à compressão das pastas aos 2, 7 e 28 dias.	134
Figura 76: Resistência à compressão dos microconcretos aos 2, 7 e 28 dias.	137
Figura 77: Difratoograma das amostras de pastas aos 2 dias de hidratação.	140
Figura 78: Difratoograma das amostras de pastas aos 7 dias de hidratação.	142
Figura 79: Difratoogramas das amostras de pastas aos 28 dias de idade.	143
Figura 80: Análise termogravimétrica da amostra P-REF.	144
Figura 81: Análise termogravimétrica da amostra P-NS.	145
Figura 82: Análise termogravimétrica da amostra P-NSFA 4	145
Figura 83: Análise termogravimétrica da amostra P-NSFA 6	145
Figura 84: Análise termogravimétrica da amostra P-NSFA 8	146
Figura 85: Espectros no infravermelho das pastas aos de 28 dias de hidratação.	151
Figura 86: Volume de mercúrio intrudido nas pastas aos 28 dias.	152

Figura 87: Volume de mercúrio acumulado nas pastas aos 28 dias.....	154
Figura 88:Difratograma da amostra P-REF aos 2 dias de hidratação	174
Figura 89:Difratograma da amostra P-REF aos 7 dias de hidratação	174
Figura 90: Difratograma da amostra P-REF aos 28 dias de hidratação	175
Figura 91: Difratograma da amostra P-NS aos 2 dias de hidratação	175
Figura 92:Difratograma da amostra P-NS aos 7 dias de hidratação	176
Figura 93: Difratograma da amostra P-NS aos 28 dias de hidratação	176
Figura 94: Difratograma da amostra P-NSFA 4 aos 2 dias de hidratação	177
Figura 95: Difratograma da amostra P-NSFA 4 aos 7 dias de hidratação	177
Figura 96: Difratograma da amostra P-NSFA 4 aos 28 dias de hidratação	178
Figura 97: Difratograma da amostra P-NSFA 6 aos 2 dias de hidratação	178
Figura 98: Difratograma da amostra P-NSFA 6 aos 7 dias de hidratação	179
Figura 99: Difratograma da amostra P-NSFA 6 aos 28 dias de hidratação	179
Figura 100: Difratograma da amostra P-NSFA 8 aos 2 dias de hidratação	180
Figura 101: Difratograma da amostra P-NSFA 8 aos 7 dias de hidratação	180
Figura 102: Difratograma da amostra P-NSFA 8 aos 28 dias de hidratação	181
Figura 103:Análise termogravimétrica das P-REF na idade de 2 dias.....	182
Figura 104:Análise termogravimétrica das P-REF na idade de 7 dias.....	182
Figura 105: Análise termogravimétrica das P-REF na idade de 28 dias.....	183
Figura 106: Análise termogravimétrica das P-NS na idade de 2 dias.....	183
Figura 107: Análise termogravimétrica das P-NS na idade de 7 dias.....	184
Figura 108: Análise termogravimétrica das P-NS na idade de 28 dias.....	184
Figura 109: Análise termogravimétrica das P-NSFA 4 na idade de 2 dias.....	185
Figura 110: Análise termogravimétrica das P-NSFA 4 na idade de 7 dias.....	185
Figura 111:Análise termogravimétrica das P-NSFA 4 na idade de 28 dias.....	186
Figura 112: Análise termogravimétrica das P-NSFA 6 na idade de 2 dias.....	186
Figura 113: Análise termogravimétrica das P-NSFA 6 na idade de 7 dias.....	187
Figura 114: Análise termogravimétrica das P-NSFA 6 na idade de 28 dias.....	187
Figura 115: Análise termogravimétrica das P-NSFA 8 na idade de 2 dias.....	188
Figura 116:Análise termogravimétrica das P-NSFA 8 na idade de 7 dias.....	188

Figura 117: Análise termogravimétrica das P-NSFA 8 na idade de 28 dias..... 189

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo das pesquisas em ordem cronológica envolvendo funcionalização da nanossílica para meios cimentícios.	37
Tabela 2: Relação dos principais ensaios utilizados para caracterização das nanossílicas funcionalizadas.	38
Tabela 3: Principais resultados obtidos de DLS e Potencial Zeta em estudos com nanossílica funcionalizada.	40
Tabela 4: Bandas de absorção ligadas ao grupo amina (APTES) puro e em NSFA (MAJOU <i>et al.</i> , 2015).	44
Tabela 5: Tipos de compósitos cimentícios e parâmetros de preparado utilizando as NSF (FRAGA; MARTINS; RÊGO, 2021).	48
Tabela 6: Principais ensaios para caracterização dos compósitos cimentícios contendo as NSF (FRAGA; MARTINS; RÊGO, 2021).	50
Tabela 7: Principais pesquisas abordando a calorimetria por condução isotérmica nos materiais cimentícios contendo NSF (FRAGA; MARTINS; RÊGO, 2021)	51
Tabela 8: Principais resultados do ensaio de resistência a compressão em pesquisas sobre NSF (FRAGA; MARTINS; RÊGO, 2021; MARTINS <i>et al.</i> , 2020).	57
Tabela 9: Caracterizações físicas, químicas e mecânicas do cimento CP V.	63
Tabela 10: Componentes químicos do Cimento CP-V, antes e depois do ensaio de perda ao fogo (PF).	63
Tabela 11: Distribuição de frequência acumuladas da granulometria do Cimento Portland CP V	64
Tabela 12: Caracterização do aditivo superplastificante.	66
Tabela 13: Caracterização da NS segundo o fornecedor NOURYON (2020).	68
Tabela 14: Características do APTES fornecidos pelo fabricante pelo número do lote (SIGMA ALDRICH).	70
Tabela 15 : Amostras de NSFA do estudo preliminar	75
Tabela 16: Caracterização das amostras preliminares de NSFA.	76
Tabela 17: tabela de traços das pastas de cimento Portland.	86
Tabela 18: Tabla de traço das amostras de microconcreto.	88
Tabela 19: Composição das amostras contida nas ampolas e tempo entre preparo das pastas e início do ensaio de calorimetria.	100
Tabela 20: Resultados de ensaios de caracterização gerais.	108
Tabela 21: Perdas de massa totais e localizadas das amostras.	115

Tabela 22: Valores dos raios hidrodinâmicos e potencial Zeta das amostras	117
Tabela 23: Áreas relativas resultantes das deconvoluções dos espectros de RMN ²⁹ Si.	119
Tabela 24: Espalhamento pelo método do <i>mini slump</i> das pastas de cimento.	123
Tabela 25: Índice de consistência das amostras de microconcreto.	123
Tabela 26: Tempo Zero obtido pelo ensaio de propagação do pulso ultrassônico	124
Tabela 27: Tempo de início e fim de pega pela agulha de Vicat das amostras de pasta de cimento Portland estudadas.	125
Tabela 28: Valores de retração autógena nas idades de 2 e 7 dias de ensaio para todas as pastas estudadas.	133
Tabela 29 – Resultado ANOVA das pastas aos 28 dias.	135
Tabela 30 – Resultado do teste de Duncan das pastas aos 28 dias.	136
Tabela 31 – Resultado ANOVA das argamassas aos 28 dias.	138
Tabela 32 – Resultado do teste de Duncan das argamassas aos 28 dias.	138
Tabela 33: Características dos compostos identificados por DRX nas pastas de cimento Portland (ANDRADE, 2016).	139
Tabela 34: Resultados das análises de termogravimetria TG-DTG das pastas com 2 dias de hidratação.	147
Tabela 35: Resultados das análises de termogravimetria TG-DTG das pastas com 7 dias de hidratação.	149
Tabela 36: Resultados das análises de termogravimetria TG-DTG das pastas com 28 dias de hidratação.	150
Tabela 37: Características dos poros das pastas aos 28 dias.	154

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIações

a/agl	Relação em massa entre água e aglomerante
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APTES	3-Aminopropiltriétoxissilano
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CH	Hidróxido de cálcio
cm	Centímetro (10^{-2} m)
cm ³	Centímetro cúbico
CaO	Óxido de cálcio (cal livre)
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
CP	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
DLS	Dynamic light scattering (Espalhamento dinâmico de luz)
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
dTG	Derivada da curva de Termogravimetria
EDS	Energia Dispersiva
FRX	Espectroscopia por Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de
FURNAS	Furnas Centrais Elétricas S.A.
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
NMCS	Nano Materiais cimentícios suplementares
MPa	Mega Pascal, unidade de medida de resistência
min	Minutos
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
NS	Nanossílica

NSF	Nanossílica Funcionalizada
NSFA	Nanossílica Funcionalizada com APTES
NP	Nanopartícula
PCE	Aditivo Superplastificante Policarboxilato
pH	Potencial Hidrogeniônico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SP	Superplastificante
TG	Análise Termogravimétrica
UnB	Universidade de Brasília
UFG	Universidade Federal de Goiás

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA.....	1
1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	3
1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA	5
1.3.1 Objetivo Geral.....	5
1.3.2 Objetivos Específicos	5
1.4 ESTRUTURA DA TESE.....	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 NANOMATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (NMCS).....	7
2.2 ESTRUTURA MOLECULAR DA NANOSSÍLICA (NS).....	9
2.3 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DA NS	11
2.4 PROPRIEDADES DA NS COMO NMCS	14
2.4.1 Propriedades no estado fresco.....	15
2.4.2 Cinética de hidratação dos compósitos cimentícios contendo NS.....	18
2.4.3 Propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios contendo NS.....	23
2.4.4 Durabilidade.....	29
2.4.5 Desafios da NS como NMCS	31
2.5 AS NANOSSÍLICAS FUNCIONALIZADAS.....	33
2.5.1 Métodos de funcionalização da NS	35
2.5.1.1 Método de Stöber.....	35
2.5.1.2 Método “grafting to”.....	35
2.5.1.3 Aquecimento por micro-ondas.....	36
2.5.1.4 Métodos de funcionalização utilizados em NS para uso em meio cimentício	36
2.5.2 Ensaio para caracterização das Nanossílicas funcionalizadas.....	38
2.5.3 Funcionalização da NS com aminosilano (NSFA).....	46
2.5.4 Efeitos das NSF em compósitos cimentícios	47
2.6 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	59
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	60
3.1 FLUXOGRAMA	60
3.2 MATERIAIS.....	61
3.2.1 Cimento Portland	62
3.2.2 Água.....	65
3.2.3 Aditivo Superplastificante	65

3.2.4	Nanossílica.....	67
3.2.5	Reagentes	69
3.3	ETAPA 1: AS NANOSSÍLICAS FUNCIONALIZADAS COM AMINOSILANO EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE APTES/NS	70
3.3.1	Estudo preliminar.....	71
3.3.1.1	<i>Procedimento de funcionalização</i>	71
3.3.1.2	<i>Escolha das proporções APTES/NS do estudo preliminar</i>	74
3.3.1.3	<i>Ensaio de caracterização para as amostras preliminares</i>	75
3.3.1.4	<i>Resultados dos ensaios das amostras preliminares e escolha final</i>	76
3.3.2	Caracterização complementar das amostras de NSFA e NS	80
3.3.2.1	<i>Caracterização física e química inicial</i>	80
3.3.2.2	<i>Espectroscopia no infravermelho (IV)</i>	81
3.3.2.3	<i>Análises térmicas (TG)</i>	81
3.3.2.4	<i>Raio Hidrodinâmico</i>	82
3.3.2.5	<i>Potencial Zeta</i>	82
3.3.2.6	<i>Ressonância Magnética Nuclear ²⁹Si (RMN ²⁹Si)</i>	83
3.4	ETAPA 2: AVALIAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND CONTENDO NSFA.....	83
3.4.1	Produção dos compósitos cimentícios	85
3.4.1.1	<i>Pastas de cimento Portland</i>	85
3.4.1.2	<i>Microconcreto de cimento Portland e areia normal</i>	87
3.4.1.3	<i>Procedimentos de mistura</i>	88
3.4.1.4	<i>Moldagem dos Corpos de prova</i>	92
3.4.1.5	<i>Procedimento pós rompimentos dos corpos de prova</i>	93
3.4.2	Avaliação das pastas de cimento no estado fresco	94
3.4.2.1	<i>Índice de Consistência</i>	95
3.4.2.2	<i>Tempo Zero</i>	95
3.4.2.3	<i>Tempo de pega</i>	96
3.4.2.4	<i>Calorimetria por condução isotérmica</i>	97
3.4.3	Avaliação da microestrutura e nanoestrutura das pastas no estado endurecido	101
3.4.3.1	<i>Retração Autógena</i>	102
3.4.3.2	<i>Resistência à compressão</i>	104

3.4.3.3	<i>Difração de raios-x (DRX)</i>	105
3.4.3.4	<i>Análises térmicas (TG/DTA)</i>	105
3.4.3.1	<i>Espectroscopia no infravermelho (IV)</i>	106
3.4.3.2	<i>Porosimetria por intrusão de mercúrio</i>	107
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	108
4.1	ETAPA 1: AS NANOSSÍLICAS FUNCIONALIZADAS COM AMINOSILANO EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE APTES/NS	108
4.1.1	Caracterização física e química inicial.	108
4.1.2	Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	110
4.1.3	Análises térmicas (TGA)	113
4.1.4	Raio hidrodinâmico e potencial Zeta	116
4.1.5	Ressonância magnética nuclear ²⁹ Si (RMN ²⁹ Si)	118
4.2	ETAPA 2: AVALIAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND CONTENDO NSFA 120	
4.2.1	Avaliação no Estado fresco.....	120
4.2.1.1	<i>Índice de consistência</i>	121
4.2.1.2	<i>Tempo Zero e Tempo de Pega (Vicat)</i>	124
4.2.1.3	<i>Calorimetria por condução isotérmica</i>	127
4.2.2	Avaliação da microestrutura e do estado endurecido	131
4.2.2.1	<i>Retração autógena</i>	131
4.2.2.2	<i>Resistência à compressão em pastas de cimento Portland</i>	134
4.2.2.3	<i>Resistência à compressão em microconcretos</i>	136
4.2.2.4	<i>Difração de raios X</i>	139
4.2.2.5	<i>Termogravimetria (TG)</i>	143
4.2.2.6	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	150
4.2.2.7	<i>Porosimetria por intrusão de mercúrio</i>	152
5	CONCLUSÕES	156
5.1	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	158
	REFERÊNCIAS	159
	APÊNDICE A – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO REAGENTE 3-AMINOPROPILTRIEOXISILANO FORNECIDO PELA SIGMA-ALDRICH. 173	
	APÊNDICE B – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE PASTAS DE CIMENTO DE TODAS AS IDADE	174

APÊNDICE C – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E DSC DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND INDIVIDUAIS 182

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

A nanotecnologia é entendimento e controle da matéria em escala nanométrica. As nanopartículas situam-se em termos de tamanho entre 1 e 100nm, atingindo o nível de moléculas e átomos. A aplicação de nano componentes já revolucionou campos como eletrônica, produção de energia, medicina e outros. Na construção civil, a nanotecnologia pode essencialmente ser aplicada a todos os componentes da construção, reinventando os materiais permitindo assim a execução de projetos antes deixados apenas para a imaginação.

As melhorias no campo da nanotecnologia cumprem um papel significativo para melhorar as propriedades dos materiais cimentícios, possibilitando aos pesquisadores a ampliação de pesquisas com nanopartículas que podem melhorar as propriedades mecânicas de muitos materiais na área da tecnologia do concreto (KONG *et al.*, 2013; ATEWI *et al.*, 2019; TAWFIK *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021; DAHLAN, 2021) .

Em geral, existem duas formas principais de aplicação da nanotecnologia em materiais cimentícios: uma é a observação e análise dos fenômenos básicos dos materiais cimentícios em nano escala; a outra é a manipulação da microestrutura para desenvolver e aprimorar as propriedades de materiais na escala nanométrica usando nanopartículas. A incorporação de nanopartículas como nano material cimentícios suplementar (NMCS) proporciona alterações na microestrutura nos compósitos cimentícios, modificando as propriedades físicas, químicas, mecânicas e durabilidade. Entre as principais nanopartículas utilizadas em materiais cimentícios destaca-se a nanossílica (NS).

Estudos mostram que a NS aplicada como NMCS melhora a qualidade dos materiais cimentícios principalmente em termos de suas propriedades mecânicas em curto prazo (NAJIGIVI *et al.*, 2013; DU *et al.*, 2014; RASHAD, 2014; RECHES, 2018; VARGHESE *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2021). A combinação da alta superfície específica da NS e uma atividade pozolânica mais eficiente promove uma nano/microestrutura mais densa que justifica o aumento da resistência e a melhoria da durabilidade dos produtos cimentícios.

No entanto, as evidências experimentais existentes sobre o efeito das partículas de NS apontam alguns desafios para sua utilização.

As nanossílicas apresentam um alto potencial em se aglomerar, principalmente, devido a sua elevada energia superficial. As aglomerações de NS na matriz cimentícia geralmente resultam em efeitos negativos sobre o comportamento reológico, trabalhabilidade e propriedades endurecidas finais de compósitos de cimentos (DURGUN e ATAHAN, 2017; REN *et al.*, 2020). Outro efeito acentuados em compósitos cimentícios com nanossílica é o efeito acelerado na cinética de hidratação que pode ocasionar possíveis problemas na durabilidade e resistência a longo prazo (SAID *et al.*, 2012; BALAPOUR *et al.*, 2018; LIM *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2020).

Uma dessas implicações ocasionados pelo rápido ganho de resistência nas idades iniciais é a retração autógena. Essa retração é gerada pelo refinamento dos capilares e do aumento da tensão superficial nos meniscos nesses capilares. Para evitar estes efeitos, aditivos dos mais diversos tipos, como superplastificantes e aditivos redutores de retração são convenientemente usados para controlar os efeitos negativos que a nanossílica pode trazer (KONG, DEYU *et al.*, 2013; MANZANO, 2016; GU; WEI; *et al.*, 2017; XU, YANG *et al.*, 2021).

Outra solução recente e moderna para esses desafios é a modificação da superfície da NS por meio de processos de funcionalização (COLLODETTI *et al.*, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015; GU; WEI; *et al.*, 2017; GU *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2020; DILEEP *et al.*, 2021). A funcionalização da nanossílica é um processo químico que consiste em adicionar novas funções químicas na superfície da NS. No caso da nanossílica, essa reação química, substitui os grupos silanóis (OH) da superfície da nanossílica por uma outra função de interesse maior, esse processo também é chamado de silanização (COLLODETTI, 2013). Entre os grupos funcionais mais utilizados em processos de funcionalização da NS estão os grupos amina, normalmente utilizando o reagente 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES).

Os grupos amina são conhecidos por possuírem polaridade que os permitem dispersar em meios iônicos (como pastas de cimento Portland) com mais facilidade que outros grupos orgânicos, como por exemplo os grupos silanóis presentes na NS. Por isso, é uma função

orgânica que está entre as mais usadas em processos de funcionalização/silanização para meio cimentício (KHALIL *et al.*, 2007; COLLODETTI, 2013; COLLODETTI *et al.*, 2014; AMIRBEYGI *et al.*, 2019; GU *et al.*, 2017; VASCONCELLOS *et al.*, 2020; SILVESTRO *et al.*, 2022). Além disso, estudos apontam que a funcionalização da NS com aminosilanos aumenta sua afinidade para se conectar a outros aditivos químicos como os redutores de retração (SRA) e superplastificantes à base de éter policarboxilato (PCE) (GU *et al.*, 2016, 2018; GU; RAN; *et al.*, 2017; GU; WEI; *et al.*, 2017).

Esta pesquisa representa uma nova abordagem das nanossílicas em compósitos de cimento Portland para modificar o desempenho de materiais cimentícios otimizando a dispersão da nanossílica: o tratamento superficial da NS por processo de funcionalização com diferentes proporções de grupo amina/NS. Zhuravel (1987) e Collodetti (2014) sugerem que a sílica amorfa (principal constituinte da NS) apresenta uma concentração máxima de grupos OH na superfície que são aptos para serem substituídos por outros grupos orgânicos (como o grupo amino, do 3-aminopropiltriétoxissilano - APTES). Ou seja, há um percentual máximo que a NS permite para enxertos de grupos funcionais em sua superfície. O grau de saturação de grupos funcionais (amina) enxertados na superfície da NS e as formações de multicamadas podem influenciar nas propriedades do material cimentício.

Esta pesquisa se insere na área de Construção Civil do Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC-UnB), especificamente na linha de pesquisa: “Tecnologia, processos, componentes e materiais de construção”, tendo como tema a microestrutura da pasta de cimento Portland contendo nanossílica funcionalizada com diferentes teores de grupos amina.

1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Atualmente já se conhece os efeitos benéficos das nanopartículas de sílica nas propriedades dos materiais cimentícios e os efeitos inconvenientes como a dificuldade de dispersão das nanossílica, trabalhabilidade inadequada (redução da fluidez) e aceleração do tempo de pega devido a aceleração das reações. No entanto, pouco se conhece sobre efeitos da nanossílica funcionalizada com aminosilanos (NSFA) sobre as propriedades dos compostos cimentícios.

Estudos evidenciam que, apesar de ser manifesta a potencialidade da NSF proporcionar aumento de resistência mecânica dos materiais cimentícios, ainda não há uma concordância sobre o melhor percentual de funcionalização com aminosilano e em quais condições de combinação se pode obter o melhor comportamento para materiais de matriz cimentícia (CAI *et al.*, 2017; COLLODETTI, GLEIZE, MONTEIRO, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015; HUANG e WANG, 2017; XIAO *et al.*, 2018; VASCONCELLOS *et al.*, 2020; MARTINS *et al.*, 2020).

Analisando a base de dados da literatura científica pelos bancos de dados da Web of Science e Google Acadêmico de forma sistemática, utilizando o modelo da teoria da abordagem meta-analítica (MARIANO; ROCHA SANTOS, 2017) e usando como filtro as palavras-chave *cement, nanosilica; functionalized nanosilica* e a subárea engenharia, foram encontrados 16 artigos científicos, publicados no período de 2014 a 2021, mostrando o crescente interesse da sociedade científica em se aprofundar no tema (COLLODETTI *et al.*, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015; PEREZ *et al.*, 2015; PEREZ *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2017;; FENG *et al.*, 2020;; GU *et al.*, 2016, 2020; GU; RAN; *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2020; LI, L. G. *et al.*, 2017; REN *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2020; RONG *et al.*, 2020; BOUL *et al.*, 2021; FRAGA *et al.*, 2021). Dos quais, 3 artigos pertencem ao grupo de Pesquisa e Inovação em materiais cimentícios da Universidade de Brasília - UnB (MARTINS *et al.*, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2020; FRAGA *et al.*, 2021). As pesquisas de Vasconcellos (2021) e Vasconcelos *et al.*, (2020) aprofundaram o conhecimento sobre a microestruturas de pastas com cimento Portland com diferentes teores de substituição de NSFA por cimento. As nanossílicas funcionalizadas utilizadas por essa autora apresentaram teor de funcionalização fixo (diferente da proposta deste trabalho), em que se variou a teor de funcionalização das amostras e fixou-se o teor de substituição no cimento.

O Grupo de Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios da UnB e a equipe do projeto de pesquisa intitulado “Microestrutura de pastas de cimento Portland com incorporação de nanossílica funcionalizada com grupos amina” (projeto vinculado a Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal -FAP-DF, edital n° 04/2021) e os centros de pesquisas vinculados a esta pesquisa possuem alta qualificação para avaliar as propriedades das nanossílicas e das pastas de cimento Portland contendo os NMCS, sendo que os pesquisadores

destes grupos estudam o desenvolvimento de nanossílicas, aditivos químicos e outros NMCS, inclusive com estudos em andamento sobre o tema proposto neste trabalho (FRAGA, 2021).

Diante do exposto e na falta de pesquisas neste sentido, este estudo é de grande relevância, pois trabalha todo processo de desenvolvimento, caracterização e aplicação em meio cimentícios (pasta de cimento Portland) das nanossílica funcionalizadas. É importante frisar que são raros os trabalhos que tratam da microestrutura de pastas de cimento Portland com NSF e o efeito da proporção do reagente de funcionalização em função da NS é uma lacuna na literatura visto que não há publicações neste sentido. Além disso, a complexidade do tema, a multidisciplinaridade e a ampla variedade de processos relatados na literatura reforçam a necessidade de aprofundamento deste tema.

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

1.3.1 Objetivo Geral

Avaliar a microestrutura de pastas de cimento Portland contendo nanossílica funcionalizada com diferentes proporções de aminosilano visando a utilização em concretos de alto desempenho com propriedades melhoradas.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver o processo de funcionalização da NS em meio aquoso com APTES (aminosilano) e solvente (diclorometano). Além disso, caracterizar e avaliar as NSFA produzidas quanto à composição, dimensão, potencial de aglomeração, estabilidade térmica e morfologia, utilizando técnicas avançadas de análises microestruturais;
- Avaliar as propriedades físicas e microestruturais das pastas de cimento Portland com NSFA's desenvolvidas, por suas propriedades no estado fresco e endurecido, utilizando técnicas de análises avançadas.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Esta pesquisa de doutorado foi dividida em 5 capítulos. O primeiro capítulo consta a introdução com importância, motivação, objetivos e estrutura da tese. No segundo capítulo foi apresentado o estado da arte sobre NMCS, enfatizando os efeitos químicos e físicos da NS como NMCS, propriedades em meios cimentícios e desafios da NS como NMCS. Além disso, são apresentados os conceitos sobre os métodos de funcionalização, com foco principal nos processos de produção das NSFA e da sua utilização em meio cimentício registradas na bibliografia pesquisada.

O terceiro capítulo aborda o programa experimental que foi desenvolvido para alcance dos objetivos. O programa experimental foi dividido em 2 etapas:

Etapa 1: Desenvolvimento da NSFA (estudo preliminar e desenvolvimento final) e caracterização de todos os materiais utilizados para compor as pastas de cimento Portland.

Etapa 2: Avaliação das pastas de cimento Portland contendo NSFA.

O capítulo 4 traz os resultados experimentais obtidos com análise e discussões dos dados. A apresentação dos resultados e discussões segue a ordem das etapas desenvolvidas no programa experimental.

É importante salientar que o programa experimental foi desenvolvido durante a pandemia da covid que teve início em março de 2020.

As conclusões obtidas com base nos resultados experimentais e sugestões de trabalhos futuros foram apresentadas no quinto capítulo.

E por fim, são listadas as referências utilizadas para embasamento desta tese.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A palavra nanotecnologia está ligada diretamente à medida que equivale a bilionésima parte do metro, o nanômetro. Esse termo também corresponde a manipulação da matéria ou partículas em nível atômico ou molecular. A nanotecnologia encontra aplicações em diversos setores industriais e de serviços, com aplicações em diversos produtos, entre eles os nano materiais cimentícios suplementares (NMCS). Os NMCS fazem parte dos materiais cimentícios suplementares (MSC) que são caracterizados por possuírem dimensões nanométricas.

Na primeira parte deste capítulo será apresentado as informações sobre os nano materiais cimentícios suplementares (NMCS), em especial sobre a nanossílica e suas propriedades individuais e em meio cimentício. Serão abordados em sequência a estrutura molecular das NS's, os métodos de produção da NS, as propriedades dos compósitos cimentícios contendo NS e por fim sobre as modificações de superfície da NS (funcionalização) voltado para meios cimentícios e suas propriedades.

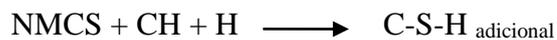
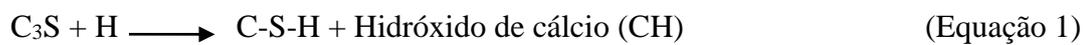
2.1 NANOMATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (NMCS)

Os materiais cimentícios suplementares (MCS) são utilizados na produção de compósitos cimentícios como estratégia para diminuir custos de produção e redução dos impactos ambientais provocados pela emissão de carbono e ao mesmo tempo obter melhorias significativas nas propriedades mecânicas e de durabilidade (CAI *et al.*, 2017; RECHES, 2018; RAHIMZADEH e SALIH, 2022). Os NMCS têm o foco de sua utilização no aumento do desempenho dos compósitos cimentícios (MARTINS *et al.*, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2020).

O uso de nano material cimentício suplementar (NMCS) para melhorar as propriedades mecânicas e o desempenho dos compósitos cimentícios (pasta de cimento, argamassa e concreto) tem recebido notável atenção na última década (AGGARWAL *et al.*, 2015; DU, SEN *et al.*, 2019; RAHEEM *et al.*, 2021). Entre os NMCS's mais conhecidos e estudados encontrados na literatura estão os nano tubos de carbono (NTC), o nano titânio, o nano metacaulim (NMK) e a nanossílica (NS) (RECHES, 2018; DU, SEN *et al.*, 2019;

SILVESTRO *et al.*, 2022). Entre todas essas nanopartículas utilizadas como NMCS, a nanossílica é a mais amplamente utilizada para melhorar o desempenho dos compósitos cimentícios (CAI *et al.*, 2017; VARGHESE *et al.*, 2019; AATTACHE, 2022;).

As partículas de NS reagem com o hidróxido de cálcio, gerado na hidratação do cimento, formando silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) adicional (Equação 1), colaborando para diminuição de espaços vazios e para o ganho de resistência (SENFF *et al.*, 2010; PEREZ *et al.*, 2015; DURGUN e ATAHAN, 2017; JAMSHEER *et al.*, 2018). Essa reação é conhecida como reação pozolânica e corresponde ao efeito químico da NS em meio cimentício.



O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) formado na hidratação do cimento e na reação pozolânica é a fase principal que tem função de aglomerar os agregados, originando a propriedade de resistência e outras propriedades macroscópicas dos compósitos cimentícios. O tamanho da unidade estrutural básica do C-S-H está na faixa dos nanômetros (RICHARDSON e GROVES, 1997; RAKI *et al.*, 2010). Logo, o entendimento das características do C-S-H em nano escala e a manipulação eficiente de nanopartículas (NMCS) corroboram para o aprimoramento das propriedades nano e microestruturais.

Devido ao seu tamanho e a sua ampla composição de sílica no estado amorfo, as partículas de nanossílica apresentam uma elevada superfície específica com presença abundante de grupos silicosos reativos (os grupos silanóis). Esses grupos, em condições adequadas de reação, propiciam uma atividade pozolânica intensa e um efeito de preenchimento de poros (NAIR *et al.*, 2008; CHITHRA *et al.*, 2016; SINGH *et al.*, 2016; FRAGA *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021; ABDELZAHER e SHEHATA, 2022).

Outro efeito característico das NS's é o efeito físico, que é caracterizado pelo aumento dos pontos de nucleação e pelos preenchimentos dos espaços vazios ajudando a tornar a microestrutura mais densa (KONG *et al.*, 2013; LAND *et al.*, 2015).

No item a seguir foram apresentadas as informações sobre as propriedades da estrutura molecular das nanopartículas de sílica.

2.2 ESTRUTURA MOLECULAR DA NANOSSÍLICA (NS)

A NS é um material que constitui um tipo de pozolana formada essencialmente por partículas com diâmetros menores que 10^{-9}m de sílica (SiO_4). A sílica apresenta-se em unidades tetraédricas, constituídas de 1 átomo de silício rodeado por 4 átomos de oxigênio (Figura 1), o que lhes dá uma carga total possível de -4. Essa estrutura permite a formação de uma rede cristalina tridimensional ou amorfa através do compartilhamento dos oxigênios com grupos vizinhos.

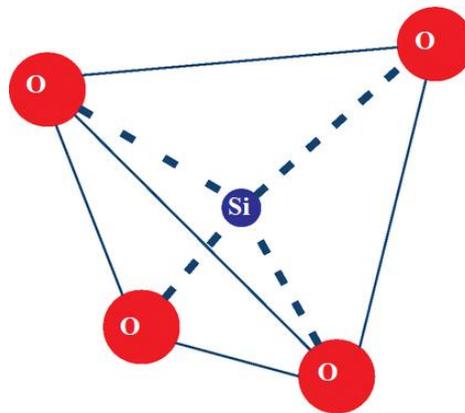


Figura 1: Unidade básica dos tetraedros de sílica (SiO_4).

Na sílica com estrutura cristalina (Figura 2) os átomos de oxigênio e silício são agrupados dentro de um padrão regular que abrange todo o cristal. Ou seja, cada cristal consiste em uma molécula gigante com uma fórmula estequiométrica média, SiO_2 . Existem três formas principais de sílica cristalina: quartzo, cristobalita e tridimita (ZHURAVLEV e POTAPOV, 2006; GOMES *et al.*, 2013; SOUSA, 2017).

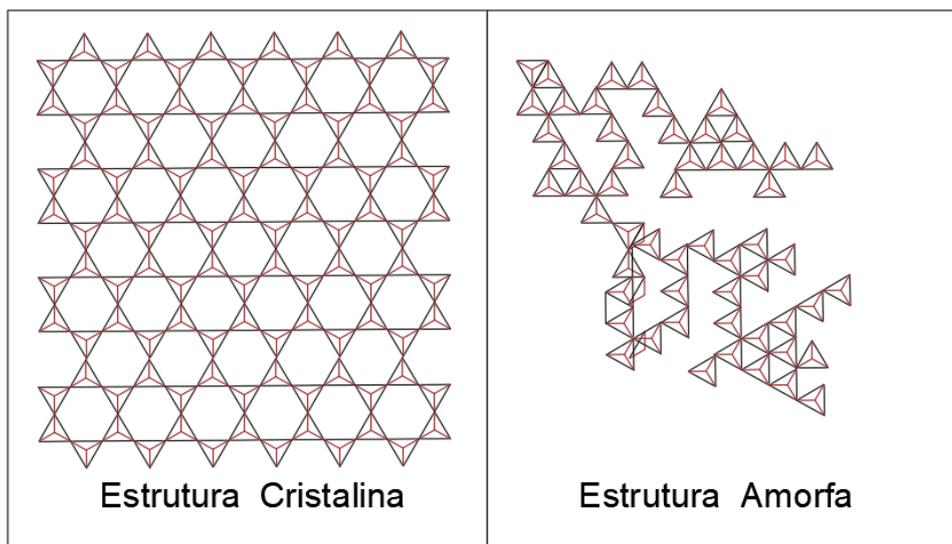


Figura 2: Representação bidimensional da sílica cristalina e amorfa.

Já a estrutura amorfa da sílica (Figura 2) é o resultado da ação de condições naturais ou artificiais sobre o dióxido de silício, formando sólidos genéricos sem ordenação espacial dos átomos. Além disso, as diversas formas de sílica amorfa não exibem o mesmo padrão de difração dos raios X, como acontece com as várias formas de sílica cristalizada (GOBBO, 2009; GOMES *et al.*, 2018). A estrutura amorfa é facilmente determinada por Difração de Raios-X (DRX) pela ausência de picos cristalinos e sua banda característica (banda amorfa).

Segundo Sousa (2017), a superfície das partículas da NS é hidratada e contém átomos de silício ligados a grupos hidroxila (OH). As ligações Si-O são chamadas de grupos silanóis e apresentam um considerável caráter covalente (BERGN e ROBERTS, 2005). Esses grupos são os principais determinantes da química da superfície da sílica atuando como sítios para ligação covalente das espécies desejadas ou para ligação de hidrogênio com moléculas circundantes, incluindo água. O teor de silanol diminui com o aumento da temperatura à medida que os grupos hidroxilas se condensam em pontes de siloxano (Si-O-Si) (BERGNA e ROBERTS, 2005; COLLODETTI *et al.*, 2014; SOUSA, 2017; GOMES *et al.*, 2018;).

A representação dos grupos silanóis e siloxanos também podem ser encontrados na terminologia Q^n , em que “n” designa o número de ligações de siloxanos em que um determinado átomo de silício está participando (NAIR *et al.*, 2008). Os tipos de grupos na superfície e na maior parte das sílicas é exibido na Figura 3.

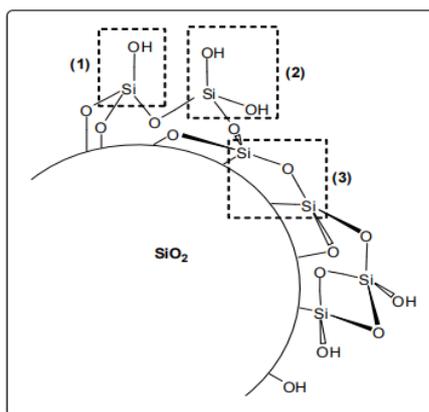


Figura 3: Esquema da estrutura da nanossílica. Em destaque os grupos: silanol vicinal (1), silanol geminal (2) e siloxano (3) (GOMES *et al.*, 2018).

Silanol isolado também conhecidos como silanóis livres ($\equiv\text{Si-OH}$) ou tipo Q^3 ; silanóis geminais, onde dois grupos hidroxila estão ligados a um único átomo de silício ($=\text{Si}(\text{OH})_2$) ou tipo Q^2 ; Silanóis vicinal onde duas hidroxilas simples, ligadas a átomos de silício diferentes estão próximas o suficiente para formar uma ligação de hidrogênio ou tipo Q^3 ; e siloxano quando duas sílicas apresentam ligação por uma ponte com o átomo de oxigênio ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), tipo Q^4 (ZHURAVLEV, 1987; PAQUIEN *et al.*, 2005; ZHURAVLEV e POTAPOV, 2006). Silanóis podem também estar presente dentro da matriz de sílica ou em ultramicroporos ($1 < \text{nm}$) e são então classificados como “internos” (WRIGHT *et al.*, 2017).

2.3 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DA NS

Segundo Sanchez e Sobolev (2010), os nano materiais podem ser produzida por meio de dois principais métodos: método *bottom up* (de baixo para cima) ou pelo método *top down* (de cima para baixo). A Figura 4 ilustra as abordagens Top Down e Bottom Up empregadas na obtenção de nano materiais.

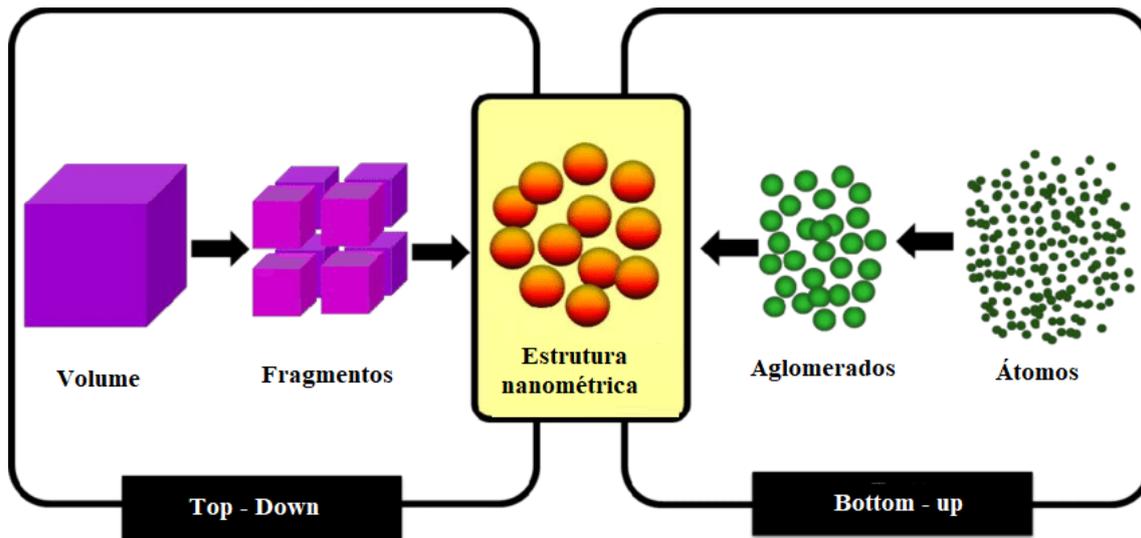


Figura 4:- Abordagens *Top Down* e *Bottom Up* empregadas na obtenção de nano materiais (SOTO *et al.*, 2015)

O método *top down* (de cima para baixo) refere-se à diminuição do material de sua forma volumosa natural macroscópica para dimensões nanométricas por técnicas de litografia. Esse método, no entanto, tem encontrado limitações, sendo pouco utilizado. Esse processo é considerado clássico e pode envolver processos físicos como moagem com bolas ou rolos por via úmida, tratamentos térmicos, litografia, entre outros. Entretanto, esse método pode causar imperfeições na superfície da estrutura, além disso, os custos energéticos são elevados e a contaminação dos materiais pode ser alta. Este método mantém as propriedades originais do material e não há controle em nível atômico (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; SOTO *et al.*, 2015).

Já o método *bottom up* (de baixo para cima) também conhecida por Nanotecnologia Molecular, abordado inicialmente por Richard Feymann refere-se à construção de dispositivos a partir de átomos ou moléculas ligadas individualmente. Nesse caso, as estruturas são vistas como versáteis (“blocos de construção”) para a obtenção de dispositivos nanométricos (LAND; STEPHAN, 2015).

A nanossílica pode ser obtida por processos diversos e, dependendo do processo e das condições de obtenção podem variar as propriedades como tamanho de partícula e

reatividade, refletindo assim na sua eficiência em relação ao meio cimentício (ANDRADE, 2016).

O processo sol-gel é um dos processos do tipo *bottom up* mais utilizados para produção de nanossílica. Este processo envolve a formação de uma suspensão coloidal (sol) e congelamento da mesma para formar uma rede em uma fase líquida contínua (gel) (QUERCIA; BROUWERS, 2010). O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 5a), que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Figura 5b)(ALFAYA e KUBOTA, 2002).

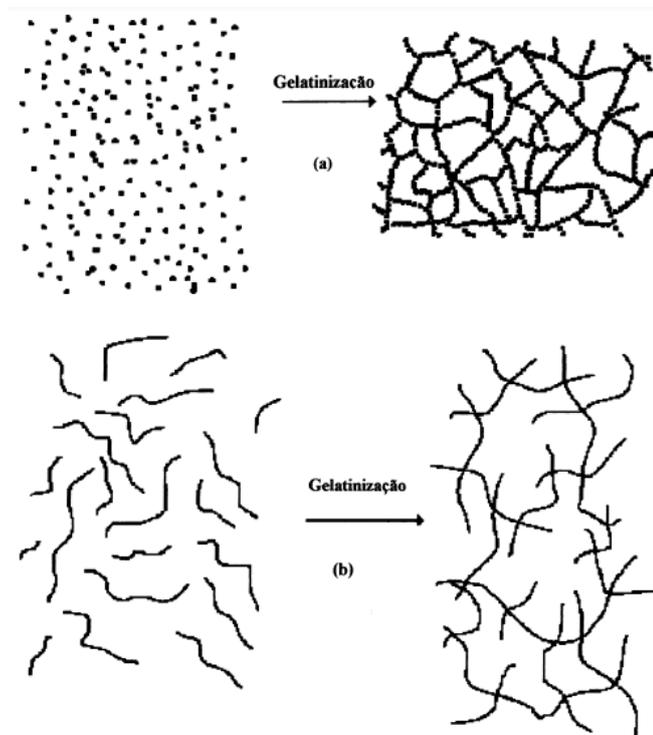


Figura 5: Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico (ALFAYA e KUBOTA, 2002)

No processo sol-gel o teor de SiO₂ presente na microssílica fica, invariavelmente, em patamares próximos a 90%, enquanto que para nanossílica o grau de pureza pode chegar a 99% (KHALIL *et al.*, 2007; ZULKIFLI *et al.*, 2013; CHITHRA *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017).

Outro processo de obtenção da nanossílica é o método da vaporização da sílica (*tipo top-down*), onde a redução do quartzo é feita em um forno elétrico de arco-voltaico, com temperaturas entre 1500 e 2000°C, causando a vaporização da sílica gerando um pó de partículas esféricas com diâmetro médio de 150 nm (ANDRADE, 2016).

Conforme observado nos trabalhos de Andrade (2016), Quercia e Brouwers (2010) e Zulkifli *et al.*(2013) os métodos de produção da nanossílica são variados e exercem influência direta em suas propriedades como NMCS. No item a seguir serão discutidos os principais efeitos encontrados na literatura sobre as propriedades dos compósitos cimentícios contendo NS.

2.4 PROPRIEDADES DA NS COMO NMCS

As nanopartículas de SiO₂ têm sido avaliadas por causa de seus promissores resultados nos materiais cimentícios (BARLUENGA *et al.*, 2015; LI, GUO *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019). De acordo com Singh *et al.* (2013), a atuação da NS nas formulações cimentícias pode ser dividida em três efeitos. O primeiro é a redução dos vazios na microestrutura dos compósitos cimentícios. O segundo é efeito de nucleação proporcionado pela alta reatividade ligada principalmente pelo tamanho manométrico das partículas e o terceiro é a reação pozolânica (VARGHESE; KANTA RAO; PARAMESWARAN, 2019).

Esses efeitos proporcionam as formulações cimentícias com NS, além da melhora das propriedades mecânicas, melhorias na durabilidade (BALAPOUR; RAMEZANIANPOUR; HAJIBANDEH, 2017) e microestrutura (CAI *et al.*, 2017), além de promover alterações na cinética de hidratação dos compósitos cimentícios (WERNER STOBER, 1968; SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; RAHEEM; RAHMAN; PADAVETTAN, 2012; HOU *et al.*, 2013; KONG, DEYU *et al.*, 2013; DURGUN; ATAHAN, 2017; YANG, J; DENG, S. , XU, H.; ZHAO, Y.; NIE, C.; NE, 2021; ABDULWAHAB; KAREEM, 2021; RAHIMZADEH; SALIH, 2022).

A seguir foram abordadas as principais propriedades observadas por diferentes autores da utilização das NS em meio cimentício.

2.4.1 Propriedades no estado fresco

A adição de nanossílica na pasta de cimento e argamassa exige mais água para manter sua trabalhabilidade (LAVERGNE *et al.*, 2019; ABDELZAHER e SHEHATA, 2022). A razão é atribuída a uma diminuição na quantidade disponível de água lubrificante na mistura. Assim, uma quantidade adicional de água é necessária para preencher a fração de vazios remanescente do sistema granular (LI *et al.*, 2017; QUERCIA *et al.*, 2012; RAHIMZADEH e SALIH, 2022; YANG *et al.*, 2021; ABDELZAHER e SHEHATA, 2022).

De acordo com Kong *et al.* (2013), se o teor de água for mantido constante, acredita-se que a adição de nanossílica promova o empacotamento das partículas de cimento, diminua o volume entre elas e aumente a água livre, contribuindo para a fluidez na pasta. No entanto, a alta superfície específica das NS's também causa aglomerados de NS que possuem alta adsorção de água e elevada porosidade em escala nanométrica.

A Figura 6 ilustra as aglomerações de nanossílica. A Figura 6(a), demonstra as nanopartículas preenchendo os espaços intersticiais entre as partículas de cimento. Já a Figura 6(b) mostra a formação de pequenos grumos de nanossílica que prejudicam o preenchimento dos espaços vazios, tendendo a afastar as partículas a sua volta, aumentando os espaços vazios e consumindo um pouco da água livre que contribuiria para a melhoria da fluidez. Figura 6(c) apresenta a formação de grumos maiores, que absorvem mais água livre, comprometendo a fluidez do sistema.

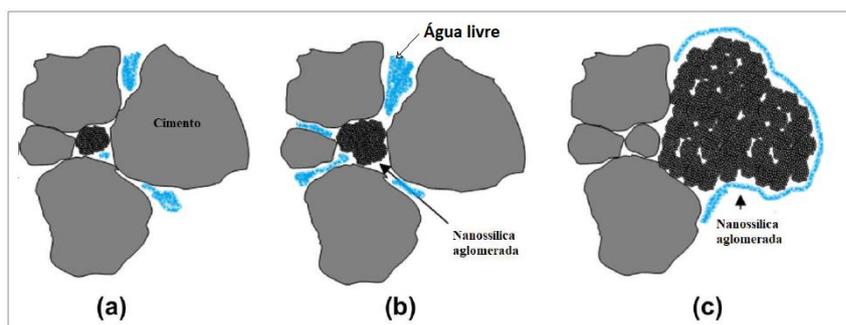


Figura 6: Ilustração do efeito de enchimento dos aglomerados NS: (a) Os aglomerados menores atuam como enchimentos para liberar alguma água livre mas insuficiente para gerar fluidez entre as partículas de cimento; (b) Os aglomerados maiores podem atuar como enchimentos e com tendência a afastar as partículas ao redor deles, resultando em um aumento do espaço vazio e água livre ; (c) Os aglomerados muito grandes absorvem alguma água livre que originalmente contribuiriam para a fluidez da pasta (KONG *et al.*, 2013- adaptado).

Portanto, a influência da adição de nanossílica sobre o comportamento reológico da pasta é principalmente dependente do fato de os aglomerados de NS poderem atuar como preenchedores ou não. Para evitar efeitos adversos sobre a trabalhabilidade, Berra *et al.* (2012) sugeriram adição tardia de água, em vez de adicionar toda a água de mistura de cada vez, mantendo certa quantidade de água e a ser adicionada um pouco mais tarde. Além disso, para evitar a formação das aglomerações maiores é convenientemente utilizado a nanossílica na forma de suspensão coloidal.

Adicionar forma coloidal é considerado mais fácil e mais eficiente do que a forma de pó devido à melhor dispersão das partículas (CHITHRA *et al.*, 2016). No entanto, o mais comum para evitar os efeitos adversos da NS em meio cimentício é a incorporação de um superplastificante (GU *et al.*, 2016; GU; RAN; *et al.*, 2017; REN *et al.*, 2020; FENG *et al.*, 2020).

De acordo com REN *et al.*, 2020 os aditivos super plastificantes a base de policarboxilato quando posicionados em misturas cimentícias com NS proporcionam o afastamento das nanopartículas de sílica e do cimento. Esse efeito proporciona um aumento na fluidez até um

período de uma hora. Após uma hora parte do aditivo PCE sofre adsorção química e com menos aditivo livre nas pastas há um aumento da perda de fluidez.

No geral, o uso dos aditivos superplastificantes em composições cimentícias contendo NS é bem comum. De acordo com GU *et al.* (2017), esses aditivos possuem uma boa interação com a superfície das partículas de cimento formando uma película hidrofóbica em volta da partícula que melhora a fluidez das misturas cimentícias. Esse mesmo efeito ocorre também nas NS (interação da superfície da NS com o superplastificante) no entanto, com menos afinidade devido aos grupos hidroxila presentes na superfície da NS. Por esse motivo formulações com NS acabam necessitando de percentual maior de superplastificante.

Em estudos de concretos autoadensáveis, com 0,75 e 1,5% de nanossílica em substituição à massa de cimento, e relações água/aglomerante 0,35, 0,30 e 0,25. O teor de aditivo dispersante a base de policarboxilato (PCE) variou entre 0,2 e 2,3% da massa de cimento, como pode ser visto na Figura 7, de acordo com os resultados publicados por Khaloo *et al.* (2016). Neste caso, a incorporação das nanopartículas de sílica, resultou no aumento do consumo de aditivo. Para concretos com teores de nanossílica entre 0,5 e 3%, em relação à massa de cimento, e relação água/aglomerante 0,20. Os estudos realizados por Gesoglu *et al.* (2016) também confirmam o aumento no consumo de aditivo em função da quantidade de nanossílica.

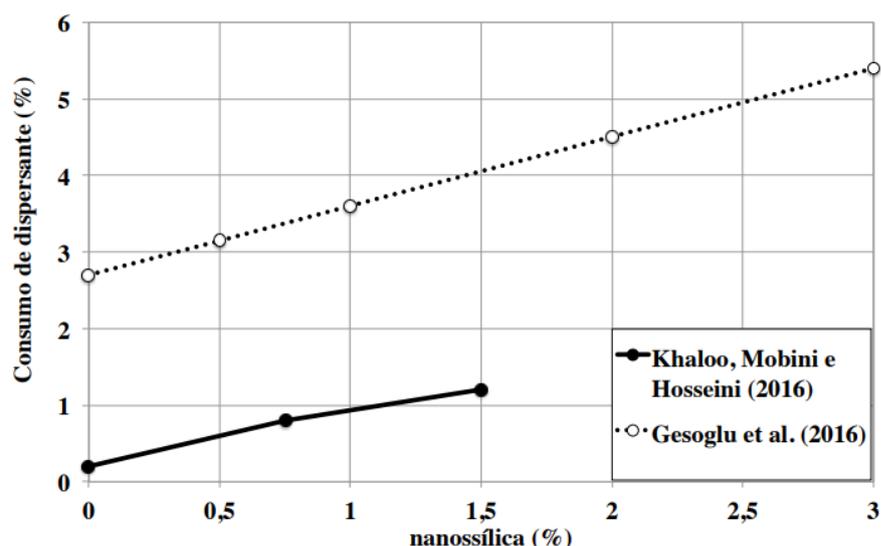


Figura 7: Efeito da nanossílica no consumo de aditivo superplastificante (Khaloo *et al.*, 2016 e Gesoglu *et al.*, 2016)

As propriedades do concreto no estado fresco, como viscosidade e tempo de pega, também se alteram com nanossílica, causando aumento na primeira e redução na segunda (RECHES, 2018). Essas alterações podem favorecer a redução na quantidade de água de amassamento, também favorecendo a obtenção de uma boa trabalhabilidade e de um concreto mais compacto.

2.4.2 Cinética de hidratação dos compósitos cimentícios contendo NS

O calor de hidratação é definido como a quantidade de calor liberado durante o tempo e inicia com o contato do material cimentício com a água e termina com fim das reações de hidratação (RASHAD, 2014). Neste processo, o compósito cimentício contendo nanossílica é caracterizada por apresentar uma hidratação acelerada e uma formação mais rápida de hidróxido de cálcio no período inicial, que pode variar de acordo com o percentual de substituição da NS e com o tipo de NS (ISFAHANI *et al.*, 2016; LAVERGNE *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2020; LIU, XIN *et al.*, 2020; ABDELZAHER; SHEHATA, 2022).

A taxa de hidratação depende da área de superfície das partículas de nanossílica adicionadas. Partículas de nanossílica atuam como locais de nucleação para acelerar a hidratação. Devido à alta área de superfície e, portanto, alta taxa de reação, o calor de hidratação também é maior (LAVERGNE *et al.*, 2019). Quando a nanossílica é adicionada à hidratação do C_3S , o modelo descreve uma reação pozolânica precoce na superfície da sílica que forma pontos de nucleação para formação de C-S-H (LAND, G.; STEPHAN, 2012). A Figura 8 ilustra a hidratação de grãos de cimento puro (a) comparada com a hidratação de cimento com partículas de NS (b). Nessa figura também fica claro que a NS leva a formação acelerada do C-S-H que ocasiona a formação de uma crosta na superfície do grão de cimento. Essa crosta promove um isolamento da parte interna no grão e prejudica a reação de hidratação completa do grão de cimento.

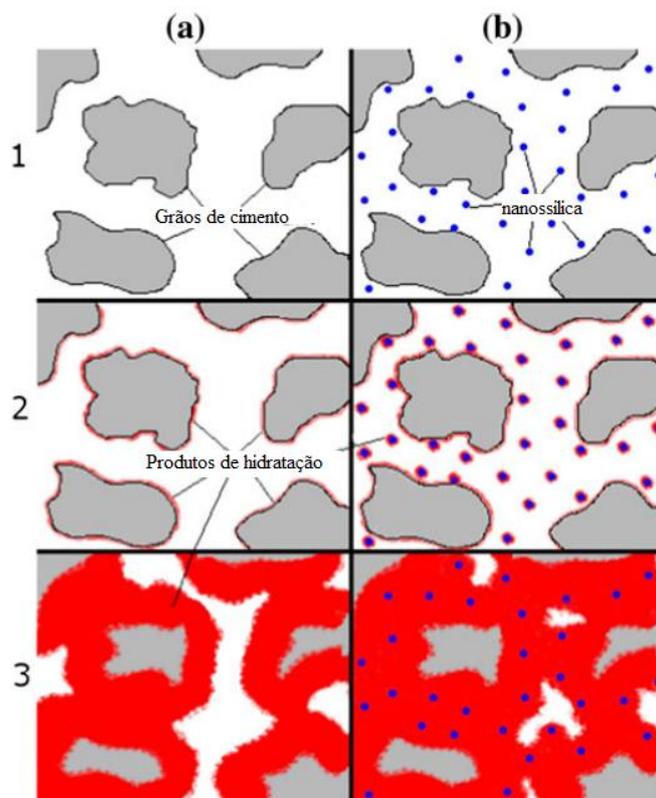


Figura 8: Processo de hidratação de cimento puro (a) e com adição de nanossílica (b)
(LAND; STEPHAN, 2012 - adaptado)

Hou *et al.* (2013) estudaram o calor da hidratação, até 20 horas, de pastas modificadas com 0%, 0,5%, 1% e 5% de NS coloidal. Os resultados indicaram que a adição de NS aumentou a temperatura do pico de hidratação e a taxa de reação. O calor da hidratação aumentou à medida que o conteúdo de NS aumentou (Figura 9). Esse mesmo comportamento foi observado quanto ao comportamento de aceleração das reações de hidratação, ou seja um maior teor de NS proporciona reação mais aceleradas.

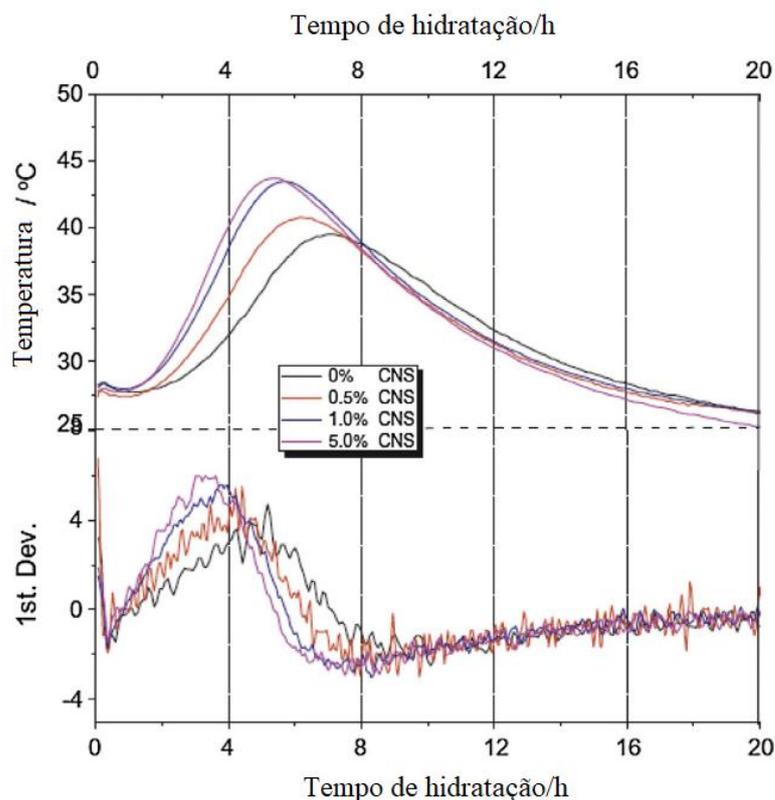


Figura 9: Efeitos da NS na hidratação do cimento Portland (HOU et al., 2013 - adaptada)

Rupasinghe et al. (2017) estudaram o modelo de hidratação para pastas de cimento Portland com incorporação de nanossílica. O modelo de hidratação proposto foi formulado com base no processo de crescimento de nucleação ao longo do tempo. O estudo apontou que o teor em peso de substituição de 8% de cimento por nanossílica levava a uma matriz de alta densidade promovendo um ganho de resistência. Além disso, foi observado que houve aumento no consumo de hidróxido de cálcio (CH) e hidratação aceleradas nas amostras contendo nanossílica. Aos 7 dias a modelagem da cinética de hidratação elaborada pelos autores apontou que 25,6% da fase cimentícia ainda não havia hidratado, 18,9% estava na fase poro capilar, 53,6% fase hidratada e 1,9% composta de fase de nanossílica não reagida (Figura 10). Nestes resultados, a fase cimentícia não hidratada pode ter sido oriunda de impedimentos de reação devido a crosta de C-S-H formado.

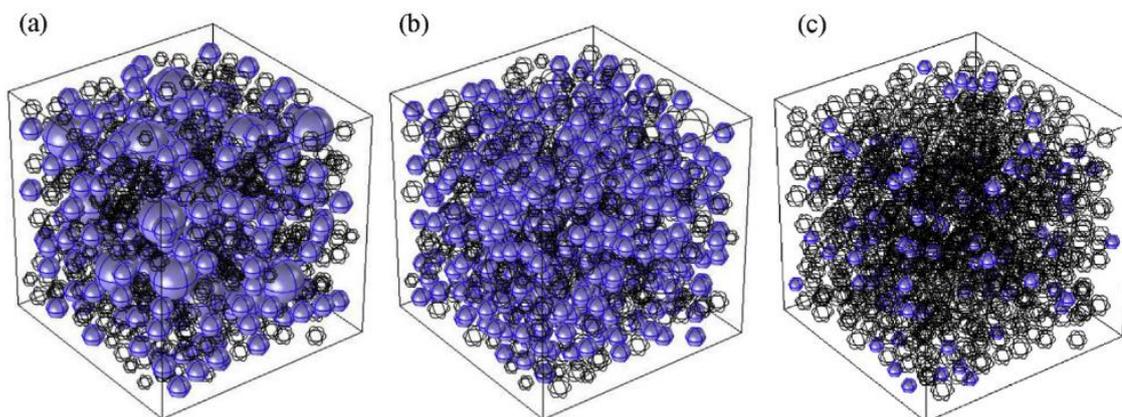


Figura 10: Modelagem para substituição de 8% de cimento por nanossílica aos 7 dias de idade, destacando as diferentes fases de inclusão: (a) Fase de cimento não hidratada (25,6%); (b) Fase de poro capilar (18,9%); (c) Fase nanossílica não reagida (1,9%), dispersa na matriz da fase hidratada (53,6%)(RUPASINGHE *et al.*, 2017).

Senff *et al.* (2012) estudaram o calor de hidratação, por até 22 horas, de pastas modificadas com NS. A incorporação de NS foi de 0%, 0,65% e 1,3%, em peso. Foi utilizada a relação água/aglomerante fixa. Os resultados mostraram mudanças visíveis na extensão do período de dormência e na intensidade do pico exotérmico principal devido à quantidade relativa de NS. Durante esse período, a temperatura aumentou rapidamente devido à rápida cristalização de CH e formação de gel C-S-H a partir da fase de silicato tricálcico (C_3S). NS tendeu a acelerar o processo de hidratação e mostrou o principal pico exotérmico entre 4 e 7 h de cura, enquanto a mistura controle exibiu o baixo valor de pico, confirmando uma menor atividade química.

Najigivi *et al.* (2013) aponta que o consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica é tão acelerado e intenso que o CH oriunda da hidratação dos silicatos (C_2S e C_3S) não é suficiente para promover as reações pozolânicas que a nanossílica é capaz. Com isso os autores sugerem que a cura seja feita com solução de cal saturada.

A Figura 11 apresenta a diferença na evolução do calor de hidratação em pasta de cimento Portland comum e pasta de cimento adicionada nanossílica usando calorimetria quasi-

diabática (SEFFF, LUCIANO *et al.*, 2010). Observa-se que o pico máximo de calor além de ter aumentado foi antecipado por cerca de 10 horas.

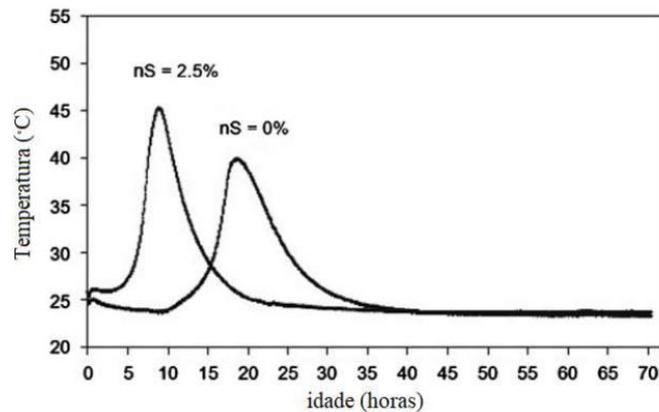


Figura 11: Influência da nanossílica no calor de hidratação em pastas de cimento Portland (SEFFF, LUCIANO *et al.*, 2010).

Kontoleontos *et al.* (2012), de forma semelhante a SEFFF *et al.*, (2012), também mostrou que a aceleração da hidratação ocasionada pelos pontos de nucleação levou a aceleração da formação de hidróxido de cálcio que devido alta pozolanicidade da nanossílica também foi consumido rapidamente deixando a microestrutura densa e compacta com menor quantidade de cristais de hidróxido de cálcio (KONTOLEONTOS *et al.*, 2012)

Singh *et al.* (2016) estudaram a hidratação da alita (C_3S) pura e com incorporação de NS pela variação ao longo do tempo da relação Ca/Si do C-S-H e da concentração de Ca^{2+} (Figura 12). Os resultados desses estudos revelam que a concentração de íons Ca^{2+} aumenta rapidamente durante o período de aceleração (8 a 10 h) na amostra de alita pura. No final deste período, a concentração de Ca^{2+} diminui devido à cristalização de CH na solução porosa de Alita pura. Na presença de NS, é observada uma diminuição na concentração de Ca^{2+} em torno de 4-6 h de hidratação, mostrando a aceleração na taxa de hidratação devido ao efeito de nucleação das nanopartículas. Na presença de NS, a concentração de Ca^{2+} é diminuída, devido ao consumo regular de Ca^{2+} pela reação pozolânica, levando à aceleração do crescimento de produtos hidratados (C-S-H).

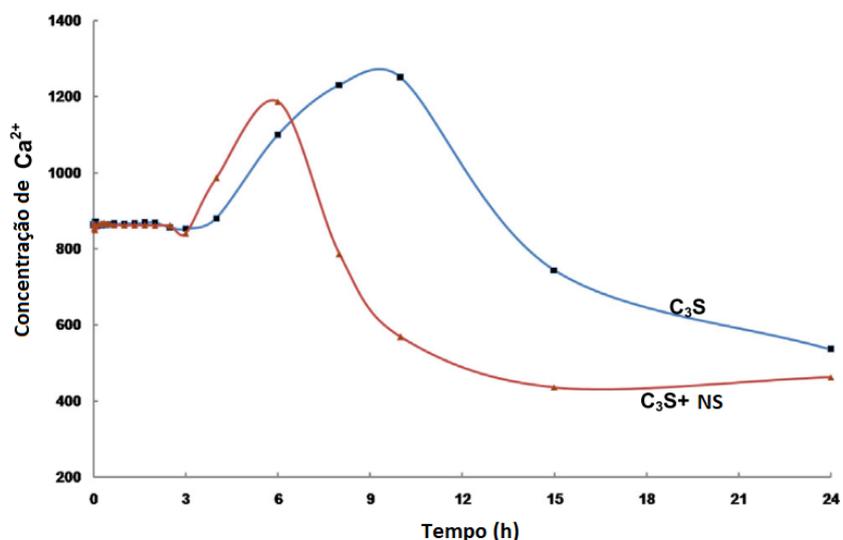


Figura 12: A concentração de Ca^{2+} em nanopartículas puras e incorporadas C_3S em diferentes intervalos de tempo (SINGH et al., 2016 - adaptado).

2.4.3 Propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios contendo NS

Em termos de suas propriedades mecânicas, os compósitos cimentícios contendo NS apresentam efeitos positivos significativos relatados. Estes efeitos são ligados em dois níveis de trabalho da NS nos compósitos cimentícios: o primeiro nível corresponde ao efeito químico desencadeado pela reação pozolânica da sílica com hidróxido de cálcio. O segundo nível é o efeito físico relativo ao tamanho da NS que é cerca de 100 vezes menor que o cimento. Neste sentido estes níveis de trabalho podem: (i) preencher os vazios remanescentes na pasta de cimento jovem e parcialmente hidratada, (ii) aumentar sua densidade final, e (iii) reduzir sua porosidade e permeabilidade (QUERCIA et al., 2012; CHITHRA et al., 2016; FLORES *et al.*, 2017; BALAPOUR et al., 2018; DU, SEN *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019; FRAGA et al., 2021; ABDELZAHER e SHEHATA, 2022). Esses efeitos proporcionam condições especiais nas propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios contendo NS, principalmente nas propriedades de resistência a compressão, tração e flexão (RAHIMZADEH; SALIH, 2022).

Embora se tenha um consenso de que a nanossílica melhora o ganho de resistência à compressão em função do tempo, principalmente nas primeiras idades (RECHES, 2018; RUPASINGHE *et al.*, 2017; VARGHESE; KANTA RAO; PARAMESWARAN, 2019), o

teor ideal de NS (ou teor ótimo) ainda não está definido. A maior parte desta indefinição é causada pelo grande variedade de NS das pesquisas (com tamanho e área de superfície específicas variados)(RASHAD, 2014; RECHES, 2018; ZHANG, QING *et al.*, 2017; AATTACHE, 2022). Além da variedade de NS, há a variedade de parâmetros de ensaios.

Li *et al.* (2006), relataram que a substituição de 1% de NS poderia aumentar a resistência à compressão do pavimento de concreto mais do que substituições de 3% ou 5% de NS. Segundo esses autores o uso de porcentagens maiores de NS levou à maiores aglomerações de nanopartículas e com conseqüente desempenho inferior. De acordo com XU *et al.*, (2021) teores maiores de NS podem provocar efeito que prejudiquem a trabalhabilidade do material, sendo assim necessário a utilização de maiores teores de superplastificantes.

Sadrmomtazi *et al.* (2009) relataram que o nível ótimo de reposição de NS está entre 5% e 7%. O motivo pode ser atribuído ao fato de terem utilizado NS com diâmetro médio de 50 nm. O maior tamanho médio das nanopartículas leva a menos aglomeração; portanto, uma porcentagem maior de NS pode ser benéfica no aprimoramento da resistência à compressão.

Um grupo de pesquisadores (NAJIGIVI *et al.*, 2013) observaram que, dependendo da cura em solução de água ou cal, a reposição ideal de NS para o incremento da resistência à compressão pode variar ligeiramente. Se o concreto for curado em água, o limiar para a substituição da NS seria de 1% e se for curado em solução de cal, o nível ideal de substituição seria de 2% (ver Figura 13). Eles atribuíram esse fenômeno à presença de mais Ca(OH)_2 em uma solução de cal, que pode reagir com partículas de NS e produzir o gel C-S-H para desenvolvimento adicional da resistência à compressão.

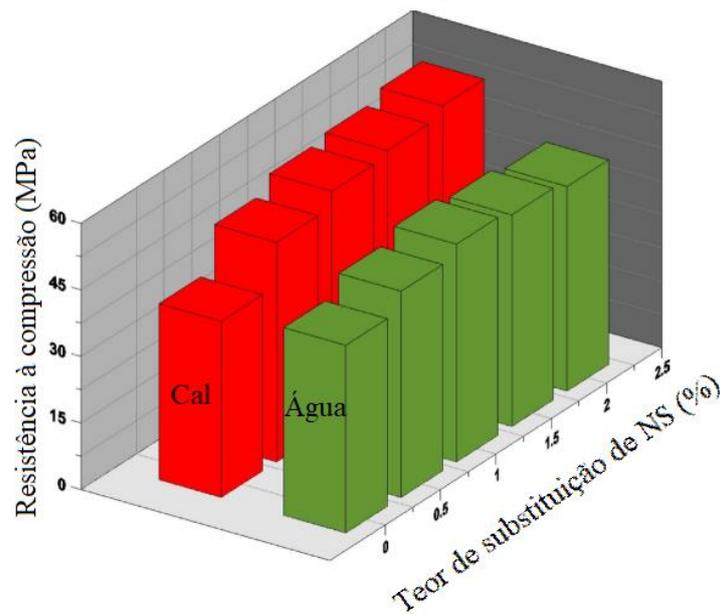


Figura 13: Resistência à compressão de concreto contendo NS com variação do tipo de cura (solução saturada de cal ou água) (NAJIGIVI *et al.*, 2013)

Outra razão para o incremento da resistência à compressão mencionada pelos pesquisadores é a melhoria da zona de transição (ZT). De fato, a adição de NS melhora a resistência da ZT, diminuindo o tamanho dos poros. Além disso, partículas de NS que não reagiram causam um efeito de preenchimento o que pode tornar a microestrutura mais densa e homogênea. Na Figura 14 temos a imagem da ZT de uma amostra de concreto em que pode observar a diferença morfológica.

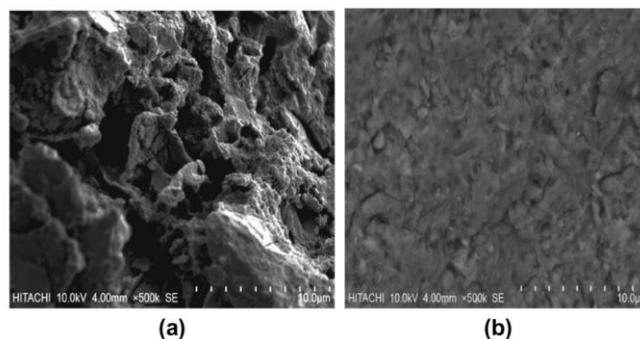


Figura 14: Observação da ZT por meio de imagens de MEV de amostras de concreto sem adição de nanossílica (a) e com adição de 1% de nanossílica (b) (NAJIGIVI *et al.*, 2013).

Abdezaher e Shehata (2022) estudaram a incorporação de NS em pastas de cimento Portland branco. Eles utilizaram teores de substituição de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%. A substituição de 5% em peso de NS melhorou a resistência mecânica à compressão e as características físico-químicas das pastas de cimento branco, especialmente a resistência mecânica à compressão, teor de cal livre e densidade aparente. Já para os teores de substituições maiores que 5% houve uma redução no ganho de resistência em idades iniciais, principalmente quando comparados a amostras com 5% de NS. Apesar destes resultados o desvio padrão apresentado pelos autores na resistência à compressão indicam que os valores de resistência à compressão das amostras ensaiadas tiveram uma dispersão significativa.

Varhese *et al.* (2019) analisaram o desenvolvimento da resistência à compressão das misturas de concreto contendo 1,5% de NS e 7,5% de microssílica (MS), conforme é apresentado na Figura 15, a partir do qual foi observado que a taxa de ganho de resistência à compressão da amostra contendo NS foi maior nas primeiras idades em comparação com o concreto de referência e ao concreto contendo microssílica (7,5% de MS). A resistência à compressão da amostra com NS às 24 horas era 33,25% da resistência à compressão característica selecionada, F_{ck} (isto é, 40 MPa), enquanto excedia a mesma em 13,5% aos 7 dias. Por outro lado, eles observaram que ao final de 90 dias, a amostra contendo MS superou a resistência a compressão da amostra com NS. Esse resultado pode indicar que o ganho acelerado de resistência inicial promovido pela NS pode não ser favorável para desenvolvimento de resistência em idades avançadas. Esse comportamento pode interferir no desenvolvimento total da resistência do compósito cimentício.

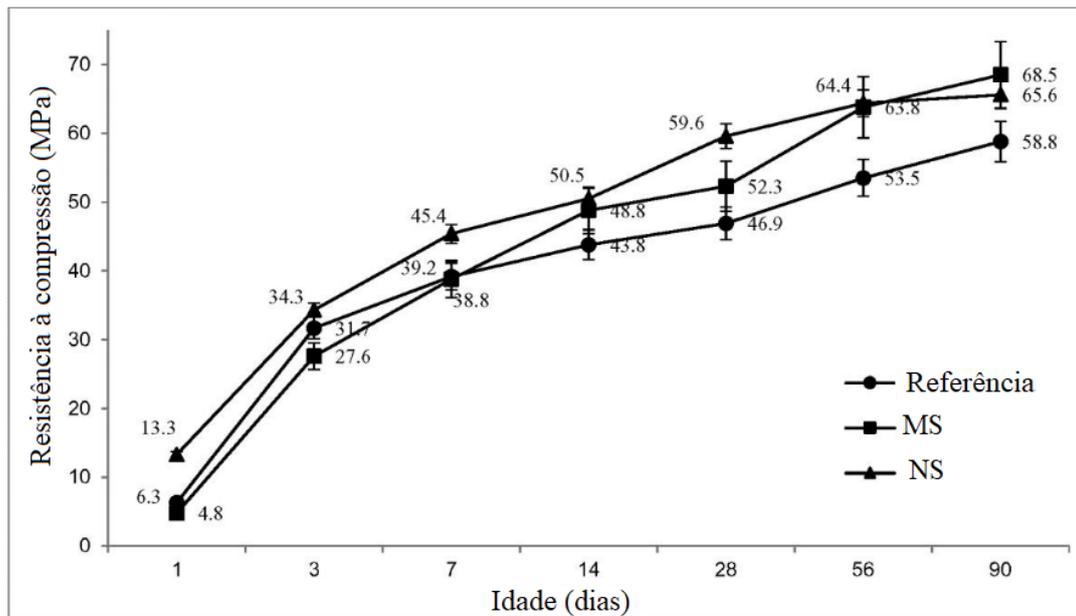


Figura 15: Variação da resistência à compressão de concreto com NS e MS em função da idade (VARGHESE et al., 2019)

Esse efeito da perda de resistência a longo prazo relatado por Varguese et al., (2019) é explicado por Manzano (2016). Segundo ele, o ganho de resistência em idades precoce da amostra com NS pode levar surgimento da retração autógena e provocar fissuras que podem comprometer a resistência a compressão em idades avançada. Outra teoria para esta diminuição do ganho de resistência com aumento da idade pode estar ligada a formação de C-S-H de alta densidade ao redor da superfície do grão de cimento nas idades iniciais impedindo a hidratação completa em idades avançadas (LIU, XIN *et al.*, 2020).

Quanto a resistência a tração, é de conhecimento que a ruptura é influenciada pela compactação da zona de transição (ZT), logo, quanto forte a ZT maior é a resistência à tração de ruptura (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Varghese *et al.* (2019) analisaram o desenvolvimento da resistência à tração das misturas de concreto contendo 0,6% de NS, 0,75% de MS e um concreto referência sem nenhuma adição, conforme é apresentado na Figura 16. Uma observação visual da amostra testada mostrou que a falha no concreto de referência sem nenhuma adição ocorreu por meio da ZT. Por outro lado, houve poucas falhas próximas aos agregados (ZT) nos concretos contendo NS e MS.

Isso indica uma ZT relativamente fraca para o concreto de referência, enquanto um ZT mais forte para os demais. Segundo Varguese *et al.* (2019) isso pode ser explicado devido ao fortalecimento da ZT através da ação pozolânica e de nucleação da NS e MS. Observou-se, também, que a resistência à tração do concreto com NS foi maior que a do concreto com MS até 28 dias, mas além de 28 dias a amostra com MS exibiu resistência à tração um pouco maior que a das outras duas misturas.

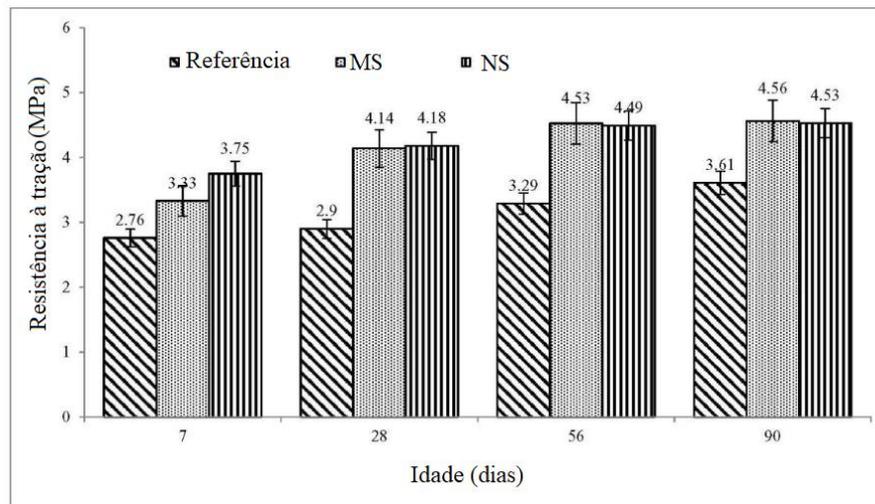


Figura 16: Variação da resistência à tração do concreto com NS e microsilica (MS) em função da idade (VARGHESE *et al.*, 2019)

Ganesh *et al.* (2016) mediram a resistência à tração de concreto de alta resistência composta por NS com níveis de reposição de 1% e 2% em idade de 3, 7, 28 e 56 dias. Sua investigação revelou que a resistência à tração melhorou até 17% e 24% em comparação com a mistura de controle (0%NS) pela adição de 1% e 2% de NS, respectivamente (Figura 17). Eles também observaram que essa melhora ocorreu principalmente em um período de 28 dias e, em períodos mais longos, como 56 dias, nenhuma melhora significativa foi observada. Eles atribuíram esse comportamento à NS pouco dispersa através da matriz de concreto e também à falta de produção de CH em idades mais longas.

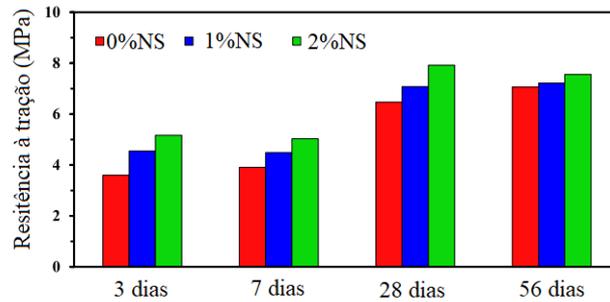


Figura 17: Variação da resistência a tração em função do conteúdo de NS e em diferentes idades (GANESH *et al.*, 2016)

A resistência à flexão também é influenciada pela compactação da ZT. A Figura 18 apresenta a resistência à flexão observada de três misturas de concreto (VARGHESE *et al.*, 2019). Como pode ser observado, a resistência à flexão da amostra com NS excedeu a da amostra com MS e ao concreto de referência sem adição em todas as idades, indicando o fortalecimento da ZT do concreto com NS.

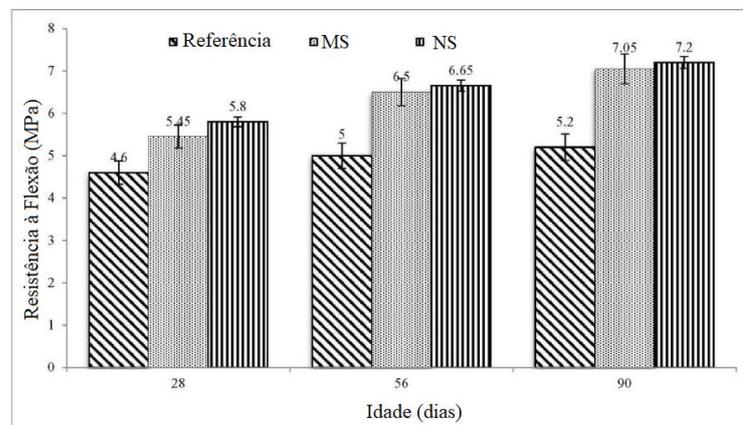


Figura 18: Variação da resistência à flexão do concreto com NS e MS em função da idade (VARGHESE *et al.*, 2019)

2.4.4 Durabilidade

Segundo Balapour *et al.* (2017), a incorporação de NS leva à redução da penetração de íons cloreto, refina a estrutura dos poros do concreto e mais importante levar à redução da porosidade na zona de transição. A redução da porosidade diminui a permeabilidade do

concreto e ajuda a controlar os processos de lixiviação que atacam a matriz (LIM *et al.*, 2018). O efeito da durabilidade dos compósitos cimentícios estão conectados aos mecanismos de transportes: permeabilidade, absorção por sucção capilar, difusão e migração iônica.

De acordo com Souza (2021), a permeabilidade é um mecanismo de transporte comumente observado em compósitos cimentícios. Nesse processo acontece basicamente o transporte com facilidade de um fluido por um meio poroso, por meio da ação de diferença de pressão.

É amplamente aceito que os efeitos pozolânicos e de enchimento da NS podem melhorar as propriedades da microestrutura do concreto, reduzindo a porosidade e melhorando a estrutura do poro. No entanto, se as nanopartículas não forem adequadamente dispersas, isso pode resultar na formação de vazios e zonas fracas (REN, JINGGE; LAI; GAO, 2018).

Du *et al.* (2015) pesquisaram sobre concretos com relação água/ligante fixa de 0,42 sem adição mineral e com adição de nanossílica (1 e 2%) e com adição combinada de escória de alto forno e nanossílica. Eles constataram que os concretos com nanossílica e escória de alto forno apresentaram maior resistência à penetração de cloretos que os concretos de referência e obtiveram uma redução de 23% na penetrabilidade de cloretos. Os autores também avaliaram a difusão de cloretos e observaram comportamento semelhante à penetrabilidade de cloretos. Os concretos ternários com cimento, escória de alto forno e 2% de nanossílica apresentaram redução de quase 80% em relação aos concretos sem nenhum tipo de adição.

Said *et al.* (2012) investigaram o efeito do NS coloidal na estrutura do poro de concreto. Utilizaram dosagens de 0%, 3% e 6% em massa total de cimento. A relação a/c de 0,40 foi mantida constante para todas as misturas. Seus resultados mostraram que a adição de 6% de NS coloidal poderia ajudar na redução dos poros críticos em até 40%, bem como aumentar a porcentagem de microporos em 4%. Isso foi atribuído principalmente aos efeitos pozolânicos e de preenchimento das partículas de NS.

Du *et al.* (2014) argumenta que uma pequena dosagem de 0,9% NS na forma de suspensão não pode alterar a porosidade total no concreto, mas pode melhorar a estrutura de poro do concreto. Eles observaram que a porosidade total da amostra de referência e da amostra contendo 0,9% de NS era quase idêntica em cerca de 13,5%. No entanto, eles notaram que a

estrutura de poros de concreto melhorou reduzindo grandes poros capilares (maior que 50 nm) em cerca de 15% e aumentando os poros capilares médios (10-50 nm) em cerca de 32% em comparação com a amostra de referência. A Figura 19 ilustra os resultados de Du *et al.* (2014).

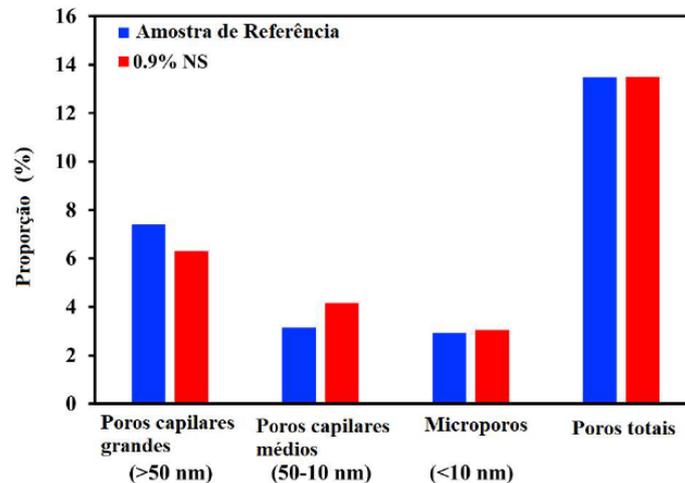


Figura 19: Distribuição dos poros e porosidade total do concreto com nanossílica (DU et al., 2014).

Madani et al. (2014) estudaram os efeitos de vários tipos de nanossílica tendo como referência concretos sem adição mineral e concretos com diferentes teores de sílica ativa, na penetrabilidade e difusão de cloretos. Observou-se que os concretos com adição de nanossílica apresentam desempenho superior aos concretos sem adição mineral e os com sílica ativa nas primeiras idades. Nas idades mais avançadas, os concretos com sílica ativa são os que apresentam melhor desempenho, isso pode ser explicado pela reação pozolânica da sílica ativa que ocorre de forma gradativa com o passar do tempo.

2.4.5 Desafios da NS como NMCS

A síntese de nanopartículas de sílica é um campo de enorme interesse científico, devido às suas abundantes e variadas aplicações. Em geral, os nano materiais exibem propriedades físicas únicas e úteis industrialmente; no entanto, na maioria dos casos, o desafio ainda é adaptar a superfície para a aplicação necessária.

Conforme observamos nos itens anteriores deste capítulo, a NS, apesar do grande potencial em melhorar as propriedades dos compósitos cimentícios, ainda apresenta imperfeições que podem ser melhoradas. Entre elas destacam-se:

- As nanopartículas tem tendência de aglomeração forte entre si. A fim de obter um melhor desempenho do compósito, as nanopartículas precisam estar dispersas na matriz, assim é necessário antecipadamente um procedimento de dispersão. Os métodos mais utilizados para dispersão de nanopartículas são as técnicas de processamento: mistura direta, mistura ultrassonificada e mistura por cisalhamento (moinho de três rolos) (CAI *et al.*, 2017; GU *et al.*, 2018; GU; WEI; *et al.*, 2017; KONG *et al.*, 2013; RECHES, 2018; VARGHESE *et al.*, 2019). Wang *et al.* (2006) reportaram também outros métodos de dispersão como: centrifugação, sedimentação, filtração, entre outros existentes.
- Retração autógena em compósitos cimentícios com nanossílica é outro desafio bastante estudado no meio científico. A deformação autógena é maior no CAD com nanossílica devido ao desenvolvimento rápido de uma rede porosa e fina, dentro da pasta de cimento, que gera tensão capilar mais elevada. Como as estruturas têm uma ou mais forma de restrição, o risco de fissuração no CAD é maior, sobretudo nas idades iniciais, podendo comprometer sua resistência, durabilidade e estética. (AGOSTINHO *et al.*, 2021; KONG *et al.*, 2013; MANZANO, 2016);
- Compatibilidade da superfície da NS com superplastificante e afins (GU *et al.*, 2018; GU *et al.*, 2017);

Para responder a esses desafios alguns pesquisadores (COLLODETTI *et al.*, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015; PEREZ *et al.*, 2015; GU *et al.*, 2016, 2018; GU; WEI; *et al.*, 2017; AZEVEDO *et al.*, 2018 HUANG *et al.*, 2017;) passaram a promover modificações na superfície da NS (ou funcionalização da NS) de forma a criar adaptações de acordo com a necessidade. Essas modificações no geral, foram inseridas por processos de funcionalização da NS. A Nanossílica funcionalizada (NSF) surge com o intuito de mitigar os desafios listados neste tópico e promover o aprimoramento dos compósitos cimentícios utilizados a nanotecnologia.

2.5 AS NANOSSÍLICAS FUNCIONALIZADAS

Segundo Collodetti (2013), a NS apresenta várias opções de aplicação (não só para meios cimentícios), e em muitas delas há a necessidade em alterar sua superfície, por propósitos diferentes. Uma das formas de alterar a superfície da NS é pela funcionalização. Esse processo baseia-se na inclusão de novas funções químicas, e consiste em uma reação química que, no caso da nanossílica, substitui os grupos silanóis da sua superfície por outra função de interesse maior, através de ligação covalente entre as partes. É obtido assim um novo híbrido com interface orgânico/inorgânico, que pode apresentar características inusitadas frente às apresentadas pelos materiais que o compõe, isoladamente.

Vale destacar também que a literatura costuma adotar a simbologia “@” para se referir a amostras funcionalizada, exemplos: Nanossílica (NS) funcionalizada com redutor de retração (SRA) - NS@SRA; Nanossílica (NS) funcionalizada com aditivo superplastificante policarboxilato (PCE) - NS@PCE; NS funcionalizada com grafeno - NS@GO e assim por diante (GU *et al.*, 2020; GU; WEI; *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2020; LIU, XIN *et al.*, 2020).

Na reação de funcionalização, as hidroxilas (OH) da superfície da nanossílica atuam como sítios ativos ou pontos de ancoragem (COLLODETTI *et al.*, 2014; GU *et al.*, 2016; GU *et al.*, 2017; GU *et al.*, 2018; FENG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2018). A molécula a ser ligada deve possuir estrutura básica R-Si-X. Os siloxanos, como os aminosilanos, têm sido os mais empregados como agentes modificadores da superfície da sílica, geralmente usados em forma de organoalcoxissilanos ou organoclorossilanos, para fazerem ligações covalentes com a sílica (COLLODETTI, 2013; MANSUR; MANSUR, 2011).

A Figura 20 ilustra bem esse processo, os grupos hidroxilas na superfície da nanossílica reagem com o reagente e libera água no processo. Mas para que isso ocorra é primordial que o reagente utilizado possua uma estrutura R-Si-X (siloxano).

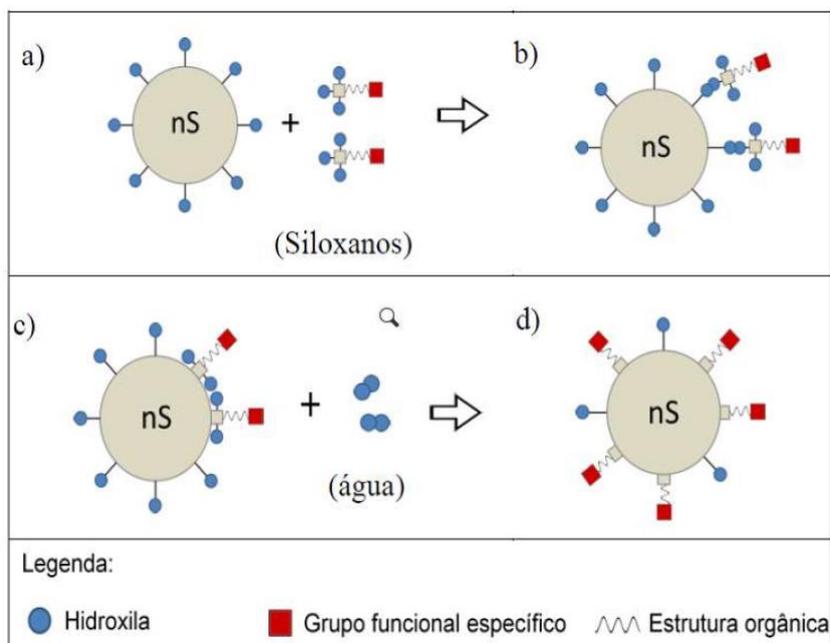


Figura 20: Esquema de funcionalização da NS com siloxano. (a) uma NS e duas moléculas idênticas de siloxanos após contato com água; (b) interação dos reagentes através das hidroxilas; (c) ligação dos siloxanos na NS por condensação – uma molécula de água é liberada em cada ligação; (d) NS funcionalizada (COLLODETTI et al., 2014)

Um dos parâmetros que pode aqui ser levado em conta para funcionalização é o teor do agente funcionalizador. Segundo Collodetti (2013) e Bergna (2006) há um número máximo de OH disponíveis na superfície da nanossílica para enxerto de grupos funcionais. Ou seja, há um valor de concentração de agente funcionalizador que promove a saturação da superfície da nanossílica. Quando a concentração de OH na superfície da NS começa a diminuir há uma tendência de formação de multicamadas de funcionalização, ou seja, a ligação do radical funcionalizado se ligando a outro radical, criando longas cadeias poliméricas.

Um dos agentes funcionalizadores mais utilizados em processos de funcionalização é o aminosilano ou grupo amina. Os grupos amina são polímeros que apresentam boa ligação com a superfície da NS e são utilizados em vários processos de funcionalização isoladamente e em processos de funcionalização com outros componentes (VASCONCELLOS, 2021; GU et al., 2017).

A seguir foram abordados os principais métodos para funcionalização das NS com grupos amina e outros grupos funcionais.

2.5.1 Métodos de funcionalização da NS

O método de funcionalização refere-se ao procedimento químico que é realizado para o enxerto dos grupos orgânicos na superfície da nanossílica. Na literatura estudada foram encontrados três métodos que abordam uso de diferentes nanossílicas funcionalizadas em materiais cimentícios: Método de Stöber e suas variações; método “*grafting to*” e método de aquecimento por micro-ondas.

2.5.1.1 Método de Stöber

Stöber *et al.* (1968) relataram um método eficiente de preparação de partículas de sílica esféricas monodispersas com tamanhos cobrindo quase toda a faixa coloidal, por hidrólise de tetraetilortossilicato (TEOS), em meio etanoico na presença de amônia. Eles realizaram um estudo sistemático dos parâmetros de reação e após algumas mudanças importantes nas condições experimentais, eles obtiveram suspensões de esferas de sílica quase monodispersas. Após esse trabalho pioneiro, partículas de sílica funcionalizadas pelo método de Stöber têm sido utilizadas como modelo de coloides em muitas investigações experimentais (COLLODETTI *et al.*, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015).

De maneira geral, as nanossílicas funcionalizadas são obtidas por meio de modificações do método de Stöber (WERNER STÖBER, 1968), usando o reagente tetraetoxissilano (TEOS). Em alguns casos, a nanossílica é inicialmente sintetizada e, posteriormente, é adicionado o reagente de funcionalização. Em outros casos, a síntese e funcionalização da nanossílica é realizada em um único processo (COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; GU; WEI; *et al.*, 2017; HUANG; WANG, 2017; MONASTERIO *et al.*, 2015).

Os principais parâmetros de reação para funcionalização de nanossílicas pelo método de Stöber são: tipo e teor do reagente de funcionalização, o tipo, a quantidade de solvente (em geral, etanol), tempo e temperatura de reação, modo de agitação e tipo de catalisador (ácido, básico ou organometálico). Na literatura científica, esses parâmetros são bastante variados e são escolhidos conforme o resultado e aplicação desejados.

2.5.1.2 Método “*grafting to*”

O método “*grafting to*” é uma derivação do método de Stöber utilizados para materiais a base de sílica, como a nanossílica. Existem muitos grupos Si-OH na superfície da NS em

condições normais, que são ativos o suficiente para serem substituídos por muitos grupos funcionais em solução aquosa. Como ilustrado na Figura 21, o superplastificante à base de éter de policarboxilato (PCE) sinalizado pode sofrer uma reação de condensação com NS sob a condição alcalina, o que permite que o PCE seja quimicamente imobilizado (enxertado) na superfície da NS (GU *et al.*, 2016, 2018).

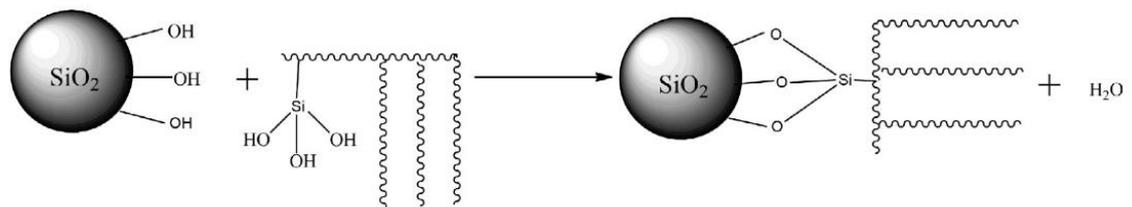


Figura 21: Representação esquemática da síntese ideal da nanossílica funcionalizada com aditivo PCE pelo método “grafting to”(GU *et al.*, 2016)

2.5.1.3 Aquecimento por micro-ondas

O método por irradiação de micro-ondas é comumente utilizado por alguns autores quando se fala em processos de funcionalização por método ecológico (QU *et al.*, 2006; HUANG *et al.*, 2017; KSHIRSAGAR *et al.*, 2017). Esse método oferece muitos benefícios, quando se trata de materiais poliméricos, sobre os métodos sintéticos convencionais, como rápida reação, maior rendimento, aquecimento diretamente seletivo, instantâneo e controlável, economia de energia, baixo custo, menor poluição ambiental, operação segura, melhor confiabilidade e reprodutibilidade (KSHIRSAGAR *et al.*, 2017).

2.5.1.4 Métodos de funcionalização utilizados em NS para uso em meio cimentício

Conforme mencionado anteriormente, os métodos de funcionalização utilizados para as NS que atuam meio cimentício são baseadas, em geral, pelo método de Stöber. Esse método em geral apresenta modificações quanto aos tipos de reagentes, procedimentos de mistura e aplicação final da NSF. A Tabela 1 apresenta um resumo dos métodos utilizados para funcionalização da nanossílica para uso em meio cimentício feitos em pesquisas nos últimos 10 anos.

Tabela 1: Resumo das pesquisas em ordem cronológica envolvendo funcionalização da nanossílica para meios cimentícios.

Autor	Agente funcionalizador (siloxano)	Procedimento de Mistura	Aplicação/Objetivo
(COLLODETTI <i>et al.</i> , 2014)	N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano (AAS) e (3-glicidoxipropil)-trimetoxissilano (GS)	Dispersão da NS em água e mistura por 10 minutos. Em seguida foi adicionado o siloxano numa proporção de 2,5 vezes a massa de NS e agitação por no mínimo de 4 horas e no máximo 3 dias.	Estudo da hidratação de cimento Portland com NS funcionalizada com diferentes grupos amina (variação do tipo de agente funcionalizador)
(PEREZ <i>et al.</i> , 2015)	3-aminopropiltrióxissilano (APTES)	Método de Stöber com agitação por 3 dias. A separação do conteúdo final realizado por centrifugação e decantação.	Produção de cimentos auto reparáveis com utilização de NSF como agente encapsulador da NS
(MONASTERIO <i>et al.</i> , 2015)	APTES	Método de Stöber com agitação por 3 dias. A separação do conteúdo final foi realizada por centrifugação e decantação.	Estudo dos comprimentos das cadeias de C-S-H de pastas com NS e NSFA.
(GU <i>et al.</i> , 2017)	APTES com incorporação de agente redutor de retração (SRA)	Método de Stöber e com etanol como solvente.	Mitigação da retração autógena por meio das partículas funcionalizadas de NS@SRA
(GU <i>et al.</i> , 2017)	Superplastificante à base de éter de policarboxilato (PCE)	Método “ <i>grafting to</i> ” com agitação magnética e controle de temperatura e tempo.	Uso da NSF em meio cimentício e metodologia para desenvolvimento da NSF com grupos PCE.
(HUANG; WANG, 2017)	Superplastificante à base de éter de policarboxilato (PCE)	Aquecimento por micro-ondas (800 W por 8 minutos)	Aumentar a dispersão das partículas de NS através de uma melhor interação entre a NS e o PCE.
(GU <i>et al.</i> , 2018)	Superplastificante à base de éter de policarboxilato (PCE)	(GU; WEI; <i>et al.</i> , 2017)	Efeitos e mecanismos de tratamento de superfície de materiais cimentícios com nanopartículas NS@PCE
(GU <i>et al.</i> , 2020)	Óxido de grafeno	A NSFA foi sintetizada através do método de Stöber e a automontagem entre NS e Grafeno foi realizada por força eletrostática solução aquosa.	Influência nas propriedades mecânicas de materiais cimentícios
(Vasconcellos, 2021)	APTES	A NSFA foi funcionalizada pelo método de Stöber por meio de agitação mecânica e meio básico.	Uso da nanossílica em meio cimentício e influência do teor de substituição em pastas de cimento.

2.5.2 Ensaios para caracterização das Nanossílicas funcionalizadas

De forma geral, as pesquisas sobre NSF utilizaram os ensaios de caracterização para quantificar e confirmar o grau de funcionalização das nanopartículas. Entre os ensaios mais utilizados destacam-se: O Espalhamento dinâmico de luz (DLS), a espectroscopia no infravermelho (FTIR) e as análises térmicas (TG, TGA e DTG). No entanto outros ensaios também foram utilizados para checagem de outras propriedades como por exemplo o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Tabela 2 apresenta os principais ensaios utilizados para caracterização das nanopartículas funcionalizadas.

Tabela 2: Relação dos principais ensaios utilizados para caracterização das nanossílicas funcionalizadas.

Autores	Poten- cial Zeta	Ensaio de estabilidade em solução saturada de Ca(OH) ₂	DLS	FTIR	MET	MEV	DRX	TGA	BDS	RMN	AFM
(BERRIOZABAL, 2010)	X		X							X	X
(COLLODETTI <i>et al.</i> , 2014)			X					X			
(MONASTERIO <i>et al.</i> , 2015)					X			X	X		
(GU <i>et al.</i> , 2016)			X	X				X			
(GU <i>et al.</i> , 2017a)			X					X			
(GU <i>et al.</i> , 2017b)	X		X	X				X			
(HUANG e WANG, 2017)	X	X		X	X						
(GU <i>et al.</i> , 2020)				X		X	X				
(HUANG <i>et al.</i> , 2020)			X	X				X			
(RONG <i>et al.</i> , 2020)				X				X			
(FENG <i>et al.</i> , 2020)			X	X	X			X			
(LIU <i>et al.</i> , 2020)			X								
(VASCONCELLOS <i>et al.</i> , 2020)			X	X	X			X		X	
(BOUL; SHANMUGAM; JOHNSON, 2021)			X					X			
(SARGAM; WANG, 2021)			X								

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

O Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) foi utilizado por diversos autores para determinar o raio hidrodinâmico das amostras de nanossílica e nanossílica funcionalizadas. E verificar se houve ou não aumento das partículas com a funcionalização (BOUL; SHANMUGAM; JOHNSON, 2021; LIU, XIN *et al.*, 2020; RONG; ZHAO; WANG, 2020; SARGAM; WANG, 2021; VASCONCELLOS *et al.*, 2020). Esse aumento do tamanho das partículas é proporcionado pela ligação dos grupos funcionais na superfície da nanossílica e pode variar de acordo com o teor de funcionalização.

Gu *et al.* (2016) estudaram amostras de NS@PCE com diferentes proporções de PCE enxertados na superfície e usando como ponte os grupos amina. Os resultados de DLS, Figura 22) comprovaram que o aumento da proporção de PCE na NS causou um aumento no raio hidrodinâmico da amostra confirmando que o PCE foi implantado na superfície da NS

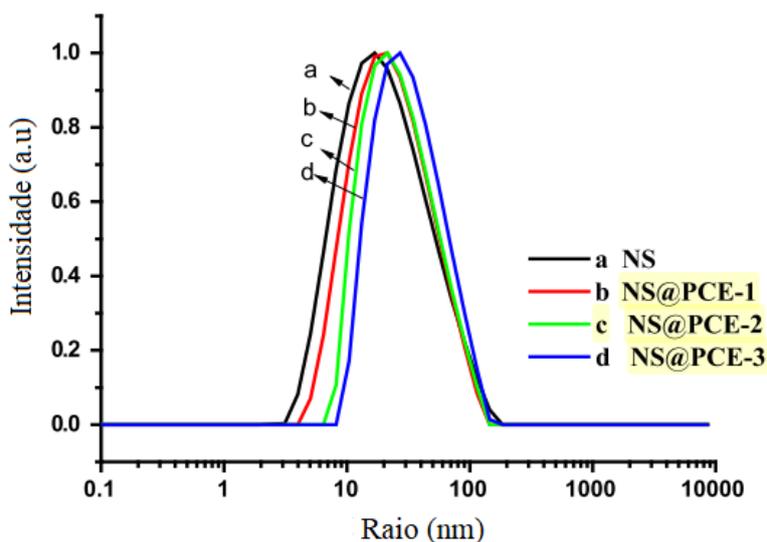


Figura 22: Distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio de partícula de NS e NS@PCE em água deionizada medida por DLS (GU *et al.*, 2016).

O RMN também foi outro ensaio importante utilizado por Vasconcellos (2021) e Berriozabal (2010) para estudo dos grupos funcionais presentes na superfície da NS funcionalizada com aminosilano. Este método é amplamente utilizado para análise das vibrações moleculares dos átomos presentes na superfície da NS e que permitem identificar, além dos silanóis livres e geminais também os silanóis vicinais (BERGNA, 2006).

O Potencial Zeta é outra técnica utilizada em secundariamente ao DLS em diversas pesquisas para caracterização do material funcionalizado (BERRIOZABAL; DE MIGUEL, 2010; GU;

WEI; *et al.*, 2017; HUANG; WANG, 2017). Essa técnica permite verificar a repulsão entre as partículas NSF e NS. A Tabela 3 apresenta um resumo dos principais autores e resultados abordados com as técnicas de DLS e Potencial Zeta.

Tabela 3: Principais resultados obtidos de DLS e Potencial Zeta em estudos com nanossílica funcionalizada.

Autores	Resultados de DLS	Resultados de Potencial zeta
(BERRIOZABAL; DE MIGUEL, 2010)	O diâmetro das partículas funcionalizadas ficou na faixa entre 58 a 81 nm. A única amostra que ficou fora dessa faixa foi uma NSFA que apresentou 254 nm de diâmetro.	Todas as NSF tiveram potencial Zeta variando entre -32.7 mV e 48.2 mV, com exceção da NSF com grupo amina que foi -2.49 mV.
(COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014)	A distribuição do tamanho das NSF com AAS e GS resultaram em um leve deslocamento nas curvas de volume acumulado em relação à NS.	x
(GU <i>et al.</i>, 2016)	O raio hidrodinâmico médio das partículas de NS foi de 18 nm. Após o enxerto de PCE na superfície, os raios hidrodinâmicos médios foram de 20 nm, 24 nm e 29 nm nas amostras de NS@PCE.	x
(GU <i>et al.</i>, 2017a)	O diâmetro hidrodinâmico D50 das NS@PCE avaliadas no artigo ficou entre 38.64 nm e 53.48 nm, sendo que o D50 da NS foi de 33.84 nm.	x
(GU <i>et al.</i>, 2017b)	A NSF@SRA apresentou tamanho médio de 24 nm e a NS de 19 nm.	O ensaio foi realizado em função da concentração do íon Ca ²⁺ . Na dosagem 0 do íon Ca ²⁺ , a NS@SRA apresentou potencial de +12.5 mV e estabilizou o potencial com +20 mV na concentração de 0.7% do íon Ca ²⁺ . A NS no teor 0 de Ca ²⁺ apresentou potencial próximo a -20 mV e estabilizou com 1.1% de Ca ²⁺ com +5 mV.
(HUANG; WANG, 2017)	x	O potencial zeta das partículas funcionalizadas foi de -46.6 mV e -49.6 mV.
(HUANG <i>et al.</i>, 2020)	Os autores caracterizaram o raio hidrodinâmico da NS através do DLS em torno de 15 nm.	x
(FENG <i>et al.</i>, 2020)	A distribuição do tamanho de partículas das séries de NS@PCE foi entre 20 nm e 32.85 nm e a NS foi 13.90 nm (aproximadamente metade do valor da NS@PCE).	x
(LIU <i>et al.</i>, 2020)	A NS@PCE apresentou diâmetro de 176.45 nm e a NS apresentou diâmetro de 7994.62 nm. O autor se refere ao valor da NS devido à aglomeração das partículas de NS.	x
(BOUL; SHANMUGAM; JOHNSON, 2021)	A nanossílica funcionalizada com maltodextrina apresentou aumento no diâmetro hidrodinâmico de 13,17nm para 28,44nm.	O potencial Zeta manteve pouco alterado sendo de -25,5mV para 26,9mV.

De acordo com as referências apresentadas na Tabela 3 as amostras consideradas suspensões estáveis apresentaram valores de potencial superfície elétrica na ordem de $|\pm 30\text{mV}|$. Gu *et al.* (2016) apontam esse valor como indicativo de suspensões estáveis.

Outra confirmação da funcionalização das partículas de NS com grupos funcionais variados é pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho, TGA, DLS e potencial Zeta.

Pelas técnicas de visualização microscópica, destacou-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET). O MET forneceu informações sobre a forma e tamanho aproximado das nanopartículas sintetizadas. Berriozabal e Miguel (2010) verificaram tamanho das partículas de nanossílica funcionalizada com grupos amina (NSFA) e não funcionalizada (NS). Na Figura 23, temos um exemplo de utilização de MET para caracterizar uma amostra de NSFA feita por Martins *et al.* (2020). Outros autores, de forma semelhante também utilizaram o MET para avaliar a morfologia das nanopartículas funcionalizadas (FENG *et al.*, 2020; HUANG; WANG, 2017; MONASTERIO *et al.*, 2015). Além do MET outra técnica de microscopia utilizada foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV) (GU *et al.*, 2020; MARTINS *et al.*, 2020).

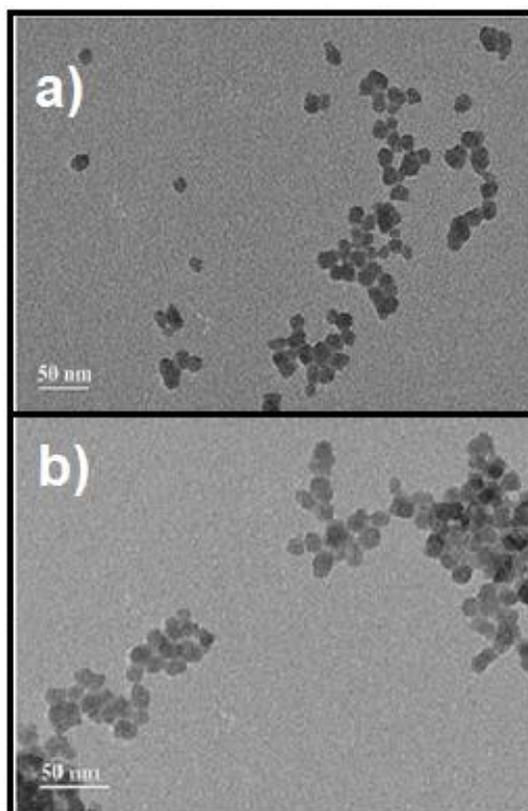


Figura 23: As imagens MET mostram o tamanho das partículas de NS (a) e de NSFA (b) (MARTINS *et al.*, 2020).

Huang *et al.*, (2017), Gu *et al.*, (2017) e Gu *et al.*, (2018) investigaram a modificação superficial da NS, utilizando superplastificante à base de policarboxilato à base de éter (PCE). A Figura 24 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da dispersão de amostras de NS (Figura 10a) e duas NS funcionalizada com PCE (Figura 10a e Figura 10b). Observa-se na figura que a funcionalização da NS com grupos amina e grupos PCE favoreceram a melhoria da dispersão do material e consequente redução de aglomerações. Importante citar, que este comportamento também foi relacionado com as vários de pH dentro da solução.

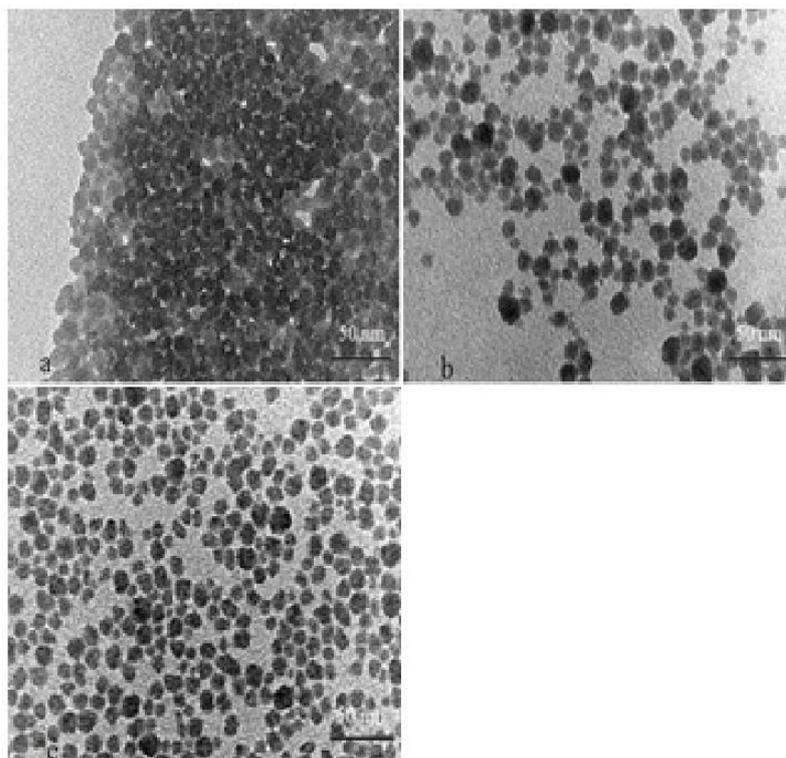


Figura 24: Imagens de MET de amostras de NS (a), NSF com PCE (b) e (c) (HUANG; WANG, 2017).

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi usada para identificar um composto ou investigar a composição das amostras através das vibrações específicas que cada tipo de ligação apresenta. No caso da nanossílica funcionalizada, as ligações em destaque são dos grupos silicosos. Huang e Wang utilizaram FTIR para identificar as bandas enxertadas de PCE com o processo de funcionalização. Esse mesmo esquema pode ser observado nos trabalhos de Feng *et al.* (2020), Huang *et al.*, (2020), Gu *et al.*, (2016) e outros conforme apresentados na Tabela 2.

Na Figura 25, é possível observar alguns espectros de NS funcionalizadas com grupos amina (NSFA) com diferentes razões de massa de agente funcionalizador (NS/ APTES). Segundo Rong *et al.* (2020), Observa-se 3 picos principais: os picos de absorção a 3420cm^{-1} , 1636cm^{-1} e 800cm^{-1} nos espectros de NS e NSFA. O valor de pico em 800cm^{-1} corresponde à vibração simétrica de estiramento do Si - O - Si, e a vibração de flexão ocorre perto de 476cm^{-1} . O pico de absorção em 1636cm^{-1} responde à flexão de O-H e o pico de absorção em 3420cm^{-1} responde ao alongamento de O-H.

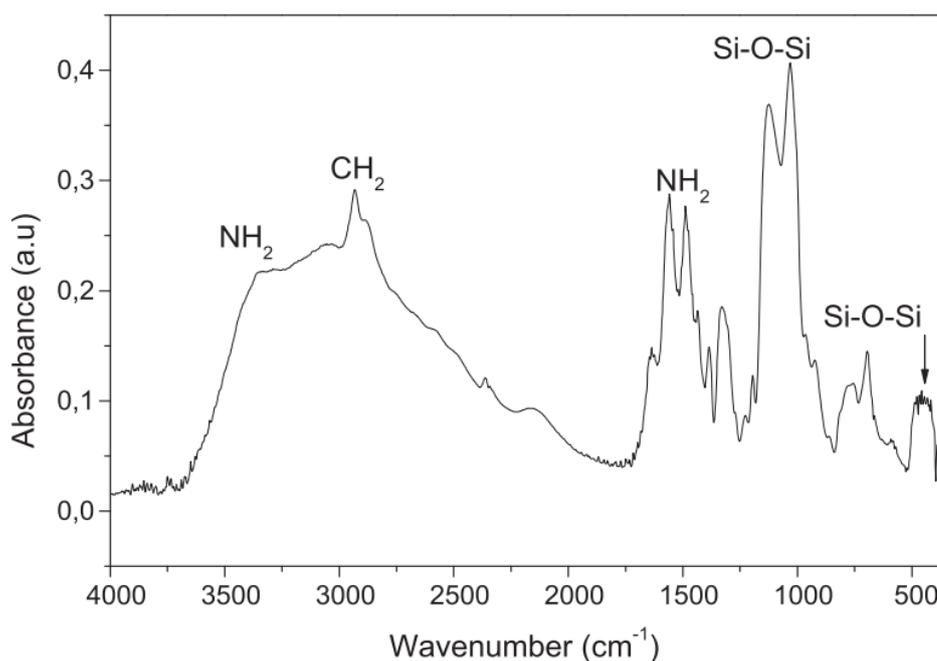


Figura 25: Espectros de FTIR de NS e NSFA com diferentes proporções de APTES/NS (MAJOUL *et al.*, 2015; MARTINS *et al.*, 2020).

A Tabela 4 apresenta algumas das bandas importantes ligadas aos grupos amina (APTES) e das NS funcionalizadas com APTES.

Tabela 4: Bandas de absorção ligadas ao grupo amina (APTES) puro e em NSFA (MAJOUL *et al.*, 2015).

Modos Vibracionais	APTES puro (cm ⁻¹)	NSFA (cm ⁻¹)
ν_{as} (Si—OH)	—	3030–3630
ν_{as} (N—H)	3370	3368
ν_s (N—H)	3295	3295
ν_{as} (CH ₃)	2975	—
ν_{as} (CH ₂)	2928	2932
ν_s (CH ₂)	2870	2888
δ (Si—CH ₂)	1411	1410
δ (NH ₂)	1600	—
δ (NH ₂)	—	1567
δ (NH ₂)	—	1486
ν_{as} (Si—O—C)	1104	—
ν_s (C—O)	1089	—

Outro ensaio utilizado em pesquisa para análises das ligações químicas foi a espectroscopia por Ressonância magnética Nuclear dos núcleos de Hidrogênio, Carbono e Sílica (BERRIOZABAL; DE MIGUEL, 2010). A Figura 26 mostra os espectros de RMN ²⁹Si CP/MAS para partículas de nanossílica funcionalizada com grupos amina (b) e NS (a).

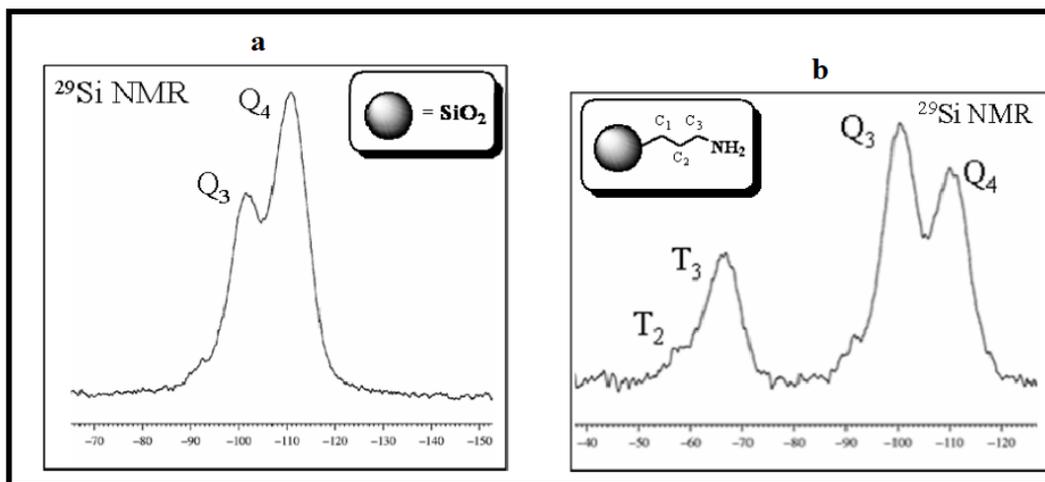


Figura 26: Espectro da NS (a) e NSFA (b) por RMN ²⁹Si no estado sólido (BERRIOZABAL; DE MIGUEL, 2010).

Os espectros de RMN de ²⁹Si CP/MAS contêm sinais que podem ser atribuídos aos siloxanos Q₄ e Q₃, indicando assim a presença de ligações Si-O, bem como picos que podem ser atribuídos aos organossiloxanos T₃ e T₂. Estes últimos indicam a formação de ligações Si-C a partir da condensação dos diferentes organossiloxanos.

Outra caracterização importante encontrada nos trabalhos pesquisados são as análises térmicas, que foram realizadas pela maioria dos autores (Tabela 2) e buscam verificar as alterações de massa das amostras em função da temperatura, enquanto submetida ao aquecimento a uma taxa programada. Huang *et al.* (2020), por exemplo, utilizou a termogravimétrica para estimar a quantidade de (cloreto de dimetil dialil amônio) PDDA que foi encapsulado na superfície da partícula NS. A Figura 27 apresenta as análises térmicas de uma amostra de Nanossílica funcionalizada com aminosilano (NSFA).

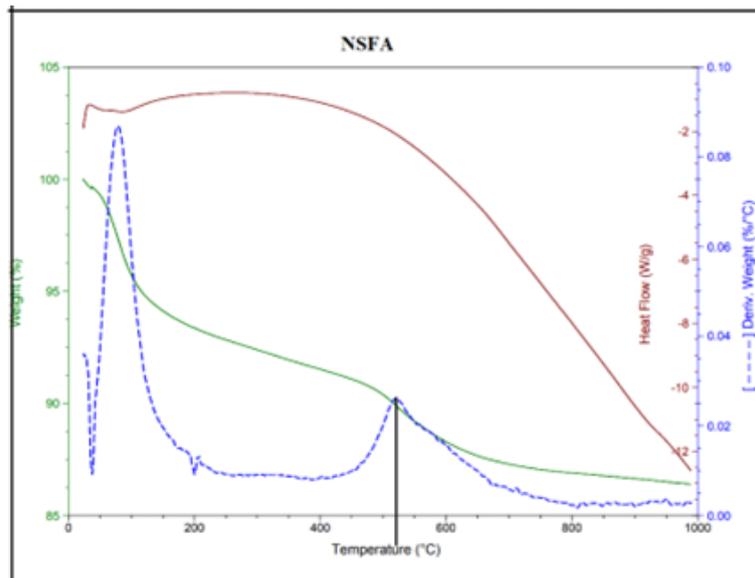


Figura 27: Curva termogramétrica de uma amostra de NSFA com proporção volumétrica de 1:10 (APTES:NS)(MARTINS *et al.*, 2020).

Observa-se que é possível determinar próximo a temperatura de 400°C um início decomposição térmica do grupo amina incorporado a NS, com pico de decomposição em 520°C. De forma semelhante, Feng *et al.*, (2020) utilizou a perda massa identificada no ensaio de termogravimétrico para determinar o teor percentual de reagente funcionalizado na superfície de NS pela Equação 2.

$$\text{Percentual de enxerto} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

2.5.3 Funcionalização da NS com aminosilano (NSFA)

O aumento das publicações envolvendo a funcionalização de nanossílica é em parte atribuída aos aminosilanos (como agente funcionalizador ou como agente facilitador de funcionalização) (COLLODETTI *et al.*, 2014; GU; WEI; *et al.*, 2017). Segundo Khalil *et al.* (2007) os grupos amina são conhecidos por possuir polaridade que a permite dispersar em meios iônicos (como pastas de cimento Portland) com mais facilidade que outros grupos orgânicos, como por exemplo os grupos silanóis presentes na NS.

Segundo Huang e Wang (2017) a modificação química da superfície de sílica usando agentes de acoplamento a base de amina pode ser realizada por meio de um sistema aquoso ou não aquoso, também conhecido como pós-modificação. A principal razão para o uso de sistemas

não aquosos é evitar a hidrólise. Silanos como APTES, que carrega grupos amina (base), podem sofrer reações de hidrólise e policondensação incontroláveis no sistema aquoso. Portanto, o uso de solvente orgânico fornece um melhor controle dos parâmetros de reação e é preferido para a reação de acoplamento usando APTES.

Para o sistema não aquoso, as moléculas de silano são ligadas à superfície da sílica via reação de condensação direta e a reação geralmente é conduzida em condições de refluxo. Por outro lado, o sistema aquoso é favorável à produção em larga escala. Nesse sistema, os silanos sofrem hidrólise e condensação antes da deposição na superfície (Figura 28). As moléculas alcoxi são hidrolisadas em contato com a água. Isto é seguido por reações de autocondensação entre os silanos hidrolisados. Em seguida, as moléculas de silano são depositadas na superfície da sílica através da formação de ligações de siloxano entre os grupos silanol e silanos hidrolisados com a liberação de moléculas de água (HUANG; WANG, 2017).

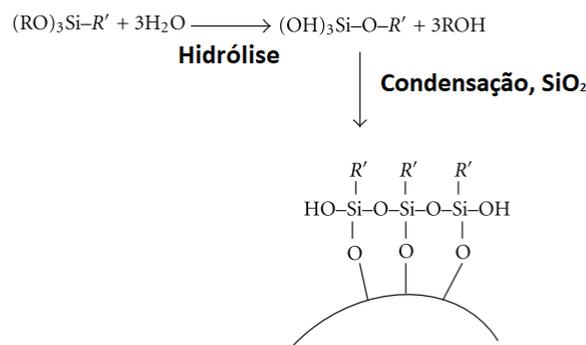


Figura 28: Modificação química da superfície da sílica em sistemas aquosos (HUANG *et al.*, 2017)

Gu *et al.*, (2017) destacam a utilização do grupo amina como intermediário para funcionalização da NS com de aditivo redutor de retração (SRA). Ou seja, o agente funcionalizador (SRA) não tem afinidade com a nanossílica, mas quando esta está funcionalizada com grupos amina passa-se a ter uma afinidade.

2.5.4 Efeitos das NSF em compósitos cimentícios

Apesar da grande quantidade de artigos envolvendo os processos de funcionalização da NS pouco se dedicaram aos estudos da NSF em meio cimentício. Os artigos sobre NSF em meio cimentício tiveram forte desenvolvimento apenas nos últimos anos e com amplas variedades de processos e agentes funcionais (COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; FENG *et*

al., 2020; GU *et al.*, 2016; GU; WEI; *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2020; HUANG; WANG, 2017; LI, GUO *et al.*, 2018; LIU, XIA; HOU; CHEN, 2021; MONASTERIO *et al.*, 2015; REN, JINGGE; LAI; GAO, 2018; RONG; ZHAO; WANG, 2020; SUN *et al.*, 2017; VASCONCELLOS *et al.*, 2020).

O efeito das NSF na matriz cimentícia depende de vários fatores como o agente funcionalizante, o teor do material funcionalizante enxertado no NS, e a relação água/cimento (a/c) ou água/aglomerante (a/agl) e o teor de adição de NMCS no compósito cimentício. A Tabela 2 mostra o tipo de compósito cimentício, a relação água/cimento e o grau de adição de NSF que foram utilizados em pesquisas recentes que investigaram o efeito de modificações na superfície de NS por meio de processos de funcionalização em compósitos cimentícios.

Tabela 5: Tipos de compósitos cimentícios e parâmetros de preparado utilizando as NSF (FRAGA; MARTINS; RÊGO, 2021)

Pesquisas	Tipo de compósito cimentício	Teor de água (a/agl ou a/c)	Teor de adição
(COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014)	Pasta	0.3 (a/agl)	0,1% e 0,5% de NS ou NSF
(MONASTERIO <i>et al.</i> , 2015)	Mistura de C ₃ S puro, água e Nanopartículas e água destilada	água em excesso (a/C ₃ S)	2,5 gramas de C ₃ S para 700g de água destilada com e sem nanopartículas
(GU <i>et al.</i> , 2017a)	Pasta	0.4 (a/agl)	0%, 0.3%,1%, 2% e 3% de NS ou NS@PCE
(GU <i>et al.</i> , 2017b)	Pasta	0.3 (a/c)	2% de NS ou NS@SRA
(HUANG; WANG, 2017)	Pasta	0.35 (a/c)	0,6% de NS ou NS@PCE
(SUN <i>et al.</i> , 2017).	Pasta	0.50 (a/agl)	0.3% e 0.6% de NS@PCE
(GU <i>et al.</i> , 2020)	Pasta	0.4 (a/agl)	1,55% de NS@GO; 1,5% de NS; 1,5% de NS com 0,05% de GO; e 0,05% de GO
(HUANG <i>et al.</i> , 2020)	Pasta	0.35 (a/agl)	0,3%, 1% e 3% de NS ou NS@PDDA
(RONG; ZHAO; WANG, 2020)	Pasta	0.2 (a/agl)	0,3%, 0,5% e 1,0% de NS (referência) ou de NSFA
(FENG <i>et al.</i> , 2020)	Pasta	0.5 (a/c)	0,5%, 1,0% e 1,5% de NS (referência) ou de Nano@PCE
(LIU <i>et al.</i> , 2020)	Pasta	0.5 (a/c)	1,5% de NS ou Nano@PCE
(VASCONCELLOS <i>et al.</i> , 2020)	Pasta	0.4 (a/ag)	0.3. 0.9 e 2.7 de NS ou NSFA

A partir da Tabela 5, pode-se observar que a maioria das pesquisas foram realizadas em pastas de cimento Portland com baixo relação água/cimento ou água/aglomerante (geralmente até 0,50). Além disso, em geral, os níveis de nanossílica utilizados nos estudos variaram de 0,3% a 3%, com a maioria dos estudos entre 1% e 2% com NS com diferentes agentes funcionalizantes.

Destaca-se também a pesquisa realizada para investigar o efeito da funcionalização do NS sobre C₃S e C₂S (Monasterio *et al.*, 2015). Para isto, misturaram 2,5 gramas de C₃S em 700 gramas de água destilada com nanossílica funcionalizada. Observaram pela análise de RMN ²⁹Si, que a adição dos dois tipos de NSF resultou no aumento do comprimento médio das cadeias de silicato no gel de C-S-H, sendo este efeito mais expressivo no caso da adição da NSF com grupos amina. As autoras também verificaram nas análises de potencial isoelétrico que a dinâmica da água, indicou que a microestrutura do gel C-S-H muda consideravelmente com a adição das nanopartículas. Esses resultados sugeriram que os C-S-H produzidos com NS funcionalizada apresentam mais interações água-superfície e menores poros de C-S-H quando comparado à NS sem funcionalização.

Com os diferentes agentes funcionalizantes são utilizados para melhorar uma determinada propriedade dos compósitos estudados, diferentes técnicas foram utilizadas pelos autores para avaliar o efeito da funcionalização NS nas propriedades dos compósitos cimentícios, como pode ser visto na Tabela 6.

Tabela 6: Principais ensaios para caracterização dos compósitos cimentícios contendo as NSF (FRAGA; MARTINS; RÊGO, 2021).

Pesquisas	Calorimetria por condução isotérmica	Resistência a compressão	MEV	MET	FTIR	DRX	TGA	Porosimetria	RMN	Eflorescência de raios -X (EDX)	Retração	Microscopia	Teste de fluidez	Resistência a flexão	Nanoindentação
(COLLODETTI <i>et al.</i> , 2014)	X											X			
(MONASTERIO <i>et al.</i> , 2015)					X	X	X		X	X					
(GU <i>et al.</i> , 2017a)	X	X	X			X									
(GU <i>et al.</i> , 2017b)		X									X				
(HUANG; WANG, 2017)													X		
(SUN <i>et al.</i> , 2017).	X	X			X	X	X	X							
(GU <i>et al.</i> , 2020)		X	X											X	
(HUANG <i>et al.</i> , 2020)	X														
(RONG <i>et al.</i> , 2020)	X	X	X			X									
(FENG <i>et al.</i> , 2020)	X		X				X	X							
(LIU <i>et al.</i> , 2020)	X		X			X	X	X							X
(VASCONCELLOS <i>et al.</i> , 2020)	X	X		X				X							

Dentre as técnicas utilizadas para avaliar as propriedades das pastas de cimento NSF, observa-se que a mais realizado teste foi o método do calorímetro de condução isotérmica. A Tabela 7 apresenta um resumo dos principais resultados de estudos recentes envolvendo calorimetria de condução isotérmica.

Tabela 7: Principais pesquisas abordando a calorimetria por condução isotérmica nos materiais cimentícios contendo NSF (FRAGA; MARTINS; RÉGO, 2021)

Pesquisas	Calorimetria por condução isotérmica
	Principais comentários
(COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014)	Os autores observaram que a NSF mostrou uma mudança significativa no período inativo de pastas de cimento Portland para os dois tipos de siloxano usados. O tempo de hidratação das partículas de cimento, que afeta o tempo de aplicação do concreto feito com esta pasta, foi aumentado em mais de 15 h para adição de 0.1% e em torno de 30 h para pastas com 0.5% de NSF com n-(2-aminoetil) -3-aminopropiltrimetoxisilano (ASS).
(GU <i>et al.</i> , 2017a)	A taxa de hidratação das amostras NS@PCE provocou um deslocamento ascendente das curvas de calorimetria. Em uma amostra esse impacto foi mais leve, ficando semelhante à NS de referência.
(SUN <i>et al.</i> , 2017).	O desenvolvimento do calor das amostras contendo a NS@PCE foi mais intenso e não houve alteração no tempo de hidratação. A única diferença observada foi que o pico de depleção do sulfato foi maior que o pico de hidratação dos silicatos para amostras com NS@PCE.
(HUANG <i>et al.</i> , 2020)	Segundo os autores, na pasta de cimento com 0.3% de NS@PDDA foi observado um retardo do pico de hidratação de 9.4 para 9.8 h. Quando a dosagem da partícula NS@PDDA aumentou de 0.3% para 1%, a partícula NS@PDDA acelerou a hidratação do cimento em vez de retardá-la. No entanto, o efeito de aceleração da partícula NS@PDDA na hidratação do cimento não melhorou significativamente quando a dose foi aumentada para 3%.
(RONG; ZHAO; WANG, 2020)	O autor trabalhou com 5 amostras de materiais e obteve curvas de calor de hidratação relativamente próximas. O período de aceleração da hidratação das amostras sem nano-SiO ₂ é de cerca de 15 a 20 h, e o valor máximo de pico é atingido em cerca de 32 h. A adição de NS e NSF pode aumentar a taxa de hidratação de compósitos cimentícios e o tempo para atingir o valor máximo é avançado em 2 h e 6 h, respectivamente. O calor acumulado liberado pela adição de NSF

	também é maior que o de NS em 3 dias.
(FENG <i>et al.</i> , 2020)	Os autores relataram um aumento significativo no fluxo de calor das amostras de pastas de cimento com NS@PCE. Esse aumento se torna mais significativo na amostra com 1.1% de NS@PCE. Observou-se também que houve um retardo do pico de hidratação de 2,5 h em relação aos picos silicatos e de sulfatos.
(LIU <i>et al.</i> , 2020)	A amostra com NS@PCE apresentou aumento no fluxo de calor em dois picos de referência (o pico da hidratação dos silicatos e o pico de depleção de sulfato). Em termos de tempo, a amostra de NS@PCE obteve retardo da hidratação em relação à NS não modificada, mas uma aceleração em relação à pasta de referência (sem NS).
(VASCONCELLOS <i>et al.</i> , 2020)	As pastas de cimento com NSFA tiveram seus picos de calor deslocados para a direita no gráfico de calor de hidratação vs tempo, ou seja, houve retardo no pico máximo de calor para a amostra contendo 2.7% de NSFA para 60 horas, enquanto para a amostra referência foi de aproximadamente 10 horas. Quanto maior foi o teor de NSFA, maior foi o deslocamento do pico para a direita.

A pesquisa apresentada na Tabela 4 revela que a cinética de hidratação das pastas de cimento é alterada com a incorporação do NSF quando comparado com uma pasta de referência contendo apenas cimento ou com uma pasta contendo NS. Os efeitos das NSFA, em geral, provocaram um atraso na hidratação dos compósitos cimentícios estudados (COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; VASCONCELLOS *et al.*, 2020).

Collodetti e Monteiro (2014) investigaram o potencial da nanossílica funcionalizada em modificar o desenvolvimento térmico e a densificação da microestrutura de pastas de cimento Portland. Utilizaram dois tipos de siloxanos para a funcionalização: o (2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano (AAS) e (3-glicidopropil)-trimetoxissilano (GS). Utilizando pastas de cimento com teores de substituição que variavam entre 0,1% e 0,5% de NS funcionalizada, observaram que as curvas calorimétricas (Figura 29) apresentaram poucas

alterações em relação a intensidade, mas apresentaram grande deslocamento para direita, ou seja, os picos liberação de calor foram retardados em mais de 24 horas (1 dia). Esse comportamento pode ter colaborado para melhorar a nanoestrutura da matriz da pasta de cimento pela redução de fissuras ligadas a retração autógena.

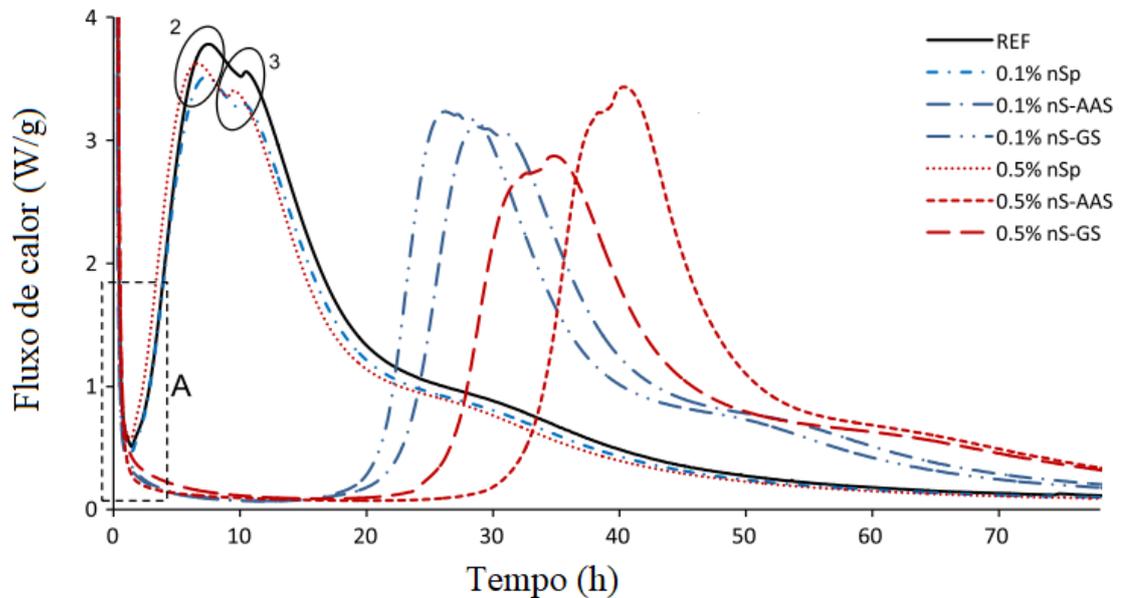


Figura 29: Interferência da funcionalização NS no desenvolvimento térmico de pastas de cimento Portland (COLLODETTI *et al.*, 2014).

O atraso no período de indução também foi observado por Vasconcelos (2021) em amostras de pastas de cimento com variação de substituição de 0,3%; 0,9% e 2,7 % em relação a massa do cimento por NSF. A amostra com maior teor de substituição apresentou o maior atraso no período de indução, com cerca de 40 horas para início das reações. A Figura 30 apresenta o gráfico de fluxo de calor pelo tempo encontrados por essa autora em amostras de NSF com grupo amina.

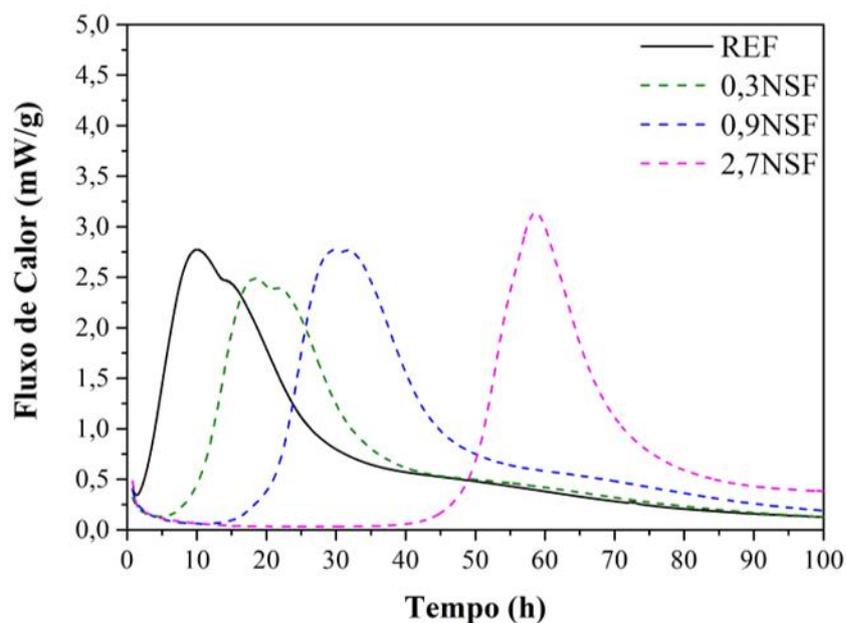


Figura 30: Fluxo de calor liberado das pastas com substituição do cimento pela NS (VASCONCELOS, 2021)

A análise das curvas mostra primariamente um aumento no período de indução. Este é o período de baixa liberação de calor que ocorre entre a liberação de calor inicial (dissolução) e o início do período de aceleração, que culmina com o pico de silicatos. Na pasta de referência, este período se encerrou com 2 horas de hidratação, tempo usual na hidratação do cimento. Com uso de NSF, o período se encerra com 5 horas (0,3NSF), 15 horas (0,9NSF) e 42 horas (2,7NSF). Essa extensão do período de indução gera uma defasagem na hidratação, que chega a quase dois dias no caso da pasta 2,7NSF (VASCONCELOS, 2021).

Outra observação importante a ser notada no trabalho de Collodetti et al., (2014) é o teor de substituição (0,5 e 0,1%) que mesmo em percentuais menores aos utilizados por Vasconcellos (2021), ainda sim, promoveram o aumento do período de indução das reações de hidratação. Esse comportamento pode estar ligado a variações do grau de funcionalização da superfície NS com aminosilano. O que indica que estudos nesta área possam ser fundamentais para o entendimento dos efeitos da NSFA em meio cimentício.

Outros autores também obtiveram resultados variados no período de indução em amostras cimentícias contendo algum tipo NSF. Rong *et al.* (2020) investigaram 5 amostras e obtiveram curvas de calor de hidratação relativamente próximas. O período de aceleração da hidratação das amostras sem NS foi de cerca de 15 a 20 horas. Além disso, o valor de pico

máximo foi alcançado em cerca de 32 h. A adição de NS e FNS aumentou a taxa de liberação de calor e o tempo para atingir o valor máximo aumentou 2 h e 6 h, respectivamente. O calor acumulado liberado pela adição de FNS também foi maior que o de NS após 3 dias de hidratação. Segundo os autores, os resultados indicaram que os parâmetros de modificação ideais foram um teor de agente de acoplamento de 10%, temperatura de reação de 65° C e tempo de reação de 8 h. Comparado com a NS não modificada, a NS modificada promoveu e acelerou o processo de hidratação do cimento. Os efeitos pozolânico, preenchimento e nucleação da NS modificada tornaram a microestrutura do compósito mais compacta e, assim, proporcionaram incrementos das propriedades mecânicas estáticas dos compósitos à base de cimento. A NSFA com melhor dispersibilidade pode acelerar a hidratação do cimento e preencher os vazios internos da pasta. Aos 7 dias de hidratação, a resistência à compressão da amostra de referência (apenas com cimento Portland) foi de 62,2 MPa. Por outro lado, a resistência das amostras com NS não modificado e 0,5% modificado foi de 65,3 MPa e 69,0 MPa, que aumentaram 5% e 11%, respectivamente.

A similaridade com os efeitos na cinética da hidratação causados por aditivos retardadores de pega indica que esta NSFA pode atuar por um mecanismo similar nas idades iniciais. Aditivos retardadores podem funcionar por dois efeitos: extensão do período de indução e redução da taxa de precipitação dos hidratos (CHEUNG *et al.*, 2011). O primeiro efeito, comumente observado em aditivos à base de sucralose, representa precisamente o comportamento observado para a NSF na curva calorimétrica.

Segundo Bispol e Barron (2006) existem 4 categorias de mecanismos propostos para explicar o funcionamento de aditivos retardadores:

- 1 – Complexação de cálcio prevenindo precipitação da Portlandita;
- 2 – Formação de uma camada de hidratos semipermeável quebrada posteriormente por pressão osmótica;
- 3 – Adsorção dos retardadores diretamente na superfície dos cristais anidros;
- 4 – “Envenenamento” da nucleação e crescimentos de hidratos, incluindo C-S-H e Portlandita;

Com o progresso de pesquisas na área e avanços no entendimento do período de indução, os dois primeiros mecanismos são atualmente considerados mais improváveis (CHEUNG *et al.*, 2011). Vasconcellos (2021) em sua pesquisa sugere que as NSFA causem um envenenamento

da nucleação e crescimento de hidratos. Sendo esse efeito mais atenuada em amostras com maiores teores de substituição cimento por NSFA.

Monastério *et al.* (2015) estudaram o efeito da funcionalização da nanossílica com aminosilanos (APTES) nas cadeias de C-S-H. Eles observaram que, por espectroscopia ^{29}Si RMN no estado sólido, a adição da NSF com aminosilano aumentou o comprimento médio das cadeias de silicato no gel C-S-H. Além disso, confirmaram que a cadeia amino propila permanece no produto clivada em átomos de silício no final da cadeia de silicato do gel C-S-H.

De acordo com Gu *et al.* (2017) os grupos amino ou aminosilanos melhoram a compatibilidade da NS com outros tipos de agentes químicos utilizados nos compósitos cimentícios como os superplastificantes policarboxilato (PCE) e aditivos redutores de retração (SRA). O esquema montado por eles para a Nanossílica funcionalizada com redutor de retração (NS@SRA) está ilustrado na Figura 31.

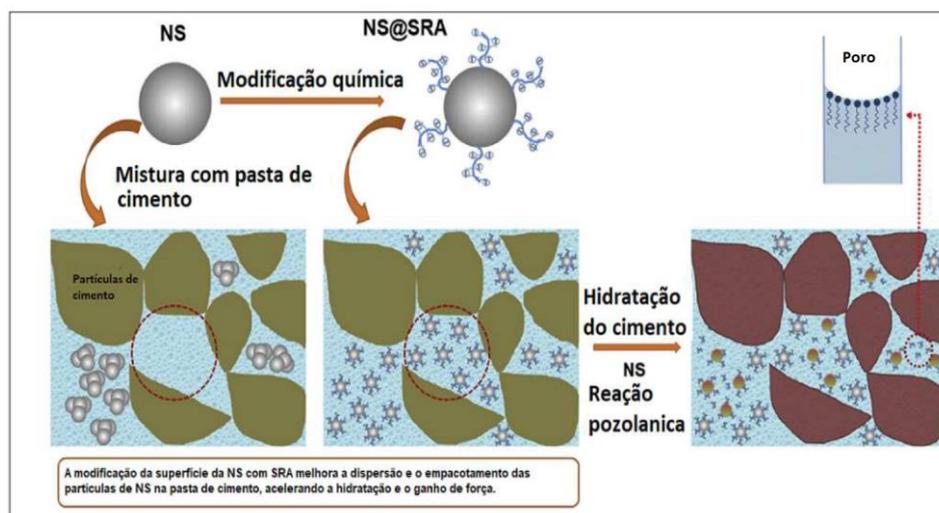


Figura 31: Ilustração de possíveis mecanismos dos efeitos do NS@SRA no aumento da força e na redução da retração da pasta de cimento (GU; WEI; *et al.*, 2017)

Segundo Gu *et al.*, (2018) a modificação superficial usando superplastificante à base de éter de policarboxilato (PCE) contendo agente de acoplamento de aminosilanos estimula a formação de uma estrutura núcleo-concha-concha, em que a concha de PCE exhibe propriedades aprimoradas de repulsão eletrostática e estérica conforme ilustrado na Figura 32.

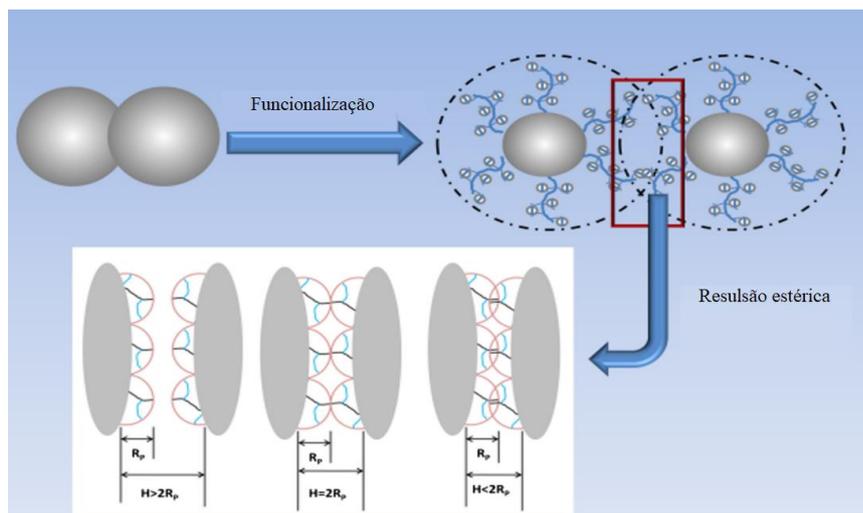


Figura 32: Ilustração esquemática da repulsão estérica fornecida pelo invólucro de NS@PCE (GU *et al.*, 2018)

Entre as propriedades mecânicas, o destaque para compósitos cimentícios com NSF foi a resistência à compressão. A Tabela 5 apresenta um resumo dos resultados desta propriedade nas referências consultadas. Vale destacar que os resultados desta tabela estão ligados diretamente amostras com NSFA ou com aminosilanos como ponte para ligação com outro reagente funcional.

Tabela 8: Principais resultados do ensaio de resistência a compressão em pesquisas sobre NSF (FRAGA; MARTINS; RÊGO, 2021; MARTINS *et al.*, 2020).

Pesquisas	Resistência à compressão	
	Idades das pastas	Principais comentários
(GU <i>et al.</i> , 2017a)	0,5, 1, 2 e 3 dias	O autor apresentou que as amostras com NS e NS@PCE, usando como ponte os aminosilanos, resultaram em resistência à compressão superior à amostra de referência a partir de 1 dia de hidratação. Os autores destacaram uma amostra especial de NS@PCE que obteve o melhor resultado de resistência à compressão. Esse resultado foi atribuído ao melhor estado disperso na matriz de pastas de cimento. O autor também supõe que a melhora na resistência à compressão pode ser atribuída à produção de C-S-H com quantidade ou qualidades diferentes.
(GU <i>et al.</i> , 2017b)	1, 3, 7, 14 e 28 dias	Os autores apontaram que a incorporação do NS@SRA melhorou a resistência à compressão da pasta de cimento nas idades precoces em relação à referência (sem adição). No entanto, quando comparado com a amostra referência

		contendo nanossílica (sem funcionalização), seu efeito acelerador de ganho de resistência é um pouco mais fraco até 7 dias. Os autores justificaram esse comportamento pelo fato das partículas NSF estarem cobertas com SRA. Esse “efeito protetor” da camada de SRA torna os núcleos de NS menos disponíveis como locais de nucleação para a formação de C-S-H, bem como para reagir com CH na solução de poros, portanto o ganho de força é relativamente mais devagar. Após 7 dias, a pasta adicionada com NS@SRA exibe uma força cada vez maior do que a pasta adicionada NS ao longo do tempo. Esse efeito foi atribuído a dois aspectos principais: melhoria da dispersão das nanopartículas e o efeito protetor se desfaz pela alteração da carga elétrica ao longo da hidratação.
(SUN <i>et al.</i> , 2017).	0,5, 1 e 3 dias	As pastas com 0,3% e 0,6% de NS@PCE foram superiores à pasta referência.
(GU <i>et al.</i> , 2020)	3 e 28 dias	Em geral, a incorporação de nanopartículas melhorou a resistência à compressão nas idades de cura inicial e posterior. Os autores atribuíram esse comportamento aos efeitos de nucleação e refinamento da microestrutura. A resistência à compressão das pastas de cimento contendo NS@GO foi 28,2% maior que a da amostra de referência (pasta sem adição de NS).
(RONG; ZHAO; WANG, 2020)	3, 7 e 28 dias	A NSFA com melhor dispersibilidade pode acelerar a hidratação do cimento e preencher os vazios internos do cimento. Tomando a idade de cura padrão de 7 dias como exemplo, a resistência à compressão da amostra de comparação (NS-0%) é 62,2 MPa, e a força das amostras com NS não modificado e modificado a 0,5% é de 65,3% e 69 MPa, que aumentam 5% e 11%, respectivamente.
(VASCONCELLOS <i>et al.</i> , 2020)	1, 3, 7 e 28 dias	As amostras de NSFA resultaram em resistências inferiores às amostras referências até os 3 dias de hidratação. No entanto, o melhor resultado de resistência à compressão aos 28 dias foi da amostra contendo 0,9% de NSFA.

Em todas as pesquisas citadas, o desempenho mecânico foi avaliado entre 12 horas e 28 dias de hidratação. Para todas as NSF investigadas (aditivo superplastificante à base de poliacrilato - PCE (GU *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2017), aditivo redutor de contração - SRA (GU *et al.*, 2017), óxido de grafeno - GO (GU *et al.*, 2020), grupos amina (RONG *et al.*, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2020), foi observado um aumento no desempenho mecânico das pastas após 7 dias de hidratação em relação às amostras de referências. Em contrapartida, a funcionalização do NS com grupos amina resultou na redução da resistência à compressão das pastas nas idades iniciais (até 7 dias) devido ao atraso nas reações de hidratação.

Após 14 dias de hidratação, a pasta com NS@SRA resultou em uma pequena redução na retração autógena em comparação com a pasta de referência, indicando que alguns núcleos de NS existentes nas partículas de NS@SRA foram gradativamente consumidos durante a reação pozolânica para produzir o C-S-H, liberando o SRA para mitigar a retração autógena. Assim, a aplicação de NS@SRA pode contribuir não só para aumentar a resistência à compressão de materiais cimentícios, mas também para reduzir a retração autógena em pastas de cimento, mitigando a ocorrência de trincas nas primeiras idades (GU *et al.*, 2017).

Com base neste capítulo foram escolhidos os ensaios utilizados para caracterização dos materiais desta pesquisa e foram mais detalhados no programa experimental.

2.6 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os primeiros itens da revisão bibliográfica (itens 2.1; 2.2; 2.3 e 2.4) abordaram as propriedades individuais da NS como NMCS. Esta revisão apontou que a utilização de NS apresenta um grande potencial para melhoria da qualidade do concreto, mas que, o controle em escalada manométrica dos materiais ainda pode acarretar alguns desafios para utilização da NS como NMCS (GU *et al.*, 2018, 2020; KONG, DEYU *et al.*, 2015). Entre os desafios principais encontrados estão a dispersão do material em meio cimentício, controle da retração autógena e a compatibilidade da NS com aditivos químicos.

A segunda parte da revisão (item 2.5) abordou a temática principal desta pesquisa, a funcionalização da NS. Entre os métodos de funcionalização revisados, o método de Stöber ou sol-gel é o mais utilizado em processos de funcionalização de NS. Outro detalhe importante apontado na revisão é grande variedade de métodos e a influência destes métodos nas caracterizações das NSF.

Neste âmbito não existiram estudos que avaliassem de forma objetiva e direta o teor de grau de funcionalização da NSFA sobre as propriedades cimentícias. Os trabalhos apresentados nesta revisão bibliográfica indicam que esse teor possa promover um efeito significativo no comportamento das NSF em meio cimentício. O que indica a necessidade de mais pesquisas para esclarecer o efeito do teor de aminosilano na NSF e o efeito destas em meio cimentício.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento desta tese, foi desenvolvido um estudo preliminar visando definir os materiais que foram utilizados, metodologia de produção das nanossílicas e o mais importante, e foco deste estudo, as proporções de APTES/NS que foram utilizadas para produção das nanossílicas funcionalizadas.

Para início do programa experimental foi feita a seleção e caracterização dos materiais, que foram empregados para produção das amostras de NSFA e das pastas de cimento Portland (cimento Portland, nanossílica, aditivos químicos e reagentes). Esses materiais e suas caracterizações foram abordados no tópico 3.2 desta tese, tópico intitulado “Materiais”.

Escolhidos os materiais, deu-se início ao programa experimental, que foi dividido em duas etapas: a Etapa 1 abrangendo o estudo preliminar, a caracterização das amostras de NSFA desenvolvidas e a escolha das amostras finais de NSFA. A Etapa 2 teve como objetivo investigar a influência da incorporação das NSFA produzidas com diferentes proporções de APTES/NS na nano/microestrutura das pastas de cimento Portland. Além das pastas, também foram produzidos microconcreto para estudo da resistência à compressão e para análise determinação do tempo zero e ensaio de retração.

Na sequência foi esquematizado o fluxograma com as etapas desenvolvidas neste trabalho.

3.1 FLUXOGRAMA

A Figura 33 apresenta o fluxograma do programa experimental que foi executado para desenvolvimento das NSF e avaliação da microestrutura das pastas de cimento Portland contendo NSFA com diferentes proporções APTES/NS.

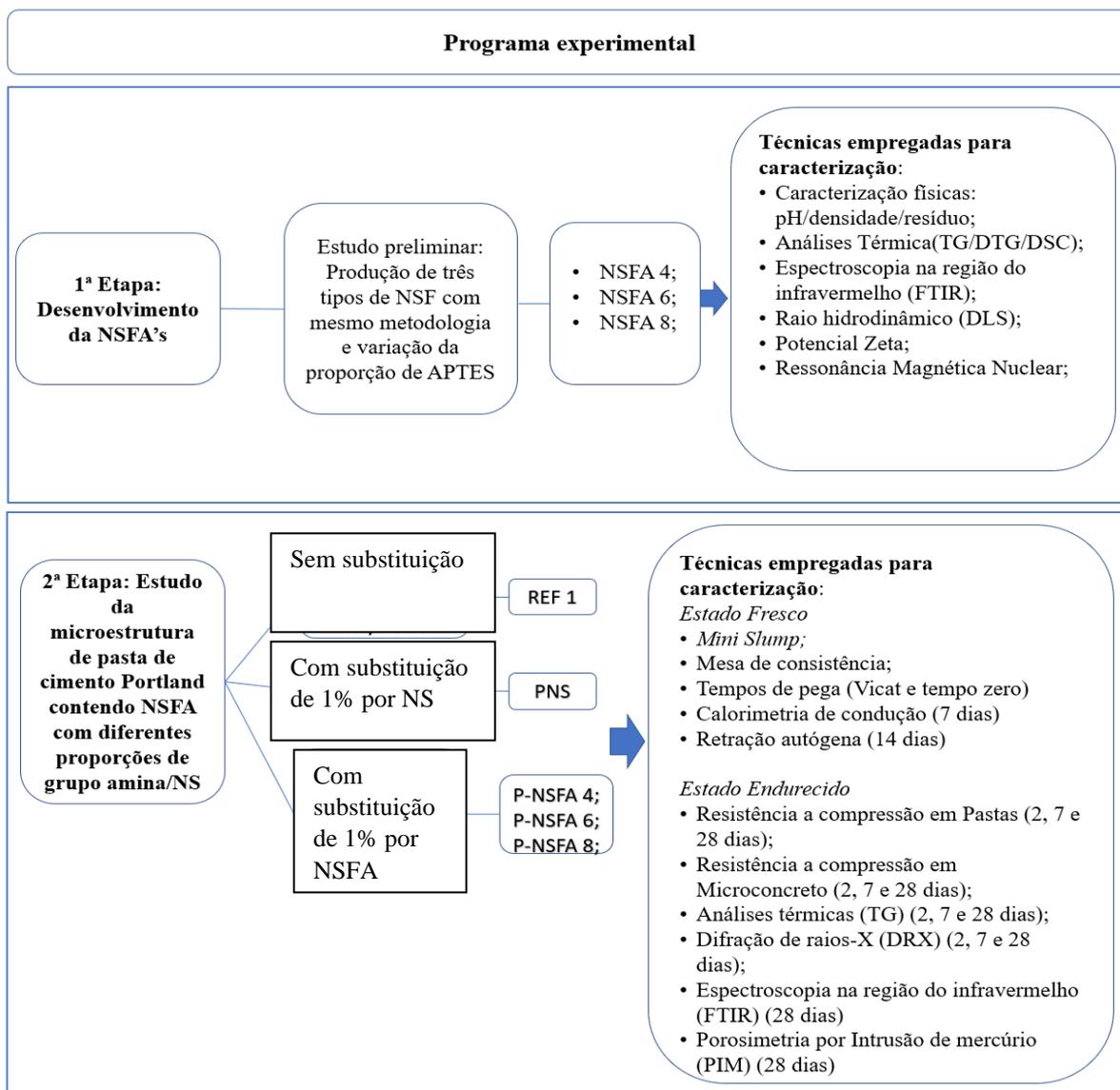


Figura 33: Fluxograma do programa experimental, contendo análise esquemática das duas etapas desenvolvidas, especificando os materiais e métodos de ensaio em cada uma das etapas.

3.2 MATERIAIS

Neste tópico foram apresentados o processo de seleção e caracterização dos materiais utilizados nesta tese. A etapa de caracterização foi capital para o entendimento das influências que o APTES pode provocar na NS pelo processo de funcionalização e por consequência nas microestruturas das pastas de cimento Portland.

Para o desenvolvimento do programa experimental, foram utilizados os seguintes materiais:

- Cimento Portland CP-V ARI (Cimento Montes Claros – HOLCIN);

- Nanossílica coloidal: nanossílica em suspensão com 30% de concentração de nano partículas de SiO₂ (NS), Levasil CB 30 - *Nouryon Chemicals*;
- Aditivo superplastificante Tipo 2 (NBR 11768-1:2019) – CONCERA SA8225;
- Reagente: 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES) com 99% de pureza, Sigma-Aldrich;
- Reagente: Diclorometano com 95% de pureza - SupraSolv;
- Reagente: Solução 0,5 molar de HCl;
- Água deionizada fornecida pelo equipamento MiliQ sistema - *Milipore* (Instituto de Química – UnB);
- Água.

3.2.1 Cimento Portland

O cimento Portland escolhido para esta pesquisa foi o cimento Portland CP-V ARI. Esta escolha foi baseada por disponibilidade no mercado e pureza em termos de teor de clínquer e menor teor de substituição, conforme NBR 16697 (ABNT, 2018).

O cimento utilizado na pesquisa foi fornecido pelo fabricante Montes Claros, do grupo HOLCIN, em sacos de 40 Kg, de um mesmo lote e especificado. Este cimento possui em sua composição a soma de clínquer e sulfatos de cálcio variando nos teores de 90 a 100% e teor variando de 0 a 10% de material carbonático, conforme limites de composição em massa apresentados na NBR 16697 (ABNT, 2018).

As caracterizações do cimento foram realizadas nos Laboratórios de FURNAS e no Laboratório de Materiais de Construção da Universidade de Brasília – LEM-UnB e foram apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Caracterizações físicas, químicas e mecânicas do cimento CP V.

Característica Determinada	Local do ensaio	Método de ensaio	Resultado	Limites NBR 16697 (ABNT, 2018)	
Massa específica (g/cm ³)	LEM	NBR NM 23 (ABNT, 2000)	2,99	-	
Área Específica Blaine (cm ² /g)	FURNAS	NBR 16372 (ABNT, 2015)	3466	≥3000	
Finura- Resíduo na peneira 75 µm (%)	LEM	NBR 12826 (ABNT, 2014)	4,6	≤6,0	
Tempo de Início de Pega (h:min)	LEM	NBR 16607 (ABNT, 2017)	141min	≥60	
Tempo de Fim de Pega (h:min)	LEM		200min	≤600	
Perda ao Fogo (PF)	LEM	NM 18/12	5,90	≤6,5%	
Resistência à Compressão (MPa)	1 dias	LEM	NBR 7215 (ABNT, 2018)	16,4	≥14,0
	3 dias			24,2	≥24,0
	7 dias			34,3	≥34,0
	28 dias			40,0	-

Na Tabela 10 encontra-se a caracterização da composição química desse cimento. As análises foram feitas em um equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720, com tubos de raios X com o material alvo sendo ródio (Rh). Este equipamento analisa a faixa de elementos que vai desde o sódio (11Na) ao Urânio (92U), na qual o espectro mostrado é o da linha Ti-U foi obtido com incremento de 0,02 e um tempo de vida de 100 s. Essa caracterização química foi realizada em dois momentos: antes do ensaio de perda ao fogo (PF) e depois do ensaio de PF. Este ensaio de caracterização foi realizado no Instituto de química da Universidade de Brasília (IQ- UnB).

Tabela 10: Componentes químicos do Cimento CP-V.

CP V	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SrO	TiO ₂	MnO	ZnO	Rb ₂ O	PF
	59,16 %	17,50 %	4,63 %	4,01 %	3,36 %	3,14 %	1,58 %	0,33 %	0,26 %	0,10 %	0,01 %	0,01 %	5,90 %

A granulometria do cimento Portland CP V ARI foi realizada, em um granulômetro a laser – CILAS 920 - do Laboratório da UEPG (Universidade Estadual de Ponta Grossa – Paraná). Na Figura 34 pode-se visualizar a curva de distribuição acumulada resultante desta análise.

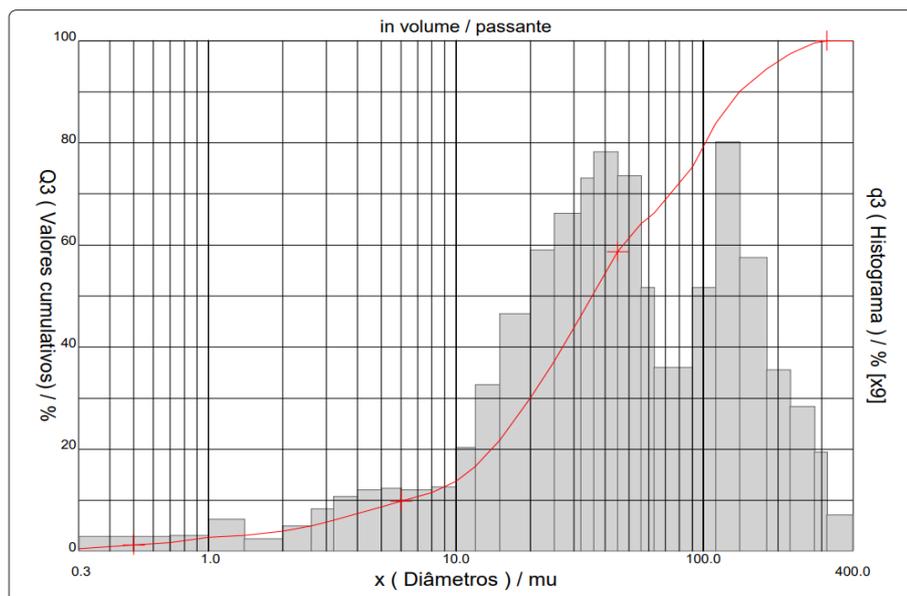


Figura 34: Distribuição granulométrica do Cimento Portland CP V ARI.

A granulometria do cimento foi classificada desta forma como contínua. Na Tabela 11, tem-se a caracterização da granulometria quanto a frequência acumulada, obtida pela curva granulométrica do cimento. Esta caracterização foi apresentada quanto ao diâmetro médio D10 (10% das partículas estão abaixo deste diâmetro), D50 (diâmetro mediano, 50% abaixo e 50% acima deste diâmetro) e D90 (90% das partículas estão abaixo deste diâmetro).

Tabela 11: Distribuição de frequência acumuladas da granulometria do Cimento Portland CP V

Material	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	Diâmetro médio (µm)
Cimento CP V	6,20	35,44	139,60	59,14

A análise qualitativa dos espectros de difração de raios X do cimento foi outro ensaio utilizado para caracterização. Neste ensaio buscou-se identificar as fases cristalinas ou amorfas do cimento. Os ensaios foram realizados utilizando-se difratômetro marca Bruker D8 Discover, no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – CRTI, Laboratório da Universidade Federal de Goiás - UFG em Goiânia. O difratograma das amostras é apresentado na Figura 35. Neste difratograma foram identificados os minerais silicatos de cálcio anidros (C₂S e C₃S), ferroaluminato de cálcio anidro (C₄AF) e periclásio (MgO), confirmando a composição química do respectivo tipo de cimento.

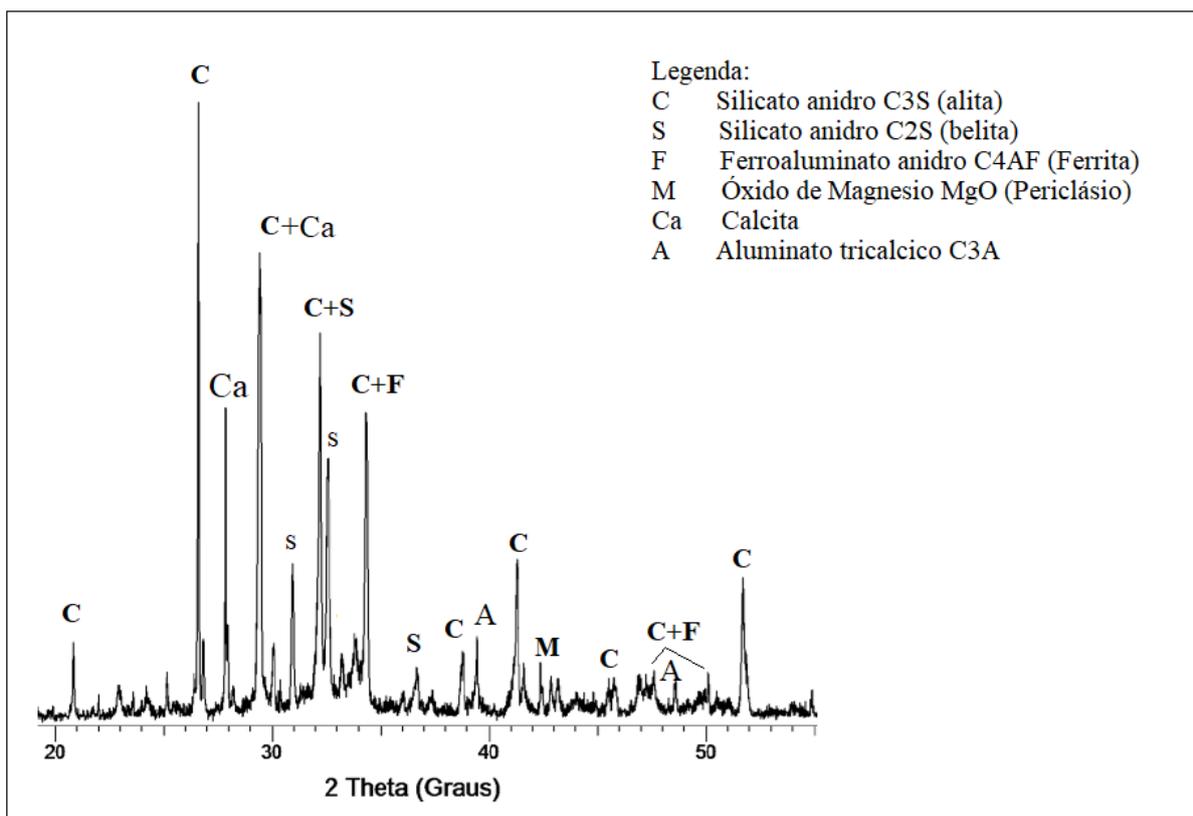


Figura 35: Difratoograma de raios X da amostra de cimento Portland CP V utilizado na pesquisa.

Com base nessas caracterizações, o cimento CP-V está de acordo com os requisitos de norma e pode ser utilizado nos ensaios desta pesquisa.

3.2.2 Água

Aqui foram utilizados dois tipos de água: a água deionizada e a água encanada.

A primeira é proveniente do processo de purificação Milli-Q sistema - *Milipore* (Instituto de Química – UnB). Este equipamento produz água ultrapura com resistividade igual a 18,2 MΩ cm⁻¹. A água deionizada foi utilizada nas dispersões de NSFA produzidas.

A água utilizada na ensaios da etapa 2 (pastas e microconcreto) foi proveniente da rede de abastecimento público, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento adicional.

3.2.3 Aditivo Superplastificante

Segundo informações do fabricante, CONCERA[®] SA8225 é um redutor de água e modificador de reologia de alto desempenho a base de policarboxilato, utilizado na produção de concretos com alta fluidez (“*Control Flow Concrete*” - CFC) em traços convencionais.

CONCERA® SA8225 foi formulado para aumentar a fluidez, ao passo em que oferece ampla capacidade de trabalho sem segregação no concreto.

Os aditivos a base de policarboxilato são amplamente usados como agentes redutores de água sendo inclusive utilizados em outras pesquisas com nanossílica funcionalizada (GU; RAN; *et al.*, 2017; LIU, XIN *et al.*, 2020; REN, CHUNRONG *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2017). Outra propriedade deste aditivo está na boa capacidade de dispersão das partículas (AGOSTINHO; ALEXANDRE, 2021; RONG; ZHAO; WANG, 2020; SOTERO *et al.*, 2020; XU, GUANLI; ZHANG; SONG, 2003).

As dosagens recomendadas pelo fabricante variam de 0,4% a 1,8%, com base na quantidade de ligantes totais. Este aditivo foi utilizado para atender às condições fixas de consistência das pastas de cimento, para que fosse mantida a trabalhabilidade entre as pastas desenvolvidas.

Foram realizadas caracterizações quanto ao teor de sólidos, parâmetro importante, pois determina o percentual de sólidos e, conseqüentemente tem-se o teor de água da dispersão utilizada para a dosagem das pastas. A Tabela 12 apresenta as informações adicionais sobre o aditivo verificados no laboratório de materiais da UnB – LEM, pelo laboratório de FURNAS e pelo laboratório de processos químicos do Instituto de Química (IQ) da UnB.

Tabela 12: Caracterização do aditivo superplastificante.

Método de Ensaio	Aspecto	Local do ensaio	Caracterização
NBR 11768-3 (ABNT, 2019)	Cor	FURNAS	Âmbar a marrom
	Aspecto	FURNAS	Líquido
	Homogeneidade	FURNAS	Homogêneo
	Massa específica	FURNAS	1,06 g/cm ³
	Teor de sólidos	LEM	27,44%
	pH	IQ	5,1
	Cloreto solúveis em água (Cl ⁻)	FURNAS	Isento

Do levantamento da caracterização do aditivo observa-se que o teor de sólidos foi de 27,44%, o que resulta num teor de líquidos de 72,66%. Este valor de líquidos foi utilizado para descontar na água dosada para as pastas de cimento Portland e microconcreto.

3.2.4 Nanossílica

A NS utilizada para o desenvolvimento das NSFA's com diferentes proporções de APTES/NS e também para produção das pastas foi adquirida na empresa *Nouryon Chemicals B.V*, sendo uma dispersão aquosa e alcalina de sílica coloidal com teor de sólidos de 30% (Informação do fabricante) de concentração de nanopartículas de SiO₂ em massa. Esta dispersão coloidal tem sido utilizada em variados estudos que adotaram NS como objeto (AGOSTINHO; ALEXANDRE, 2021; DA SILVA ANDRADE *et al.*, 2019; SOTERO *et al.*, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2020). O nome comercial do produto é *Levasil CB 30* (Figura 36).

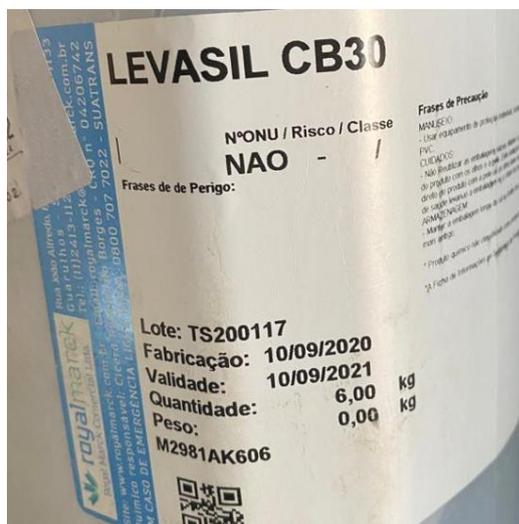


Figura 36: NS - Levasil CB-30

Segundo o manual do fabricante, a dispersão desta nanossílica é estabilizada com sódio e suas partículas são amorfas e transportam uma carga superficial negativa. As partículas de sílica são nanométricas, com diâmetro médio de partícula na faixa entre 3 e 150nm, sendo estas descontínuas, com forma esférica levemente áspera, superfície específica 30-1100 m²/g e estão presentes em uma distribuição estreita de tamanho de partícula (VASCONCELLOS *et al.*, 2020).

A aparência física da dispersão é de um líquido translúcido, ligeiramente mais viscoso que a água. Segundo recomendação, é especialmente desenvolvida para uso em concreto, com funções de controlar a estabilidade, a segregação e a perda de água, melhorar a durabilidade, reduzir a penetração de cloretos e promover desenvolvimento rápido da resistência (VASCONCELLOS *et al.*, 2020). Na Figura 37 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da NS utilizada nesta pesquisa. Observa-se a escala

nanométrica das partículas dispersas e seu formato. De acordo com Vasconcellos et al (2021) o tamanho das partículas desta amostra seria na ordem de 10nm.

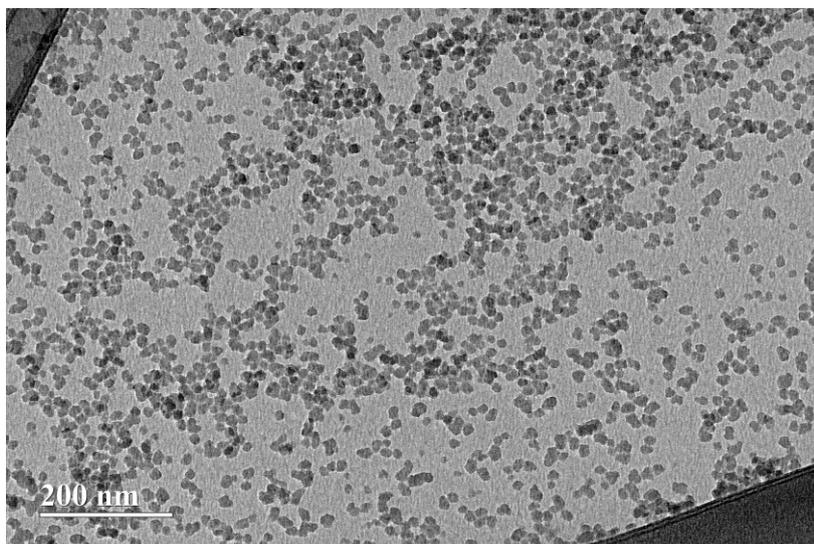


Figura 37 Imagem de MET da NS comercial utilizada neste trabalho.

A Tabela 13 traz a caracterização das amostras de NS fornecidas pelo fabricante NOURYON (2020).

Tabela 13: Caracterização da NS segundo o fornecedor NOURYON (2020)

Propriedade	Resultado
Natureza química	Sílica amorfa
Apresentação - estado físico	Solução aquosa coloidal – líquido
Cor-odor	Claro/ligeiramente turvo – odor suave
Teor de sílica em massa (%)	30
Tamanho aproximado das partículas	~ 3 – 150 nm
pH	10,5
Área superficial específica (m ² /g)	305
Viscosidade (MPa.s)	7
Densidade (g/cm ³)	1,2
Teor NaOH (%)	0,55

A escolha desta amostra de NS para uso nesta tese foi baseado nos trabalhos já elaborado com este material em processos de funcionalização (MARTINS *et al.*, 2020; SOUSA, 2017; VASCONCELLOS *et al.*, 2020). Além destas caracterizações temos o gráfico de DRX para a amostra de NS comprovando o estado amorfo da NS coloidal (Figura 38).

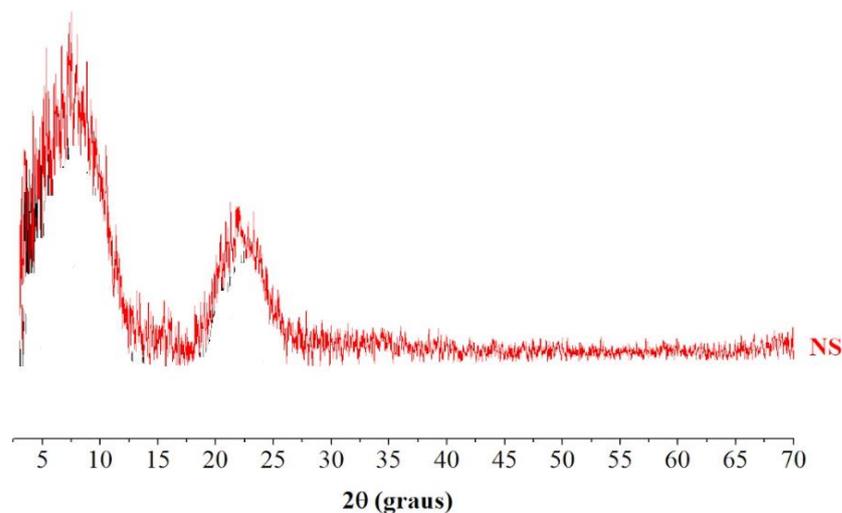


Figura 38: Difratograma da NS (Adaptado - Vasconcellos, 2021)

Neste difratograma é apontado a existência de duas bandas amorfas característica de amostras de NS e compatíveis com as informações do fabricante.

A caracterização das NSFAs desenvolvidas na pesquisa foram um assunto a parte e foi abordada na Etapa 1 (tópico 3.3) desta pesquisa.

3.2.5 Reagentes

Os reagentes utilizados nesta pesquisa estão listados a seguir:

- 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES) – SIGMA ALDRICH – 99% de pureza;
- Diclorometano PA – SupraSolv – 95% de pureza;
- Ácido clorídrico – Solução aquosa 0,5M preparada em laboratório;

Na Figura 39 é apresentado os reagentes em sua embalagem comercial. O APTES foi o reagente escolhido para enxertar grupos aminosilanos na superfície na NS. Este reagente foi utilizado em pesquisas similares com a mesma função (AMIRBEYGI; KHOSRAVI; TOHIDLOU, 2019; COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; MARTINS *et al.*, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2020). A Tabela 14 traz mais algumas propriedades fornecidas pelo fabricante (Sigma-aldrich). O certificado de análise feito pela Sigma-Aldrich foi disponibilizado no Apêndice A.

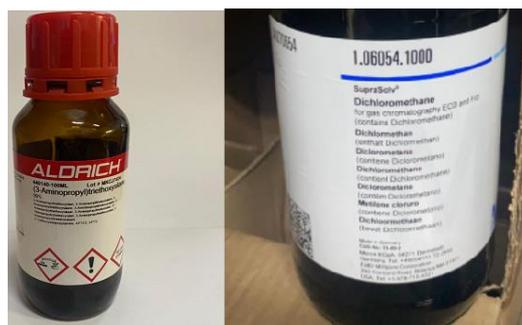
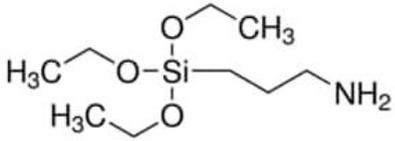


Figura 39: Reagentes utilizados para desenvolver as NSF. À direita o diclorometano e à esquerda o APTES.

Tabela 14: Características do APTES fornecidos pelo fabricante pelo número do lote (SIGMA ALDRICH).

Teste	Resultado	Especificação
Cor	Incolor	Incolor
Forma	Liquida	Liquida
Teste de cor	<10 APHA	<25APHA
Pureza	99,6%	>98,5%
Peso molar	221,37g/mol	221,37g/mol
Fórmula	$C_9H_{23}NO_3Si$	

Para o cálculo da quantidade dos reagentes e APTES utilizados na funcionalização da NSFA, utilizou-se a massa molar da sílica e do APTES, correspondendo a $60,07 \text{ g/mol}^{-1}$ e $221,37 \text{ g/mol}^{-1}$, respectivamente. O volume do APTES foi calculado a partir de um valor de densidade de $0,946 \text{ g/mL}$ obtido no catálogo da *Sigma Aldrich*. É interessante salientar que o volume total para cada síntese NSFA foi calculado, de modo a produzir quantidade significativa para utilização em estudos de pastas com cimento Portland.

3.3 ETAPA 1: AS NANOSSÍLICAS FUNCIONALIZADAS COM AMINOSILANO EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE APTES/NS

A parte experimental da etapa 1 teve o foco no desenvolvimento da nanossílica funcionalizada com aminosilanos (NSFA) escolhido, o 3-Aminopropiltriétoxissilano ou APTES.

Para execução da etapa foi necessário promover um estudo preliminar para escolha dos principais parâmetros que foram utilizados na produção da NSFA. O estudo preliminar é abordado a seguir.

3.3.1 Estudo preliminar

O ponto de partida do estudo preliminar para síntese das NSFA foi o trabalho realizado por Vasconcellos (2021). Outros trabalhos também contribuíram para promover as adaptações necessárias para formulação das NSFA (COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; GU; RAN; *et al.*, 2017; SOUSA, 2017). Conforme observado por Martins *et al.*, (2020) não há uma conformidade nos padrões metodológicos para produção de nanossílica funcionalizada, mas há algumas tendências e processos que podem ser melhorados. Logo houve a necessidade de verificar a eficiência da funcionalização da NS com APTES sob o aspecto químico por um estudo preliminar.

3.3.1.1 Procedimento de funcionalização

Para a preparação da nanossílica funcionalizada, foi adotado o método de silanização da superfície das nanopartículas por hidrólise/condensação, método baseado no processo sol-gel. Esse processo, apesar de simples, precisou ser modificado quanto ao que foi realizado por Colodetti (2013), Sousa (2017) e Vasconcellos *et al.*(2020). A principal alteração realizada no procedimento executado neste trabalho foi a remoção do reagente amônia e troca do álcool etílico por diclometano. Essa remoção foi feita com intuito de simplificar o processo e com a justificativa de que o meio reacional formando sem estes reagentes manteriam o padrão de funcionalização (meio básico).

A estabilidade da dispersão em pH básico para NS (de tamanhos bem pequenos) é de fato esperada, visto que isso implica na presença de cargas negativas superficiais. Na NSFA, apesar de haver ainda grupos silanóis, tem-se os grupos amina, que possivelmente alteram a estabilidade da dispersão (mesmo que tivessem mesmo tamanho de partícula) por conta da protonação da superfície. Observou-se que mesmo sem estes reagentes o processo conseguiu manter o pH básico e houve confirmação de funcionalização pelas técnicas de análise escolhidas.

Os procedimentos de funcionalização das nanopartículas foram realizados na temperatura ambiente utilizando um balão de fundo redondo acoplado a um condensador para evitar a

perda dos reagentes por evaporação. Os passos deste processo foram descritos com mais detalhes a seguir:

- (1) Adicionou-se em um balão de fundo redondo 100ml de diclorometano.
- (2) Adicionou-se 60 ml de NS coloidal, antes de ser adicionado ao sistema reacional a NS foi ultrasonicada por 10 minutos conforme metodologia de Fraga *et al.*, (2020). O procedimento de ultrassonificação pode ser observado na Figura 40.



Figura 40: Processo de ultrassonificação das NS e NSFA's.

- (3) Adicionou-se o APTES com auxílio de uma seringa nas proporções volumétricas escolhidas (APTES/NS). O sistema foi vedado e acoplado a um condensador para evitar a perda de reagentes por evaporação.
- (4) Iniciou-se a agitação mecânica constante (1500 rpm), à temperatura ambiente, durante 24 horas. A agitação foi feita com um agitador magnética conforme Figura 41.

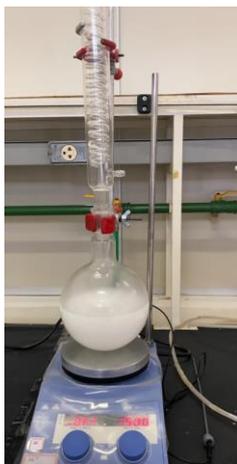


Figura 41: Agitação magnética do sistema reacional por 24 horas.

- (5) Após o período de agitação, transferiu-se a mistura bifásica para um funil de separação (Figura 42). De acordo com Vasconcellos (2021), essas duas fases formadas foram: uma fase orgânica mais densa (parte de baixo, contendo diclorometano) e uma fase aquosa, menos densa, orgânica, contendo a nanossílica (em cima).



Figura 42: Separação da fase orgânica da NSFA pelo funil de decantação.

- (6) A fase leitosa (com NSFA) foi coletada e armazenada em frascos de vidro. As amostras foram submetidas ao controle do pH com uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 molar até que o pH das amostras ficasse entre 9 e 11. As medidas de pH foram feitas durante todo processo com auxílio de um pHmetro disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos (LPDQ) do IQ-UnB.

(7) Por fim, 150 ml de água deionizada foi adicionado as amostras e levadas novamente ao ultrassonificador. O padrão de agitação da ultrasonificação para as NSFA's foi mesmo utilizado na NS antes de ser adicionada ao sistema reacional.

As amostras em seguida foram separadas e preparadas para realização dos ensaios de caracterização para avaliação da funcionalização.

O estudo preliminar teve como objetivo a determinação das proporções de APTES/NS que foram utilizadas para desenvolvimento das NSFA. A seguir são detalhadas as etapas do estudo preliminar.

3.3.1.2 Escolha das proporções APTES/NS do estudo preliminar

O ponto de partida para definição das proporções de aminosilano foi a proporção mássica de 1:7,77 (APTES:NS), parâmetro utilizado por Vasconcellos (2021). Nesta proporção mássica foi feito uma mistura de 52,5mL de APTES para um volume de 350ml de NS (proporção em volume de 9:60 APTES:NS). Decidiu-se usar como referência a proporção volumétrica pela facilidade em manusear as amostras em termos de seus volumes utilizados em laboratório. O volume de 60ml de NS foi o volume utilizado como base por conta da capacidade do balão volumétrico (250ml).

A proporção volumétrica de APTES/NS inicial testada para a NSFA foi de 8:60, essa proporção foi imediatamente inferior a utilizada por Vasconcelos (2021), buscou-se utilizar uma medida inferior devido ao efeito retardante encontrado esta autora na proporção 9:60. Nesta proporção, para cada 60 ml de NS foi adicionado a reação 8ml de APTES. Outras proporções inferiores foram tomadas diminuindo em 1ml o teor de APTES.

A nomenclatura das amostras seguiu o padrão da proporção volumétrica de APTES para 60ml de NS, como exemplo: a NSFA 8 é a nanossílica funcionalizada com aminosilano com a proporção em volume (APTES/NS) de 8:60, e assim por diante. A Tabela 15 apresenta as amostras, as proporções volumétricas escolhidas para o estudo preliminar e as proporções mássicas relacionadas.

Tabela 15 : Amostras de NSFA do estudo preliminar

Amostra	Proporção em volume (APTES/NS)	Proporção mássica
NSFA 3	3:60	1:2,59
NSFA 4	4:60	1:3,45
NSFA 6	6:60	1:5,18
NSFA 7	7:60	1:6,07
NSFA 8	8:60	1:6,91

Todas as amostras foram feitas individualmente e uma por vez. O início da amostra seguinte só era iniciado após os ensaios de caracterização da anterior estivessem concluídos. Essa ação foi necessária devido aos custos da operação e para não haver amostras com características próximas umas das outras. Por esse motivo não foi produzida amostra NSFA 5. O tópico a seguir detalha os ensaios de caracterização utilizados nas amostras preliminares.

3.3.1.3 Ensaios de caracterização para as amostras preliminares

Para caracterização inicial das amostras foram utilizados 3 ensaios:

- A espectroscopia no infravermelho (FTIR): foi feita através do equipamento Perkin Elmer FT-IR, Spectrum 400 do Laboratório multiusuário do Instituto de Química - UnB. As análises foram realizadas nas amostras sólidas, dispersas em KBr e preparadas em formato de pastilhas por meio de prensagem e avaliadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} , com 10 varreduras. Esta técnica foi utilizada para verificação da efetividade da funcionalização.
- Termogravimetria: este ensaio foi feito pelo analisador térmico simultâneo TGA/DSC, modelo Q600 (TA Instrumentes) com taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente a 1000 °C sob nitrogênio. O ensaio preliminar de TG/DSC foi realizado no CRTI em Goiânia.
- Espalhamento dinâmico da luz: o Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) foi utilizado para verificação do aumento do raio hidrodinâmico provocado pela funcionalização. Este ensaio foi realizado através do equipamento de determinação do potencial Zeta (Zeta sizer Nano Series) localizado no Laboratório de Análise de Águas – LAA – UnB.

Além destes ensaios as amostras foram caracterizadas pelo aspecto visual quanto a sua forma final (líquido, gel e sólido).

3.3.1.4 Resultados dos ensaios das amostras preliminares e escolha final

Para seleção das três amostras finais foram considerados quatro aspectos principalmente: o raio hidrodinâmico (Espalhamento Dinâmico de Luz - DLS), a termogravimetria (TG), a espectroscopia no infravermelho e a estabilidade coloidal (analisada visualmente, observou-se se a mistura manteve no estado líquido ou se tornou um gel).

A Tabela 16 traz a caracterização das amostras analisadas nesses aspectos com os ensaios de caracterização.

Tabela 16: Caracterização das amostras preliminares de NSFA.

Amostra	Proporção em volume (APTES/NS)	Perda de massa no intervalo 217°C a 800 °C	Raio Hidrodinâmico (nm)	Estabilidade coloidal visual
NS	-	2,66%	21,74	Líquido
NSFA 3	3:60	3,01%	23,1	Líquido
NSFA 4	4:60	4,90%	26,06	Líquido
NSFA 6	6:60	6,14%	64,4	Líquido
NSFA 7	7:60	6,88%	295,3	Líquido
NSFA 8	8:60	7,44%	858.8	Líquido/Gel

De acordo com o fabricante Sigma-Aldrich, o APTES tem sua decomposição iniciada na temperatura de 217°C e se estende até 800°C. Por conta disso, a perda de massa deste intervalo foi avaliada na Tabela 16. Observa-se que a perda de massa neste intervalo foi crescente em relação ao aumento da proporção de APTES/NS.

O ensaio de espectroscopia no infravermelho foi possível confirmar o enxerto do aminosilano na superfície das amostras. Na Figura 43 pode-se notar a presença de bandas de absorção associadas ao filme de APTES hidrolisado, ilustradas por diferentes modos vibracionais relacionados às ligações NH₂, CH₂ e SiO. A região espectral (3700–2800 cm⁻¹) é caracterizada por dois picos em 3300cm⁻¹ e 3290cm⁻¹ relacionados aos modos de estiramento assimétrico e simétrico de NH₂, respectivamente. Pode-se notar também uma banda larga variando de 3700 a 3200 cm⁻¹ associado ao modo de estiramento do hidrogênio em grupos Si-

OH, onde se pode apontar modos de estiramento do CH₂ em 2932 cm⁻¹ e 2883 cm⁻¹. Os picos relacionados a 1562 cm⁻¹ e 1484 cm⁻¹ são atribuídos aos modos de deformação de NH₂ dos grupos amina, que são fortemente ligados por hidrogênio aos grupos silanol para formar estruturas cíclicas. Além disso, pode-se observar o modo de deformação do Si-CH₂ com pico em 1410 cm⁻¹ e os modos de alongamento assimétrico da ligação Si O Si com pico em 1130 cm⁻¹ e 1044 cm⁻¹. Além disso, o modo de absorção em tesoura dos grupos Si-O-Si siloxano apresenta uma banda rasa com pico em 460 cm⁻¹ (MAJOUL *et al.*, 2015). Esses resultados sugerem que o APTES foi depositado com sucesso na superfície do Si.

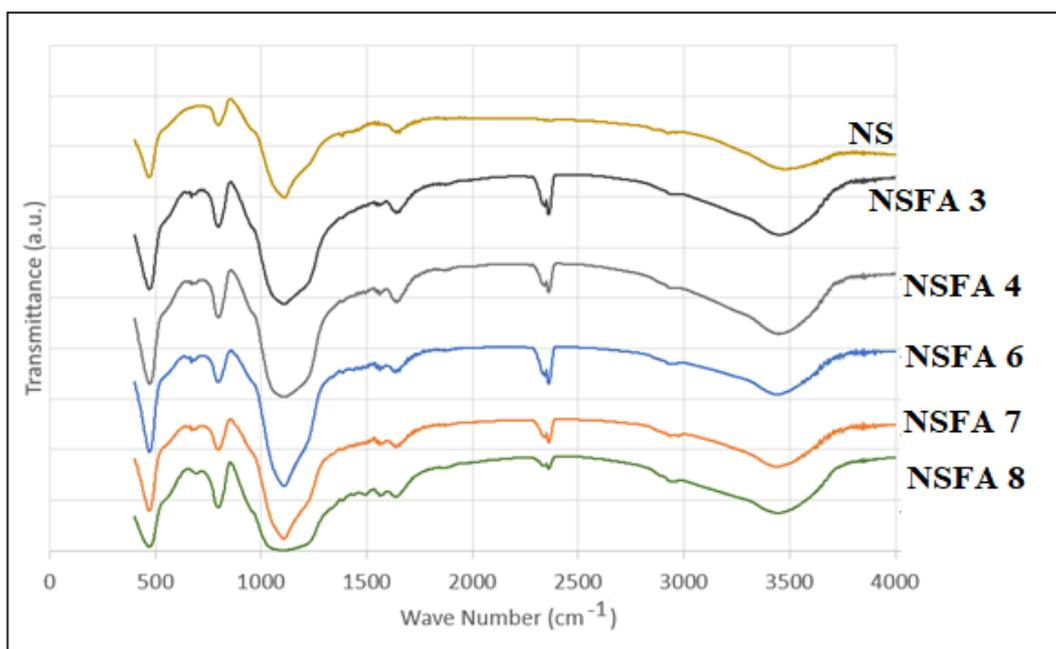


Figura 43: Espectros de FTIR iniciais das amostras preliminares de NSFA

De acordo com Collodetti *et al.* (2014), a superfície da nanossílica apresenta uma quantidade limitada de grupos OH disponíveis para realizar o acoplamento de novos grupos funcionais. Logo haverá um momento que mesmo aumentando a quantidade de APTES, não haverá como haver mais enxertos na superfície da nanossílica e haverá APTES excedente não enxertado. Esse APTES excedente conforme previsão pode sobrepor a primeira camada de APTES enxertada na NS, tornando a NSFA um sistema com multicamadas de APTES.

O ponto de concentração máxima de APTES enxertado em uma única camada na superfície da nanossílica foi aqui nomeado de ponto de saturação da funcionalização. E quando a NS atingir esse ponto diremos que ela estará completamente saturada ou apenas saturada.

Com base nesta consideração, a NSFA foi classificada em três tipos neste trabalho: a NSF saturada, parcialmente saturada e pouco saturada. A NSF saturada ocorre quando todos os grupos OH⁻ disponíveis para acoplamento na superfície da NS foram utilizados para enxerto de grupos funcionais. A NSF parcialmente saturada ocorre quando ainda há grupos OH⁻ disponíveis para acoplamento e a NSF pouco saturada ocorre quando há muitos grupos OH⁻ reativos disponíveis. A Figura 44 é apresentado um esquema com os tipos de saturação da superfície da NSFA.

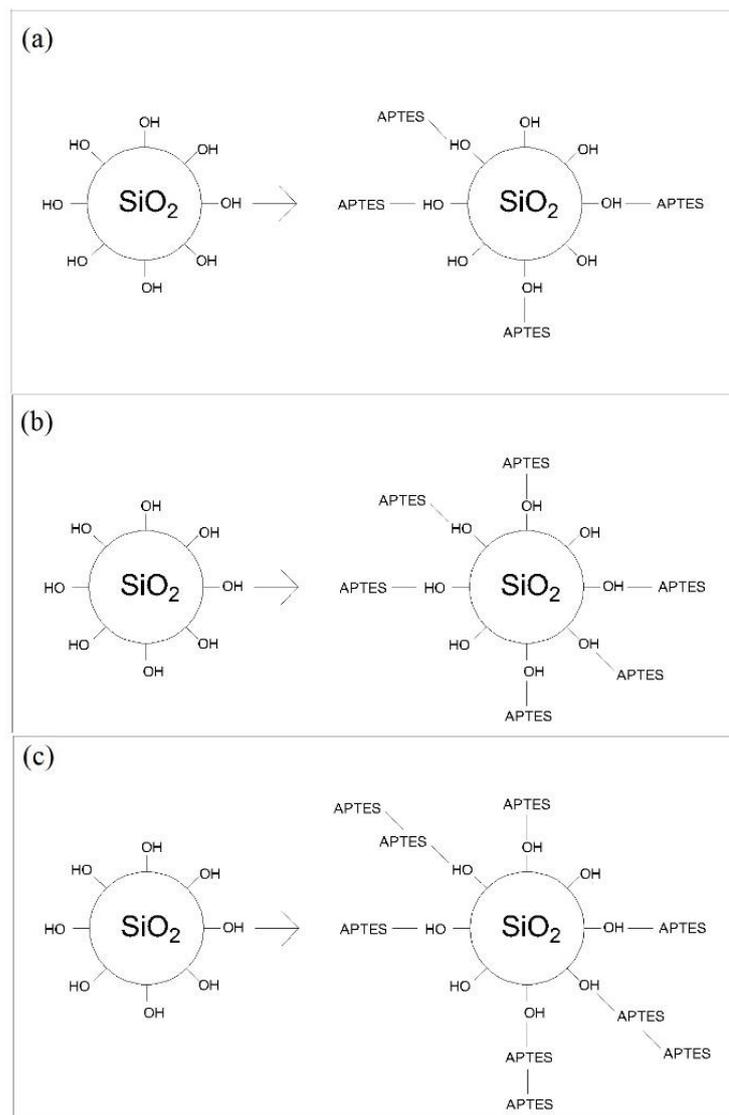


Figura 44: Esquemática da saturação da superfície da nanossílica: a) Parcialmente saturada; b) parcialmente saturada; c) saturada com excesso de APTES.

A intenção do estudo preliminar foi escolher uma amostra de cada tipo de NSFA conforme a classificação da saturação da superfície, total de 3 amostras com diferentes proporções de

aminosilano. Para seleção final das três amostras foram considerados 2 aspectos principalmente: o raio hidrodinâmico (Espalhamento Dinâmico de Luz - DLS) e a estabilidade coloidal (analisada visualmente, observou-se se a mistura manteve no estado líquido ou se tornou um gel). Estes resultados estão disponíveis na Tabela 16.

Atentando ao fato que nanopartículas são caracterizadas por possuírem dimensão entre 1 e 100nm, as amostras com tamanho maiores que 100nm foram aqui classificadas como saturadas. Verificou-se na bibliografia pesquisada que as amostras de NSF sempre apresentavam aumento de tamanho, mas não superior a 100nm. (BERRIOZABAL; DE MIGUEL, 2010; COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; GU; RAN; *et al.*, 2017; GU; WEI; *et al.*, 2017; LIU, XIN *et al.*, 2020; MONASTERIO *et al.*, 2015; VASCONCELLOS *et al.*, 2020). Dentro intervalo de 1 à 100nm, considerou-se a primeira metade (até 50nm) como amostras pouco saturada e acima de 50nm, como amostras parcialmente saturadas. Essa análise foi feita levando em consideração o tamanho médio das nanopartículas de sílica com 21,74nm.

Quanto a estabilidade coloidal, a NSFA 8 foi a única formando um gel ao final do processo, este fato, aliado aos resultados dos demais ensaios foi apontando como provável indício que a amostra estaria saturada e com excesso de APTES.

Com base então nestes resultados, e considerando que o aumento do raio hidrodinâmico nas amostras foi justificado pelo acoplamento dos grupos funcionais, comprovados por FTIR e TG/DSC (COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; GU; WEI; *et al.*, 2017; MARTINS *et al.*, 2020), temos as seguintes classificações das amostras do estudo preliminar:

- Saturada (raio hidrodinâmico >100nm): NSFA 7 e NSFA 8;
- Parcialmente saturada (100nm > raio hidrodinâmico >50nm): NSFA 6;
- Pouco saturada (raio hidrodinâmico <50nm): NSFA 3 e NSFA 4.

Para esta tese decidiu-se escolher uma opção de cada tipo de nível de saturação (saturada, parcialmente saturada e pouco saturada). A escolha então foi baseada pelo tamanho do aumento da partícula de NS (ou nível de saturação), confirmação da funcionalização química, pela estabilidade da solução final e pelo padrão de proporção. Com base nesses critérios as amostras escolhidas foram: NSFA 4, NSFA 6 e NSFA 8.

3.3.2 Caracterização complementar das amostras de NSFA e NS

Para confirmar que os silanos do APTES foram enxertados nas nanopartículas de NS e avaliar as propriedades da nova superfície da NSFA, foram realizados os seguintes ensaios complementares para a NSFA escolhidas e para a NS:

- Caracterização física e química inicial (massa específica, pH, perda ao fogo e teor de sólidos);
- Espectroscopia no infravermelho (IV), ensaio foi repetido em outro laboratório;
- Análise Térmicas (TG, DTA e DSC);
- Potencial ZETA;
- Ressonância Magnética Nuclear ^{29}Si

Alguns desses ensaios utilizaram a amostras no estado sólido: Análises Térmicas, Difração de raios-X, Espectroscopia na região do infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear. Para essas amostras foram necessárias realizar a secagem. Esse processo ocorreu ao ar em temperatura ambiente durante 7 dias e em seguida moída em um almofariz do tipo ágata.

3.3.2.1 *Caracterização física e química inicial*

A massa específica para a NS e NSFA's foram determinadas de acordo com NBR 11768-3 (ABNT, 2019). Aqui buscou-se informações sobre a densidade das dispersões coloidais, parâmetro de cálculo para dosagem utilizada na 2ª Etapa do programa experimental.

De acordo com Sousa (2017) o pH das amostras de NSFA é um fator essencial que determina a estabilidade das partículas de nanossílica coloidal. Esta determinação foi feita de duas formas: com auxílio das fitas de determinação pH para controle constante e utilizando o pHmetro do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da UnB ao final da etapa de preparação da amostra.

O ensaio de perda ao fogo é uma análise química, realizada conforme preconiza a IT.QA.100 (FURNAS, 2012). O ensaio foi realizado para avaliação do percentual de perda de massa da NS e NSF. Para a realização do ensaio, submeteu-se a amostra de $1,000\text{g} \pm 0,001\text{g}$ à calcinação em forno mufla à temperatura de $950\text{°C} \pm 50\text{°C}$ por 50 minutos, seguindo de esfriamento em dessecador, pesar e voltar a mufla em períodos de 5 min., até obter massa constante. Este ensaio foi realizado em FURNAS.

O teor de sólidos foi determinado visando-se determinar o teor de água para ser descontado nas dosagens de amostras de pasta de cimento Portland. Este ensaio foi realizado no LEM-UnB.

3.3.2.2 *Espectroscopia no infravermelho (IV)*

A espectroscopia no infravermelho (IV) de amostras foram registrados usando o equipamento Espectrômetro infravermelho Bruker Vertex-70, do Centro Regional para Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade Federal de Goiás (UFG). O IV é usado para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra através das vibrações específicas que cada tipo de ligação apresenta. No caso da nanossílica funcionalizada, as ligações em destaque são dos grupos silicosos.



Figura 45: equipamento Espectrômetro infravermelho Bruker Vertex-70 (CRTI, 2022)

A análises foram realizadas nas amostras sólidas, dispersas em KBr e preparadas em formato de pastilhas por meio de prensagem e avaliadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} , com 10 varreduras. Por meio dessa técnica foi possível obter informações qualitativas sobre a composição das amostras.

3.3.2.3 *Análises térmicas (TG)*

Foi utilizado o analisador térmico simultâneo Netzsch STA 449 F3 Nevio do CRTI - UFG. As análises térmicas serão realizadas com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente a 1000 °C sob nitrogênio. A TG foi realizada usando cadinhos de alumina carregados com aproximadamente 10 mg de pasta, com fluxo de gás de Nitrogênio.

As análises térmicas foram realizadas na amostra de nanossílica comercial (NS) e nas NSFA, buscando verificar as alterações de massa das amostras em função da temperatura, enquanto submetida ao aquecimento a uma taxa programada.

As medidas de termogravimetria (TG) foram realizadas em uma única corrida de temperatura, de modo a tornar os dados perfeitamente conectados e serão comparadas com amostragem de uma substância inalterável física e quimicamente, no intervalo de temperatura estudada, e com capacidade calorífica próxima à da amostra (substância de referência).

3.3.2.4 Raio Hidrodinâmico

O Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) foi utilizado para verificação do aumento do raio hidrodinâmico provocado pela funcionalização. Este ensaio foi realizado através do equipamento de determinação do potencial Zeta (Zeta sizer Nano Series) localizado no Laboratório de Análise de Águas – LAA – UnB.

Este ensaio, conforme Martins *et al.*, (2020), é amplamente utilizado para as caracterizações da NSF. E é fundamental para entendimento do nível de enxertos na superfície da NS. Este ensaio também foi realizado para as amostras preliminares.

Com esse ensaio foi possível determinar o raio hidrodinâmico das amostras de nanossílica e nanossílica funcionalizadas. E verificar se houve ou não aumento das partículas com a funcionalização. O sistema Zetasizer determina o tamanho medindo primeiro o movimento Browniano das partículas em uma amostra usando a Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e, em seguida, interpretando um tamanho a partir de teorias estabelecidas.

3.3.2.5 Potencial Zeta

Potencial Zeta foi utilizado para quantificar o potencial elétrico na superfície da NS e NSFA. Este ensaio foi realizado no laboratório de águas da Universidade de Brasília. É comumente conhecido que as superfícies de sílica são carregadas negativamente devido à desprotonação de grupos silanóis presentes na sua superfície. Na solução de poros alcalinos, cátions como Ca^{2+} pode ser adsorvido nas superfícies NS, como resultado, a carga superficial das partículas de NS pode mudar localmente de negativo para positivo.

GU *et al.* (2017a) observou que a amostra de NS apresentou um potencial Zeta negativo enquanto a amostra funcionalizada (NS@SRA) inicia com um valor positivo de 12 mV e se mantém constante após certa concentração de Ca^{2+} . Logo os processos de funcionalização causam uma protonação da superfície da NS. Este ensaio foi realizado no mesmo equipamento de DLS alterando apenas o modo de funcionamento e a porta amostra.

3.3.2.6 Ressonância Magnética Nuclear ^{29}Si (RMN ^{29}Si)

Segundo Nair *et al.* (2008) o RMN de estado sólido ^{29}Si sonda a estrutura local de um átomo de silício e fornece informações importantes quanto a composição e reatividade. A análise dos grupos silicosos por meio de RMN baseia-se nos deslocamentos químicos de ^{29}Si que dependem do grau de condensação dos tetraedros de SiO_4 no seu material.

Os espectros de RMN ^{29}Si , sonda sólida, foram obtidos a partir de pulsos de rádio frequência com duração de $4,2\mu\text{s}$. Para melhorar a relação sinal ruído o experimento é repetido (da ordem de 1000 até 3000 vezes) e é obtido um sinal médio. O tempo entre experimentos, necessário para permitir o retorno dos núcleos ao estado de equilíbrio, foi de 3600s para o caso do ^{29}Si . Todos espectros foram obtidos por transformada de Fourier a partir dos decaimentos medidos. Para a quantificação dos resultados é observado o relaxamento da rede espiral. E as diferenças acentuadas no T1 (tempo de relaxamento) nas ligações Q1, Q2, Q3 e Q4.

O aparelho utilizado foi o Bruker Magneto Ascend 600 MHz da Central analítica do instituto de química da Universidade de Brasília. O tratamento dos dados dos experimentos foi feito utilizando o software Topspin.

3.4 ETAPA 2: AVALIAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND CONTENDO NSFA

Essa fase do programa experimental foi realizada para atender ao objetivo de avaliar o comportamento da microestrutura de pastas cimentos Portland com a incorporação de nanossílica funcionalizada com aminosilano com diferentes proporções de APTES/NS. Além das pastas foi realizado de forma a completar os resultados ensaios em amostras de microconcreto.

Para a operacionalização da pesquisa, as variáveis serão classificadas em dependentes e independentes. As variáveis independentes são aquelas que afetam outras variáveis, mas não precisam estar relacionadas entre si. As variáveis dependentes são aquelas afetadas ou explicadas pelas variáveis independentes, variando de acordo com as mudanças nas variáveis independentes. Para este trabalho consideram-se como variáveis independentes:

- Tipos de nanossílica: quatro nanossílicas foram estudadas, a nanossílica coloidal comercial (NS), usada conforme recebida do fornecedor e três tipos de NSFA desenvolvidas com três diferentes proporções de APTES/NS.

- Idade para ensaio: quatro idades de hidratação das pastas de cimento foram escolhidas para realizar os ensaios mecânicos e microestruturais: 2, 7 e 28 dias.

As variáveis dependentes são os fatores-chave que se pretende explicar ou prever e que são afetados por outros fatores. Assim, foram definidas como variáveis dependentes, as propriedades ligadas à reologia, comportamento mecânico e de hidratação das pastas de cimento produzidas, com os respectivos parâmetros de ensaio, conforme seguem detalhadas:

Consideram-se variáveis dependentes:

- Teor de Aditivo superplastificante: Aditivo a base de policarboxilato em teor suficiente para manter o índice de consistência $120\text{mm} \pm 10\text{ mm}$ para as pastas;
- Calorimetria de condução: 7 dias;
- Tempo de pega: primeiras horas;
- Ensaio da mesa de abatimento para microconcreto: estado fresco;
- Retração: 14 dias;
- Análises térmicas (TG/DTG): 2, 7 e 28 dias
- Resistência à compressão das pastas: 2, 7 e 28 dias;
- Resistência à compressão de microconcreto: 2, 7 e 28 dias;
- Difração de Raios X (DRX): 2, 7 e 28 dias;
- Espectroscopia no Infravermelho (FTIR): 28 dias;
- Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM): 28 dias;

Alguns parâmetros deste estudo foram fixados para as pastas de cimento e microconcreto, a fim de reduzir o número de variáveis intervenientes nos resultados, padronizando e delimitando o escopo do estudo. São eles:

- Condições de cura: cura em água saturada de cal, conforme a NBR 7215 (ABNT, 2919);

- **Consistência:** A consistência das pastas foi fixada em $(110\pm 10\text{mm})$, mesmo valor fixado por Vasconcellos (2021). Esta medida visou facilitar o adensamento e moldagem dos corpos de prova. Para obtenção desta consistência fixa, utilizou-se adição de aditivo superplastificante à base de policarboxilato, de modo com que cada pasta resultasse em um teor de aditivo diferente.
- **Teor de aditivo do Microconcreto:** O teor de aditivo do microconcreto foi fixado no mesmo teor utilizado para as pastas.

A seguir foram apresentados os demais procedimentos de preparo das misturas, moldagem e cura dos corpos de prova das amostras produzidas.

3.4.1 Produção dos compósitos cimentícios

Foram desenvolvidos dois tipos de traços para o programa experimental. Um para as pastas que foram utilizadas para análise da microestrutura e outro para o microconcreto para melhor avaliação da resistência a compressão das amostras.

A utilização do microconcreto além de trazer uma abordagem aplicável ainda é vista pelos pesquisadores como um material que apresenta um desvio padrão menor em termos de resultados de resistência a compressão.

3.4.1.1 *Pastas de cimento Portland*

As pastas de cimento Portland foram preparadas com os materiais apresentados no tópico 3.2. A relação água/aglomerante escolhida foi de 0,35 e permaneceu constantes em todos os traços. O volume de água foi regulado em todas as amostras de forma a compensar o teor de líquidos nos demais componentes (aditivo, NS e NSFA's).

O teor de substituição NS/NSFA escolhido foi de 1%. Esse teor de NMSC foi escolhido com base no trabalho de Vasconcellos (2021), que encontrou o melhor resultado em termos de resistência e tempo do período de indução nas amostras com 0,9% de substituição de cimento por NSFA.

As quantidades de aditivo superplastificante (CONCERA) utilizadas foram provenientes de ensaios realizados preliminarmente, pelo método de tentativa e erro até que o valor da consistência pelo *mini slump* fosse encaixado dentro do espalhamento pré-determinado

(110±10mm). O mini slump é um ensaio baseado na técnica de Kantro (1980), que permite a comparação entre a consistência das pastas frescas de diferentes formulações.

Assim, foram confeccionadas 5 (cinco) pastas, considerando: 3 amostras com NSFA escolhidas do estudo preliminar (NSFA 4, NSFA 6 e NSFA 8) com 1% de substituição sobre a massa de cimento, uma amostra de referência sem nenhuma substituição e uma amostra com 1% de substituição por nanossílica comercial (a mesma utilizada no processo de funcionalização). Todas as pastas foram dosadas e produzidas no Laboratório de Materiais da Universidade de Brasília (LEM- UnB). A tabela dos traços utilizados está apresentada na Tabela 17.

Tabela 17: tabela de traços das pastas de cimento Portland.

Pasta de Cimento	Abreviação	Cimento (g)	Água (g)	NS (g)	NSFA (g)	Aditivo SP (%)	Espalhamento (mm)
100% CP V	P-REF	2000	695,94	-	-	0,28	119,72
99,0% CP V+	P-NS	1980	646,91	61,48	-	0,8	114,27
1%NS							
99,0% CP V+	P-NSFA4	1980	580,97	-	128,87	0,7	116,76
1%NSFA 4							
99,0% CP V+	P-NSFA6	1980	558,71	-	142,86	1,27	108,95
1% NSF 6							
99,0% CP V+	P-NSFA8	1980	563,93	-	137,93	1,25	114,23
1%NSFA8							

O cálculo da dosagem foi realizado considerando os teores de sólidos das dispersões NS, NSF e SP, de modo a garantir a mesma relação água/aglomerante para todas as pastas. Quanto ao teor de água existente nas dispersões NS, NSFA e Aditivo, este foi utilizado para ajuste da relação água/aglomerante de cada dosagem, sendo descontado da água inicialmente proposta para a dosagem.

Toda a preparação das amostras e paralisação da hidratação das pastas foi realizado no Laboratório de Ensaio de Materiais (LEM) da UnB (Universidade de Brasília). O preparo das pastas foi feito em sala climatizada com temperatura de 23±1 °C.

3.4.1.2 Microconcreto de cimento Portland e areia normal

A dosagem de microconcreto foi necessária para completar a avaliação das resistências a compressão das amostras. De acordo com alguns autores, os valores de resistência à compressão de pasta podem apresentar um desvio padrão acentuado e não corresponder com aplicações práticas (MANZANO, 2016; SOTERO *et al.*, 2020).

A areia utilizada para o microconcreto foi a areia normal produzida pelo Instituto de Pesquisas tecnológicas – IPT em São Paulo - SP. Esta areia é fornecida em embalagens de 25 kg, separadas nas seguintes frações granulométricas: grossa (#16), média grossa (#30), média fina (#50) e fina (#100). Para moldagem dos microconcretos foi utilizado quantidades iguais de cada fração granulométrica (Figura 46).

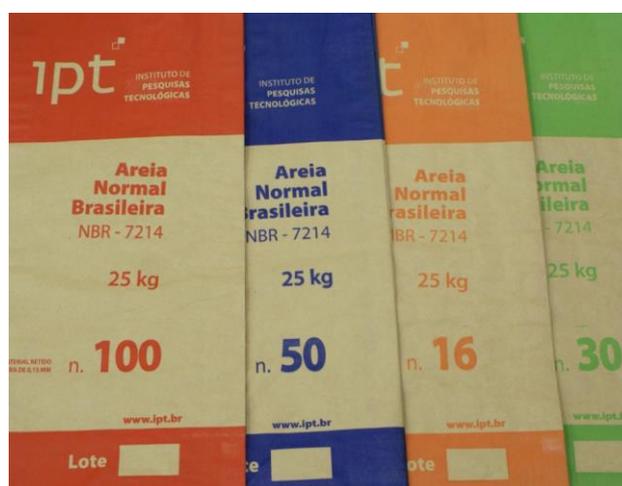


Figura 46: Areia Normal utilizado para produção do microconcreto (IPT, 2022).

Os demais materiais foram os mesmos utilizados para dosagem das pastas.

A Dosagem do microconcreto foi baseado no trabalho de Santos (2016). A Tabela 18 apresenta a dosagem dos microconcretos.

Tabela 18: Tabla de traço das amostras de microconcreto

Microconcreto	Abreviação	Cimento (g)	Água (g)	Areia Normal – em 4 frações (g)	NSFA ou NS (g)	Aditivo SP (%)	Abatimento (mm)
100% CP V	M-REF	700	695,94	334,85x4	-	0,28	227,5
99,0% CP V+	M-NS	693	646,91	334,85x4	21,52	0,8	237,5
1%NS							
99,0% CP V+	M-NSFA 4	693	580,97	334,85x4	45,11	0,7	209,5
1%NSFA 4							
99,0% CP V+	M-NSFA 6	693	558,71	334,85x4	52,79	1,27	209,5
1% NSF 6							
99,0% CP V+	M-NSFA 8	693	563,93	334,85x4	49,96	1,25	203,0
1%NSFA8							

3.4.1.3 Procedimentos de mistura

De acordo com Scrivener *et al.* (2016), ao misturar um compósito cimentício busca-se obter um material homogêneo de forma reprodutível. Assim, para haver possibilidade das amostras foram definidos parâmetros quanto: a velocidade de rotação do misturador, a forma de adição do aditivo superplastificante e o tempo de mistura.

A misturador utilizada para confecção das pastas de cimento Portland é apresentada na Figura 47. Este misturador, da marca Hobart, possui 2 velocidades e uma cuba de 5 litros acoplada.



Figura 47: Misturador utilizado para mistura das pastas de Cimento Portland.

Para as pastas, a sequência de introdução dos materiais no misturador foi padronizada, de modo a se obter homogeneidade na mistura, conforme segue descrita:

- (1) Primeiramente, foi colocado na cuba a mistura de água/superplastificante/NS ou NSFA.
- (2) Em seguida, foi acrescentada a mistura, os aglomerantes (cimento e adição). Esse conjunto foi mantido em repouso por 30 segundos.
- (3) Após o período de repouso, a pasta foi homogeneizada no misturador Hobart durante 1 minuto na velocidade lenta.
- (4) Após a homogeneização o misturador foi desligado e com auxílio de uma espátula foi realizado a raspagem da bacia do misturado para garantir que todo material participe da mistura, essa raspagem durou 30 segundos.
- (5) Por mais 30 segundos a amostra ficou descansando sem nenhuma agitação.
- (6) Em seguida o misturador foi ligado na velocidade alta por 1 minuto e meio.

Após a preparação das pastas, foi realizada o ensaio de mini slump para verificar se o espalhamento atingiu o valor predeterminado de 110 ± 10 mm, esse espalhamento é o mesmo utilizado por Vasconcellos (2021) e Fraga (2019) e foi desenvolvido por Kantro (1980). O valor do espalhamento foi tirado pela média de duas medições diametrais perpendiculares. Quando o espalhamento não ficou dentro desse intervalo, foi realizado uma nova mistura com diferente teor de aditivo superplastificante até alcançar a consistência desejada. Na Figura 48 é mostrado o procedimento de verificação do espalhamento das amostras.



Figura 48: Ensaio de mini slump de amostra de pasta de cimento Portland (P-NSFA 4).

Para o microconcreto foi utilizado misturador com capacidade de 10 litros e duas velocidades conforme



Figura 49: Misturador utilizado para mistura do microconcreto.

Para os microconcretos, foi utilizado a metodologia de mistura feita por Santos (2016). A sequência de mistura foi realizada na seguinte ordem:

- (1) Primeiramente, foi colocado na cuba as porções de areia normal e cimento (componentes secos). Esses materiais foram misturados durante 4 minutos em baixa rotação (140rpm).
- (2) Em seguida, foi acrescentada a mistura, água com aditivos superplastificante e NS ou NSFA dissolvido em uma pré mistura em um recipiente único. Essa

mistura dos componentes líquidos com o material que já estava na cuba foi feita ao longo de 1 minuto.

- (3) Após adição de água, foi realizado a mistura por 3 minutos na velocidade alta (285rpm).
- (4) Depois o misturador foi desligado por 1 minuto, sendo realizado a raspagem do material aderido as paredes da cuba neste período.
- (5) Por fim, os materiais foram misturados por mais 5 minutos na velocidade alta.

Teor de superplastificante utilizado nas amostras de microconcreto foi o mesmo utilizado para as pastas. Após o processo de mistura as amostras de microconcreto foram levadas a mesa de consistência para determinação do índice de consistência (ABNT NBR 13276, 2016). A Figura 50 apresenta a consistência média das amostras ao final da mistura.



Figura 50: Amostras de microconcreto na mesa de consistência - índice de consistência.

Durante o processo de mistura das pastas e microconcretos contendo as NSFA's, principalmente para as amostras contendo NSFA 6 e NSFA 8. Observou-se a formação de pequenas partículas de gel (Figura 51). A principal hipótese é que essas partículas são formadas devido ao acúmulo de água entre as longas cadeiras poliméricas enxertadas na superfície da NS.



Figura 51: Formação de pequenas partículas de gel na mistura dos componentes líquidos para a amostra P-NSFA 8.

Supõe-se que esse efeito contribuiu para aumento do teor de aditivo superplastificante para as amostras PNSFA 6 e PNSFA 8, já que parte da água de amassando ficou presa dentro deste gel. Este efeito é semelhante ao que aconteceu com o polímero super absorvente (SAP) utilizado por Manzano (2016) para conter a retração autógena, no entanto este autor utilizou o SAP saturado para não haver perda de água do sistema para o polímero.

Apesar disso, ao final dos procedimentos de misturas, as misturas apresentaram-se coesa e homogênea, reduzindo assim, a quantidade de ar incorporado.

3.4.1.4 *Moldagem dos Corpos de prova*

Depois da verificação da consistência pelo *mini slump* para as pastas e do índice de consistência do microconcreto pela mesa de consistência foram moldados quatro (4) corpos de prova para cada idade (2, 7 e 28 dias).

Os corpos de provas utilizados para as pastas e microconcreto foram os cilíndricos com dimensões de 5cm de diâmetro por 10 cm de altura, dimensão padronizada pela NBR 7215 (ANBT, 2019).

Para as pastas a moldagem foi feita sem necessidade de nenhum adensamento devido à alta fluidez do material. Para os corpos de prova de microconcreto foram moldados conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019).

Após a moldagem, os corpos de prova foram colocados em cura úmida por 24 horas. Neste período, para impedir mudanças na relação a/agl, a parte aberta das formas foi vedada com placas de vidro.

Após 24 horas, os corpos de prova foram desmoldados e submetidos à cura submersa (água + cal) até a realização dos ensaios mecânicos aos 2, 7, e 28 dias. Alguns corpos de prova não desenvolveram resistência suficiente para realizar a desmoldagem, essas amostras foram desmoldadas assim que possível. Esse efeito foi verificado nas amostras com NSFA 6 e NSFA 8.

3.4.1.5 *Procedimento pós rompimentos dos corpos de prova*

Nas idades de análise e 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 24 horas e secagem em estufa à 40°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 caracterização da microestrutura conforme ensaios do programa experimental. O fluxo do processo de paralisação da hidratação das pastas foi apresentado na Figura 52.

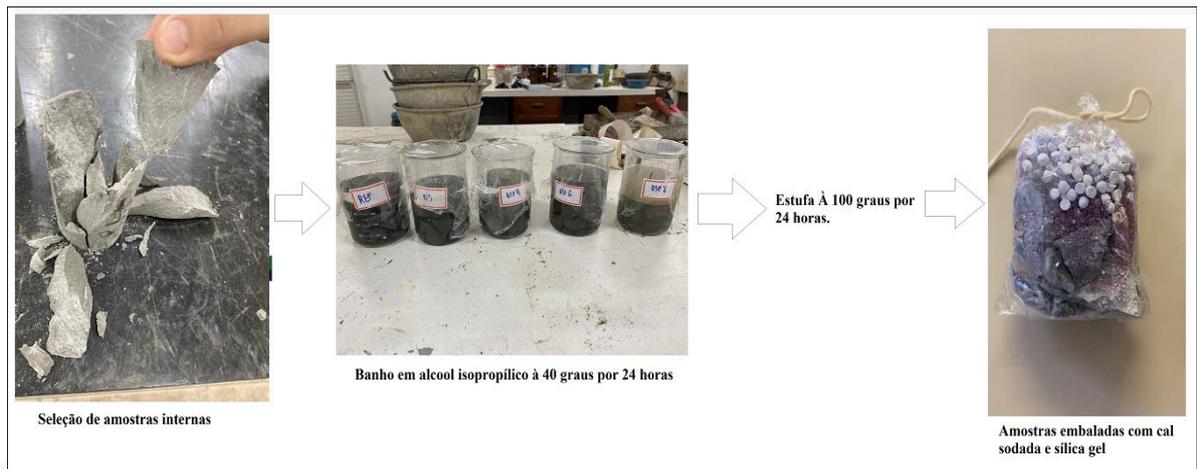


Figura 52: Processo de paralização da hidratação.

Para alguns ensaios também foi necessário a realização da pulverização. Esse procedimento foi realizado com auxílio de uma cápsula de porcelana com pistilo (Figura 53).

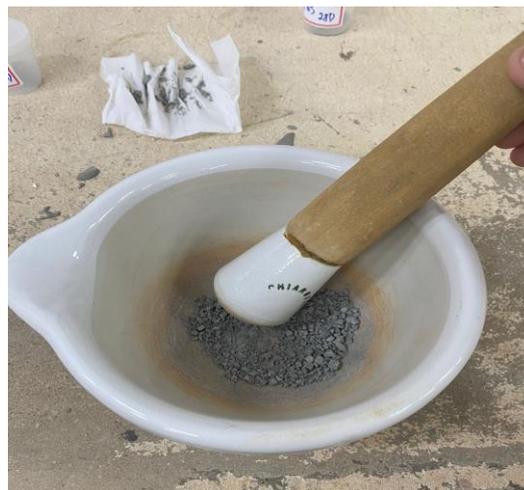


Figura 53: Procedimento para pulverização das amostras com hidratação paralisada.

Os corpos de provas não rompidos serviram para analisar a porosimetria pelo ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Para este ensaio foi cortado um cubo com aproximadamente 1cm de lado com auxílio de uma serra circular (corte em velocidade lenta e com água). Após o corte a amostra foi submetida a paralisação igual as demais amostras.

3.4.2 Avaliação das pastas de cimento no estado fresco

Foram realizados ensaios para verificar o efeito da NSF nas pastas de cimento no estado fresco: Índice de consistência, tempo de pega (pelo aparelho de Vicat) e tempo zero (microconcreto).

Após isso, foram avaliadas as pastas quanto à cinética de hidratação durante 7 dias pelo ensaio de calorimetria por condução isotérmica.

Todos os ensaios no estado fresco foram realizados em sala climatizada a $21 \pm 3^\circ \text{C}$, logo após a finalização da mistura das pastas.

3.4.2.1 Índice de Consistência

O índice de consistência foi realizado pelo *mini slump* para pastas de cimento (Kantro, 1980) e pela mesa de consistência para as amostras de microconcreto NBR 13276 (ABNT, 2016).

O valor os índices por ambos métodos foi tirado pela média de duas medições diametrais perpendiculares das amostras.

3.4.2.2 Tempo Zero

O tempo zero foi determinado com auxílio de um aparelho de ultrassom modelo *Ultrasonic tester E46* com 0,5KV (Figura 54). Este ensaio foi realizado no laboratório de Geotecnia da Universidade de Brasília.



Figura 54: Equipamento de ultrassom utilizado para ensaio de tempo zero.

Para determinação do tempo zero foi seguido os procedimentos executados por Manzano *et al.* (2015). Esta técnica foi baseada na metodologia proposta Silva (2007) e foi realizada em amostras de microconcreto, conforme traços da Tabela 18.

A técnica consiste na utilização de um molde de madeira prismático, em cujas extremidades são acoplados dois transmissores, um emissor e outro receptor, conectados a um aparelho de ultrassom próprio para experimentos com materiais cimentícios (Figura 55: Forma utilizada e ligação dos transmissores do aparelho de ultrassom na amostra de Microconcreto.). As ondas, de frequência constante, são transmitidas através do sistema de uma ponta a outra do molde. O eletrodo receptor, ao receber as ondas, calcula a sua velocidade de propagação em função do tempo de transmissão e do comprimento do molde. O aparelho de ultrassom transmite então as informações captadas pelos transmissores a um computador conectado ao sistema, o qual armazena os dados durante um período determinado. No Brasil, essa técnica tem sido utilizada para balizar o início da determinação experimental da retração autógena em concretos de alta resistência (MANZANO, 2016).



Figura 55: Forma utilizada e ligação dos transmissores do aparelho de ultrassom na amostra de Microconcreto.

É importante mencionar que para executar este ensaio foi necessário acoplar uma câmera para acompanhamento da leitura do aparelho ao longo do tempo, semelhante ao que foi feito com ensaio de retração. O tempo de ensaio foi de 24 horas ou até a marcação do tempo zero.

3.4.2.3 Tempo de pega

O tempo de pega das amostras de pastas de cimento Portland contendo NSFA foi realizado obedecendo A NBR 16607 (ABNT, 2017). Para moldagem das amostras foi utilizado o traço da Tabela 17.

Este ensaio foi importante para determinação do atraso do período de indução das amostras e comparação com os ensaios de calorimetria e tempo zero.

3.4.2.4 Calorimetria por condução isotérmica

A reação de hidratação do cimento é caracterizada por ser um processo exotérmico, ou seja, que libera calor. Logo, o entendimento da evolução da temperatura durante a hidratação do cimento possui grande importância para avaliar a interação das nanopartículas incorporadas ao cimento, durante a hidratação.

De acordo com Vasconcelos (2021), as curvas de taxa de calor liberado *versus* tempo de hidratação permitem obter informações importante referente à hidratação do cimento, tais como: o período de indução, a taxa de liberação de calor durante o período de aceleração, interpretada pela inclinação da curva de calorimetria, e o pico máximo de calor.

Os ensaios de calorimetria por condução isotérmica foram realizados nas pastas de cimento produzidas com NS e NSFA a partir das primeiras horas até 7 dia, nos Laboratórios de Furnas, utilizando-se o calorímetro de condução isotérmica Termométrica TAM AIR de oito canais com controle de temperatura (Figura 56), fabricado pela *TA Instrumentes* e a aquisição de dados se deu pelo software *PicoLog*.



Figura 56: Calorímetro de condução isotérmica Termométrica TAM AIR de oito canais com controle de temperatura.

Essa metodologia, não permite a aquisição dos dados de liberação de calor nos primeiros minutos de hidratação, uma vez que a mistura é introduzida no equipamento num período em que já estão ocorrendo as reações de hidratação do cimento, perdendo, assim, dados do

primeiro pico de liberação de calor. No entanto foi fixado o período máximo de 15 minutos entre o tempo do contato do cimento com a parte líquida e a disposição da amostra para início da leitura.

Para mistura dos traços foi utilizado a mesma proporção de mistura apresentada na Tabela 17.

A sequência de preparo das amostras execução do ensaio está descrita a seguir:

- a) Determinação da linha de base do calorímetro com os canais vazios;
- b) Início da estabilização de sinal pelo calorímetro (45min);
- c) Mistura das pastas externamente, sendo o ensaio iniciado em até 15 minutos após iniciada a mistura dos materiais cimentícios com a água. O procedimento para mistura das amostras foram: Inicialmente foi colocado dentro do recipiente metálico a amostra de cimento pesada (200 gramas) e em seguida todos os componentes líquidos (proporcionais, conforme Tabela 17). A mistura ficou em repouso por 1 minuto. Após o repouso iniciou-se por 3 minutos a agitação em um misturador mecânico de hélice digital RW20IKA de alta energia (10.000 – 30.000rpm), o qual possui um recipiente de alumínio para mistura, com hélice acoplada ao misturador mecânico (Figura 57).



Figura 57: Misturador de bancada com alta homogeneização e dispersão

- d) Introdução da pasta pronta na ampola e pesagem de sua quantidade (Figura 58);



Figura 58: Introdução da pasta pronta na ampola e pesagem de sua quantidade.

e) Execução do lacre das ampolas (Figura 59);



Figura 59: Execução do lacre das ampolas

f) Introdução das ampolas com as pastas e as ampolas vazias (branco) nos canais de leitura do calorímetro (Figura 60);



Figura 60: Introdução das ampolas com as pastas e as ampolas vazias (branco) nos canais.

- g) Marcação do tempo decorrido do contato líquido - sólido até a introdução da ampola no calorímetro;
- h) Cálculo da quantidade de cada componente a partir do peso da amostra inserida na ampola para cadastro dos componentes no software. A Tabela 19 apresenta o cálculo da composição de cada amostra colocada no calorímetro e o tempo que levou entre o preparo da pasta e o início do ensaio;

Tabela 19: Composição das amostras contida nas ampolas e tempo entre preparo das pastas e início do ensaio de calorimetria.

N° do porta amostras	Amostra	Tempo (min: seg.)	Peso das amostras (g)	COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA			
				Cimento (g)	Água (g)	Aditivo (g)	NS ou NSFA (g)
1	P-NSFA 4	09:51	4,05	2,96	0,87	0,02	0,19
2	P -NSFA 6	09:50	4,05	2,96	0,83	0,03	0,21
3	P-NSFA 8	10:10	4,12	3,01	0,85	0,04	0,21
7	P -REF	08:50	4,66	2,99	1,04	0,01	0,00
8	P-NS	08:55	4,04	2,95	0,96	0,02	0,09

- i) Início da aquisição de dados (72 horas com aquisição de dados a cada 3 segundos). A partir das intersecções do trecho horizontal com a reta traçada no período de pré-

indução (calor de molhagem) e a reta obtida por extrapolação da linha de regressão do período de aceleração, foi calculado o período de indução (Figura 61).

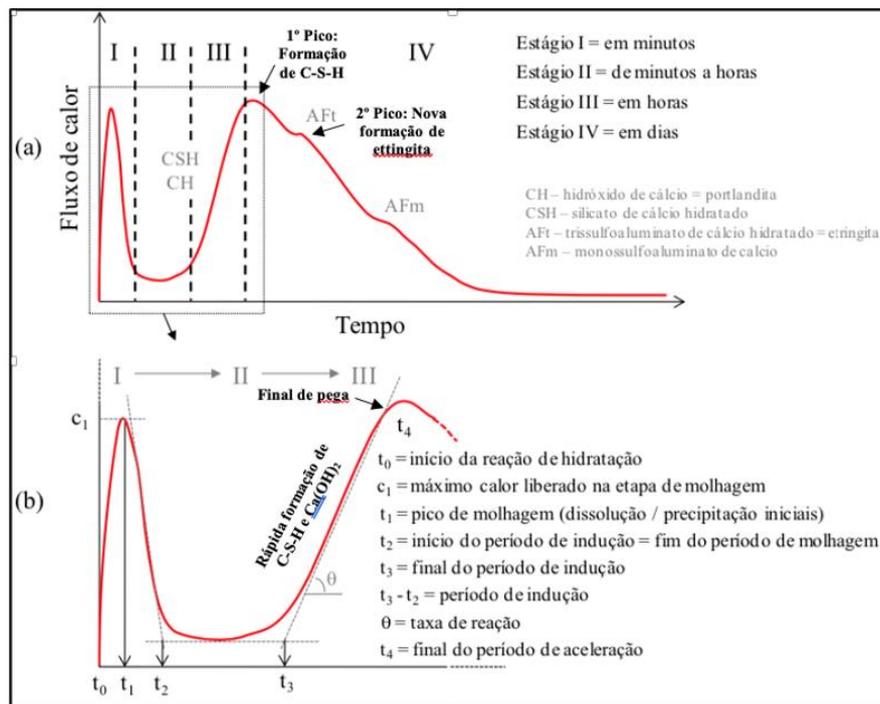


Figura 61: Representação gráfica da curva de evolução de calor durante as reações de hidratação de pasta de cimento em função do tempo: (a) curva do fluxo de calor dividida em estágios; (b) definição de cada estágio (ANDRADE, 2016; VASCONCELLOS *et al.*, 2020).

3.4.3 Avaliação da microestrutura e nanoestrutura das pastas no estado endurecido

Para a avaliação da nano e microestrutura das pastas, serão realizados os seguintes ensaios nas idades especificadas:

- Resistência à compressão (2, 7 e 28 dias);
- Difração de raios -X (2, 7 e 28 dias);
- Análise térmica (TG/DTG) (2, 7 e 28 dias);
- Porosimetria por intrusão de mercúrio (28 dias);
- Espectroscopia na região do infravermelho (28 dias);
- Retração (14 dias);

O estudo em diferentes idades exige o processo de paralisação da hidratação, que será feito de acordo com a seguinte metodologia, adaptada de Scrivener *et al.* (2016). Após realização do ensaio de resistência à compressão, fragmentos da parte interna serão separados. A paralisação da hidratação das pastas de cimento será feita imergindo-as em isopropanol durante 24 horas e secagem em estufa a 40 ± 1 °C durante 6 horas. Por fim, as amostras serão acondicionadas em recipientes com sílica gel e cal sodada. As amostras para análise na microsonda serão obtidas de um corpo de prova não ensaiado. Os corpos de prova cilíndricos serão cortados utilizando uma máquina de corte com disco diamantado. Os discos com aproximadamente 2mm de espessura serão obtidos do centro da amostra e então submetidos ao mesmo processo de paralisação da hidratação. Depois desse processo, os discos serão talhados com uma espátula metálica, obtendo amostras com espessura de 2mm e largura/comprimento inferiores a 1cm.

3.4.3.1 Retração Autógena

Para determinação da retração autógena, foi executada a metodologia de Tazawa e Miyazawa (1999), adaptada por Silva (2007). Essa mesma metodologia também foi utilizada por Agostinho (2020) e Palma e Silva (2021).

Para execução deste ensaio foram moldados de três corpos de prova prismáticos de microconcreto, de 75x75x285mm, sempre retirados da mesma betonada, em formas metálicas. As formas utilizadas foram baseadas nos experimentos de Silva (2007) e as mesmas utilizadas por Palma e Silva (2021).

A deformação autógena foi determinada de modo unidirecional e horizontal. Em cada um dos orifícios, um pino metálico feito de barras rosqueadas e inserido para que sejam realizadas as leituras de variação autógena através de relógios comparadores, com precisão e 0,001mm. Esta metodologia pode ser melhor visualizada e compreendida na Figura 62.

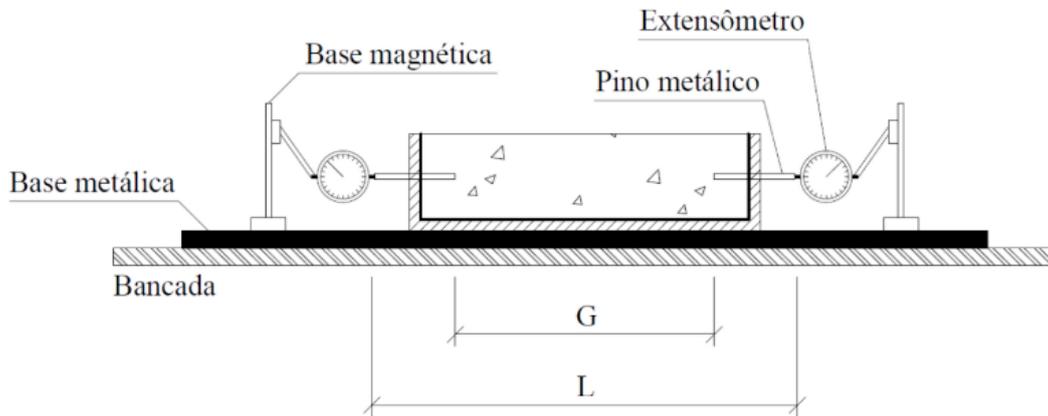


Figura 62: Esquema de determinação da retração autóloga feito por Agostinho (2021)

Para determinar a retração autóloga, a equação abaixo pode ser utilizada:

$$\Delta L = \frac{(X_{ia} - X_{0a}) + (X_{ib} - X_{0b})}{G}$$

Onde:

ΔL = deformação relativa de comprimento, antes da desforma;

X_{0a} , X_{0b} = leituras iniciais nos extensômetros;

X_{ia} , X_{ib} = leituras nos extensômetros horizontais em um determinado tempo i ;

G = distância entre as extremidades interiores dos pinos metálicos (ajustada em 22cm).

Os procedimentos para moldagem foi o mesmo feito por Palma e Silva (2021) e seguindo as recomendações da ASTM C192/C192M (2016):

- a) Preenchimento das laterais dos corpos de prova com folha de poliestireno de 1mm (Figura 63);
- b) Imagem do pino acoplado a barra para as medições com relógio comparador, fixado na forma com uma rosca borboleta pela parte de fora, e com uma rosca simples por dentro (Figura 63).
- c) Adensamento dos corpos de prova realizado com haste metálica (duas camadas com 30 golpes)

- d) Selagem dos corpos de prova com papel sulfilme e fita adesiva, para evitar a perda de água (Figura 63).

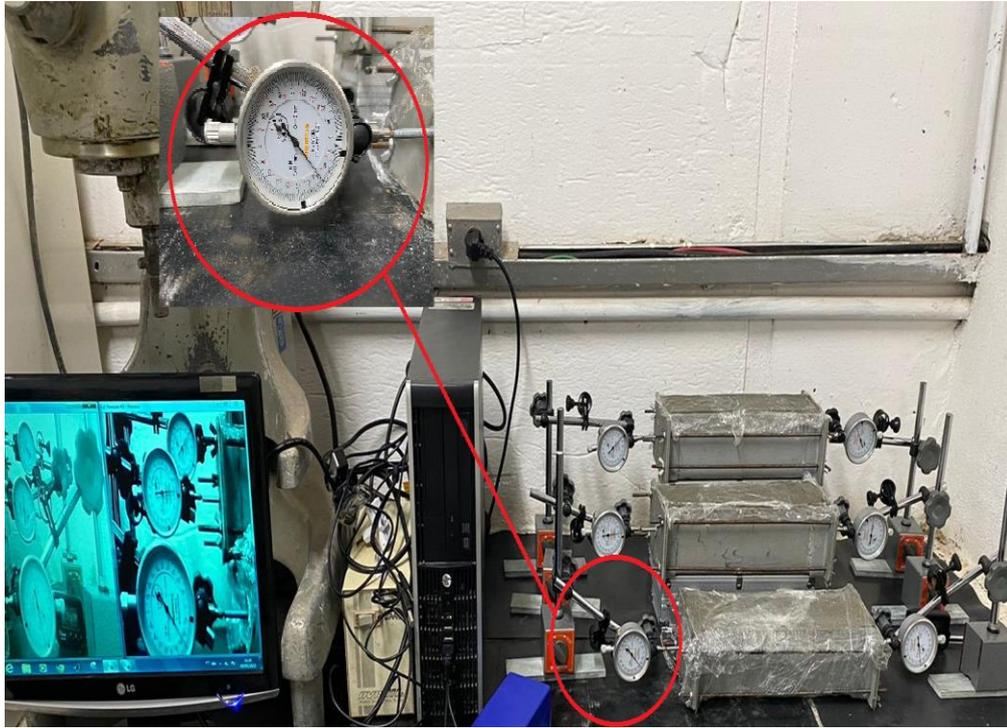


Figura 63: Montagem final do ensaio de retração com detalhe para posicionamento do relógio e pino.

Conforme observado na montagem final para o ensaio de retração autógena (Figura 63). O registro das medições foi feito através de webcams ligadas a um notebook, através do software *Yawcam*. As medições foram realizadas com frequência de 10 minutos (até 72h), 1h (até 7 dias) e 8h (até 14 dias).

Adotou-se nessa pesquisa para a determinação de tempo zero, a metodologia desenvolvida no trabalho de Manzano (2016) com utilização de ondas emitidas por um ultrassom. Esse tempo foi utilizado como marco para início das medições de retração par as amostras.

3.4.3.2 Resistência à compressão

Para verificar a resistência à compressão das pastas e microconcreto, três corpos de prova de cada traço foram retificados e rompidos em uma máquina universal para ensaios mecânicos em cada uma das seguintes idades: 2, 7 e 28 dias. Os procedimentos de rompimento obedeceram a NBR 7215 (ABNT, 2019).

Com os resultados de resistência à compressão das pastas e microconcreto foi realizado uma análise estatística descritiva no software IBM SPSS Statistics V22. Em seguida foi feito uma

análise de variância (ANOVA) no software MS Excel para verificar se houve diferença significativa da resistência a compressão entre as pastas estudadas aos 28 dias de hidratação. Após a realização da ANOVA foi realizado o teste Duncan no software *Statistics 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 a compressão das pastas aos 28 dias de hidratação (SOTERO *et al.*, 2020).

3.4.3.3 *Difração de raios-x (DRX)*

A difração de raios-X para avaliação de pastas de cimentos é utilizada para identificação das fases cristalinas para estudo da hidratação das pastas. As idades analisadas serão de 2, 7 e 28. A técnica de DRX é uma ferramenta aplicada com frequência em estudos de hidratação de cimento, após a interrupção da hidratação da amostra em diversas idades. O DRX também permite a determinação da composição mineralógica dos sólidos cristalinos presentes em um material.

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro *Bruker D8 Discover*, utilizando-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , detector unidimensional Lynxeye, intervalo de 2θ de 5° a 100° , com passo de $0,01^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

3.4.3.4 *Análises térmicas (TG/DTA)*

As amostras que serão utilizadas serão obtidas a partir dos fragmentos de pasta com hidratação paralisada. Esses fragmentos serão moídos com auxílio de almofariz de ágata em data próxima à realização do ensaio. Para padronizar a dimensão das partículas, o material moído será peneirado utilizando a peneira de $88\mu\text{m}$. O material retido será recolocado no almofariz, repetindo a moagem. Esse processo será repetido até que não haja material retido.

Foi utilizado o analisador térmico simultâneo Netzsch STA 449 F3 Nevio do CRTI - UFG. As análises térmicas serão realizadas com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente a 1000°C sob nitrogênio. A TGA foi realizada usando cadinhos de alumina carregados com aproximadamente 10 mg de pasta, com fluxo de gás de Nitrogênio.

Os ensaios termodiferenciais e termogravimétricos têm sido amplamente aplicados no estudo de materiais cimentícios em consequência das mudanças físico-químicas que ocorrem em tais materiais quando são submetidos ao aquecimento. Os parâmetros de ensaio serão: massa inicial de amostra de 10 ± 1 mg, faixa de temperatura analisada foi de 50 a 1000°C , com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de N_2 com fluxo de 100 mL/min e cadinho de platina. Será utilizado a função Dual Sample do equipamento, que permiti a realização do ensaio com duas amostras ao mesmo tempo.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que permite o monitoramento, durante aquecimento, da diferença de temperatura existente entre a amostra e o material de referência. A termogravimetria (TG), por sua vez, baseia-se na medição, em função da temperatura, da variação de massa de amostras submetidas ao aquecimento pré-definido, como por exemplo quantidade de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em pastas de cimento Portland.. Portanto, a termogravimetria permite analisar o desenvolvimento da hidratação do cimento por quantificação dos compostos hidratados formados. Com TG e DTA também é possível estimar as quantidades de C-S-H primário e secundário de acordo com o método simplificado desenvolvido por Guerrero e Goñi (2009).

3.4.3.1 Espectroscopia no infravermelho (IV)

As amostras analisadas no IV tiveram a idade de 28 dias. O ensaio será realizado na Universidade Estadual de Goiás, em um equipamento de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do modelo PerkinElmer FT – IR Spectrometer, Frontier, ligado a um computador cujos dados são gerados pelo software WinFIRST-FTIR. A região do infravermelho compreende $4000 - 400\text{cm}^{-1}$.

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. De acordo com Taylor (1997), as bandas de absorção observado nos espectros de infravermelho podem ser relacionadas com a vibração das diferentes ligações químicas presentes em uma amostra.

Nesta pesquisa a técnica de espectroscopia no infravermelho foi realizada para estudar os principais produtos de hidratação das pastas com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas.

3.4.3.2 *Porosimetria por intrusão de mercúrio*

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio teve como objetivo, a verificação da porosidade e avaliação da distribuição do tamanho dos nano poros das pastas. Foram utilizadas amostras das pastas em formatos prismáticos, retiradas do terço médio do interior dos CdP's cilíndricos confeccionados especificamente para o ensaio. Este ensaio realizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (IFSC/USP). O equipamento utilizado foi o Micromeritics Poresizer, modelo 9320. Foi utilizado um ângulo de contato de 130°C , mercúrio com tensão superficial de $0,485\text{ N/m}$ e densidade de $13,5335\text{ g/mL}$. A faixa de pressão utilizada no ensaio variou de aproximadamente $0,50\text{ psi}$ até $29.472,38\text{ psi}$.

O instrumento iniciou então o processo de aumento gradual de pressão que provoca a intrusão de mercúrio na estrutura porosa da amostra, geralmente por patamares pré-definidos. Este processo foi separado em duas fases, correspondendo a primeira a uma pressão máxima um pouco superior à pressão atmosférica e a segunda à pressão máxima indicada pelo operador. Após atingido o valor máximo, a pressão desce por patamares até à pressão atmosférica, o que se designa por extrusão. Um software registou os valores de pressão e o volume de mercúrio introduzido na amostra. Considerou-se que o volume de mercúrio que penetra na amostra corresponde ao volume de poros acessíveis na amostra. Nesta pesquisa o ensaio de Porosimetria por intrusão de mercúrio tem o objetivo de caracterizar a porosidade e avaliar a distribuição do tamanho dos poros nas pastas. Para a realização deste ensaio foram preparados prismas da parte central dos corpos de prova em forma de cubos com aproximadamente 1 cm de lado, utilizando serra circular diamantada. As amostras foram estocadas em sacolas plásticas contendo sílica gel e cal sodada até a realização do ensaio.

Os resultados dos ensaios obtidos nos ensaios abordados no programa experimental foram discutidos e apresentados a seguir.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo foram apresentados os resultados e discussões sobre os procedimentos desenvolvidos no programa experimental envolvendo a caracterização das amostras de NSFA's e as pastas de cimento Portland contendo as NSFA's.

Os resultados e discussões foram apresentados conforme ordem apresentado no programa experimental. Inicialmente a caracterização da NS e NSFA's e pôr fim a influência da NSFA com diferentes proporções de APTES/NS no comportamento das pastas no estado fresco e no estado endurecido, principalmente em sua microestrutura.

4.1 ETAPA 1: AS NANOSSÍLICAS FUNCIONALIZADAS COM AMINOSILANO EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE APTES/NS

Aqui foram apresentados os resultados gerais da caracterização das NSFA's desenvolvidas no programa experimental. O objetivo nas análises aqui apresentadas foi avaliar as NSFA's quanto a sua composição, estabilidade coloidal, estabilidade térmica, morfológica, utilizando para isso as técnicas avançadas de análises micro e nano estrutural. Essas análises também foram importantes para compreensão dos efeitos das NSFA's em compósitos cimentícios estudados aqui.

4.1.1 Caracterização física e química inicial.

Os ensaios de caracterização física e química gerais foram apresentados na Tabela 20. Entende-se como gerais as características de uso padrão de um material. No caso das NSFA's foram coletadas características quanto: a coloração da dispersão, massa específica, pH, Perda ao fogo e teor de sólidos.

Tabela 20: Resultados de ensaios de caracterização gerais.

Tipo de Nanossílica	Cor da dispersão	Massa específica (g/cm ³)	pH	Perda ao Fogo (%)	Teor de sólidos (%)
NS	Transparente	1,23	10,44	5,40	32,53
NSFA 4	Branca com transparência	1,19	10,05	8,56	15,52
NSFA 6	Branca	1,17	10,21	9,70	13,26
NSFA 8	Branca leitosa	1,17	9,52	16,61	14,01

Ao observar a coloração das dispersões produzidas (Figura 64) nota-se que quanto menor a proporção de APTES/NS mais próximo a amostra se assemelhava da cor da NS, ou seja, o aumento da proporção de APTES/NS aumentou a opacidade do material.

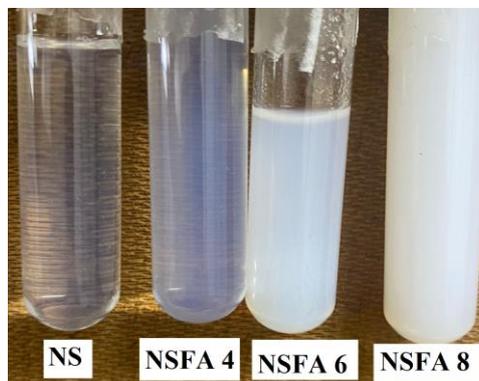


Figura 64: Cor da dispersão apresentada pelas amostras.

Esse comportamento quanto a coloração também foi observado por outros autores (COLLODETTI, 2013; GU *et al.*, 2018; GU; WEI; *et al.*, 2017; VASCONCELLOS *et al.*, 2020). De acordo com Gu *et al.* (2018) Esse comportamento é justificado pelo aumento do tamanho das partículas. As amostras com maiores teores de APTES tiveram aumento significativo de tamanho, conforme confirmaremos nos resultados de DLS. Esse comportamento também indica que pode ter havido o processo de gelatinização (ALFAYA e KUBOTA, 2002). Neste processo as nanopartículas (NP) são caracterizadas por formarem longas cadeias poliméricas lineares.

Os valores de massa específica das amostras de NSFA se mantiveram próximas a massa específica da NS. O reagente APTES e a água deionizada utilizada no processo de desenvolvimento das NSFA apresentam massa específica próximas a 1g/cm^3 (APTES com $0,946\text{g/cm}^3$ e água com $1,01\text{g/cm}^3$). Logo, a tendência das amostras finais foi apresentarem massa específica um pouco abaixo do que amostra de NS. Os valores variaram entre $1,19\text{g/cm}^3$ a $1,17\text{g/cm}^3$.

O pH das amostras foi definido durante o estudo preliminar que seria mantido entre 9 e 11. Essa região de pH possibilita uma melhor estabilidade coloidal as amostras (COLLODETTI,

2013; VASCONCELLOS *et al.*, 2020). Os resultados das amostras ficaram mantidos nessa região (ajustados quando necessário com a solução de 0,5M de HCl).

O ensaio de perda ao fogo realizado nas amostras apontou que quanto maior o teor de APTES nas amostras maior foi o percentual de perda ao fogo. Nesse quesito a amostra NSFA 8 apresentou perda ao fogo de 14,61%, quase 3 vezes mais que a amostra de NS (5,40%). As amostras NSFA 4 e NSFA 6 apresentaram perda ao fogo de 8,56% e 9,70%, respectivamente. Esse resultado também pode indicar que houve maior percentual de água adsorvida nas amostras com maior proporção de APTES/NS. Esse mesmo comportamento foi encontrado no trabalho de Gu *et al.* (2016) em amostras de NSF com variação do teor de PCE. Na ocasião a porcentagem de PCE variava entre as amostras de NSF entre 15%, 30% e 60% da massa da NS. A amostra contendo 60% apresentou maior perda de massa, resultado semelhante ao ocorrido nesta pesquisando em que a variação foi no teor de APTES.

O teor de sólidos foi determinante para dosagem dos traços de pastas de cimento Portland e microconcreto. As amostras de NSFA (NSFA 4 com 15,52%; NSFA 6 com 13,26% e NSFA 8 com 14,01%) apresentaram teores de sólidos próximas umas das outras, mas distante da amostra NS (32,53%). Esse efeito ocorreu por conta do acréscimo de água deionizada ao final do processo de funcionalização, diminuindo o teor de sólidos.

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A eficácia da funcionalização das nanossílicas com grupos amina foi avaliada qualitativamente e semi-quantitativamente comparando-se os espectros de infravermelho (FTIR/KBr) para a NS e NSFA's em amostras no estado sólido. A Figura 65 apresenta os espectros de FTIR das amostras analisadas.

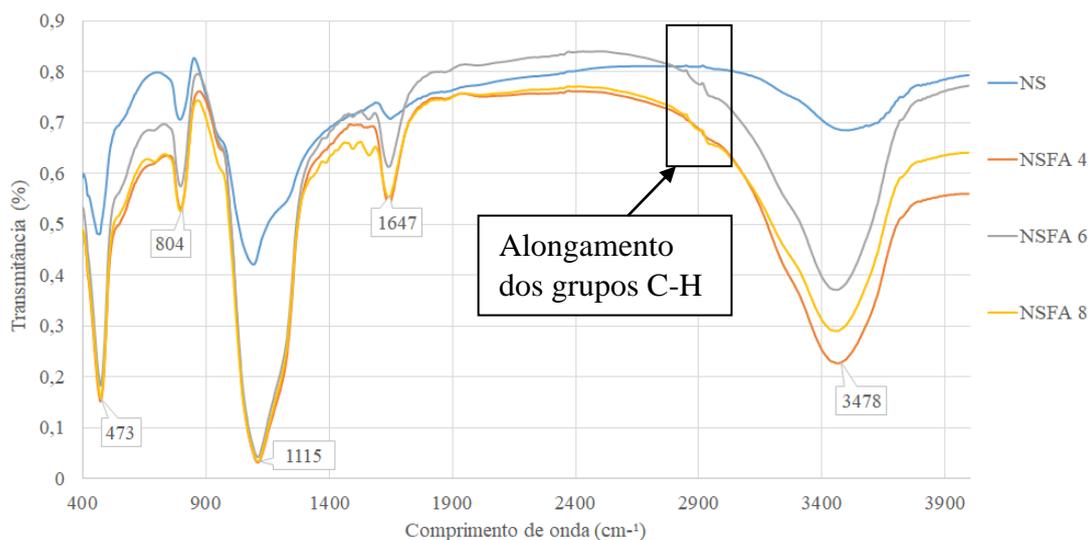


Figura 65: Espectro FTIR completo das amostras de NS e das NSFA's.

Analisando os espectros apresentados, todas as amostras de NSFA apresentaram o mesmo padrão. As primeiras bandas fortes observada foi nos comprimentos de onda de 473 cm^{-1} e 1115 cm^{-1} , essas bandas estão relacionadas à vibração de estiramento do Si-O-Si. Essas absorções foram mais pronunciadas nas amostras de nanossílica funcionalizada, conforme observado na Figura 66. Essa mesma banda associada a esse estiramento é comum em amostras de NS em outros trabalhos (FENG *et al.*, 2020; GHORPADE *et al.*, 2015; MAJOUL *et al.*, 2015).

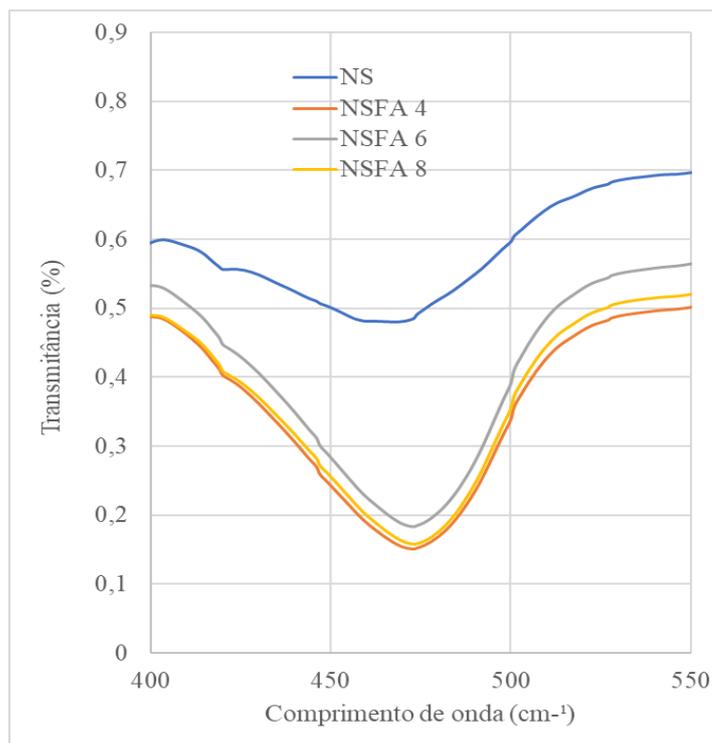


Figura 66: Detalhe da faixa do espectro de FTIR relacionado ao estiramento Si-O-Si em região próxima a 473cm⁻¹.

Feng *et al.* (2020) analisaram os espectros de amostras com NSF com grupos PCE e para as amostras funcionalizadas foram encontrados o mesmo comportamento: bandas do estiramento Si-O-Si mais pronunciadas em amostras funcionalizadas. De acordo com Majoul *et al.* (2015) as amostras funcionalização acabam tendo mais movimentos assimétricos que provocam atenuação nas bandas de absorção nos espectros de FTIR.

Os picos próximos a 3478 cm⁻¹ em todas as amostras correspondem à vibração de alongamento de OH (SUN *et al.*, 2017 e VASCONCELLOS, 2021). A presença deste pico indica a existência de grupos hidroxilas e uma grande quantidade de moléculas de água na superfície e no espaço da intercâmara ligados à superfície das nanopartículas (NS) e à água adsorvida na superfície da NS.

O espectro APTES, apresentado na Figura 67, foi disponibilizado para que fosse possível comparar as bandas existentes no APTES com as bandas que poderiam surgir após a funcionalização do aminosilano na superfície das nanopartículas NS. O espectro apresentou-se com as bandas comumente relatadas na literatura devido à presença do grupo amina (estiramento N-H na faixa de 3367 cm⁻¹, dobramento N-H em torno de 1298 cm⁻¹, dobramento N-H em torno de 799 cm⁻¹ e estiramento C-N em 1388 cm⁻¹).

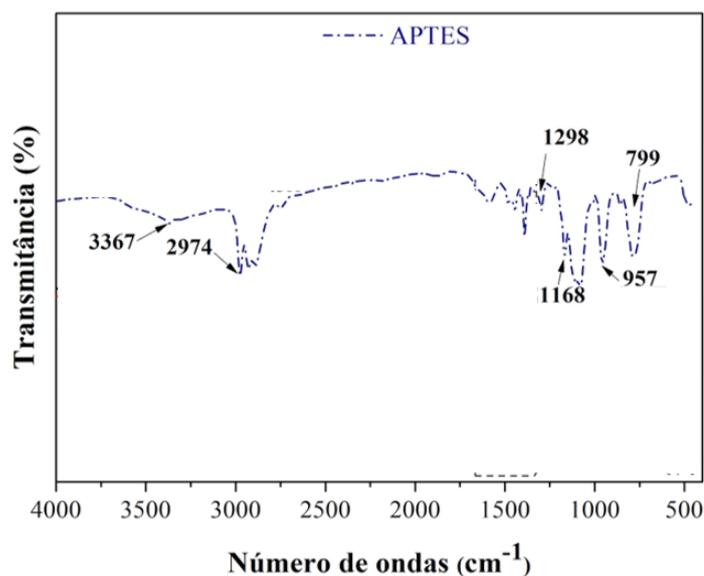


Figura 67: Espectro de FTIR do APTES (Adaptado - VASCONCELLOS *et al.*, 2020).

Os grupos amins podem ser observados em dois principais pontos nos espectros das amostras de NSFA, em 1647 cm^{-1} associados a movimento tesouras da ligação NH_2 e entre 3200 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} associados a movimentos simétricos e assimétricos (*stretch*) do N-H (MAJOUL *et al.*, 2015). Além disso, pode-se observar o modo de deformação do Si- CH_2 com picos em 1410 cm^{-1} e os modos de alongamento assimétrico da ligação Si-O-Si com pico em 1115 cm^{-1} (COLLODETTI, 2013; MONASTERIO *et al.*, 2015; VASCONCELLOS *et al.*, 2020).

Vasconcellos (2021) verificou que duas bandas de absorção na região de 2800 a 2950 cm^{-1} são importantes quando se compara o espectro das NSFA's ao da NS (VASCONCELLOS *et al.*, 2020). Tais bandas estão relacionadas com a vibração de alongamento dos grupos C-H do APTES, bandas que não aparecem no espectro da NS. Essas mesmas bandas foram observadas nos espectros de NSFA's apresentados e indicam que o APTES foi enxertado com sucesso na superfície das NSFA's.

4.1.3 Análises térmicas (TGA)

As propriedades térmicas da NS e NSFA foram avaliadas por termogravimetria (TGA). As curvas completas das análises térmicas de todas as amostras foram apresentadas na Figura 68.

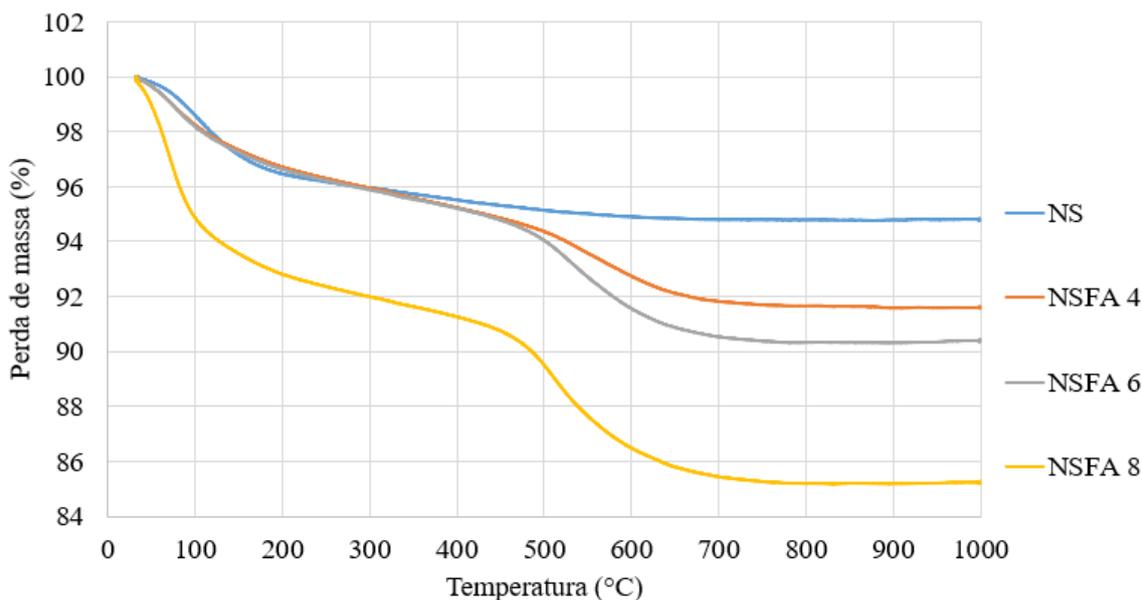


Figura 68: Curva TGA de todas as amostras.

As curvas apresentadas mostram que a perda de massa das amostras sólidas de NS e de NSFA ocorre já a partir da temperatura de 30 °C, indicando perda de água livre (até 100 °C), adsorvida na superfície do sólido e água por condensação de grupos silanóis residuais entre 100 °C e 200 °C. Estas etapas de perda de massa ligado a água acarreta perda de 3,54 % para NS, 3,29% para a NSFA 4, 3,38% para a NSFA 6 e 7,20% para a NSFA 8. A amostra NSFA 8 apresentou a maior perda de massa neste intervalo, esse efeito pode estar associado a uma maior quantidade adsorvidas pelas cadeias poliméricas geradas pela presença dos grupos aminosilano (BERRIOZABAL; DE MIGUEL, 2010; GU *et al.*, 2016).

Ghorpade *et al.* (2015) estudaram nanopartículas de sílica modificada por poliamidas com variação entre 0 a 8% em peso. Segundo este autor, uma perda de massa é observada acima de 150°C em todas as parcelas de TGA, o que corresponde à perda de água. A perda de peso observada em cerca de 250~350°C é devido ao solvente aprisionado, bem como à contribuição da amidização decorrente dos grupos de superfície. Quando a temperatura foi elevada para 500°C, a matriz de poliamida começou a se decompor e a temperatura de decomposição tornou-se maior quando as nanopartículas de sílica modificadas foram adicionadas à matriz de poliamida. Na mesma temperatura, todas as curvas dos compósitos indicaram que a perda de peso dos compósitos foi menor que a da matriz de poliamida pura.

Monasterio *et al.* (2015) e Vasconcellos (2021) indicam que os resultados de perda de massa podem ser divididos em três etapas, no qual a primeira etapa corresponde à liberação de água (30°C a 200°C), a segunda entre 200°C e 400°C, corresponde à condensação dos grupos silanol em siloxanos e a última etapa, entre 450°C e 800°C, correspondente à decomposição de grupos amina.

Com base nesse dado, a Tabela 21 foi montado com os dados da perda de massa total e da perda de massa localizada entre as temperaturas de 30 °C e 800°C.

Tabela 21: Perdas de massa totais e localizadas das amostras.

Samples	Perdas de massa			
	Total	Entre 30°C e 200°C	Entre 200°C e 400°C	Entre 450°C e 800°C
NS	5,19%	3,53%	0,83%	0,53%
NSFA 4	8,41%	3,29%	1,32%	3,19%
NSFA 6	9,61%	3,38%	1,26%	4,45%
NSFA 8	14,76%	7,20%	1,37%	5,55%

Observa-se que a amostra de NS apresentou a menor perda de massa total (5,19%), esse resultado foi semelhante a perda ao fogo (5,40%). As amostras de NSFA tiveram perdas de massas totais crescentes, tendo a amostra NSFA 8 uma perda mais acentuada em relação as demais, semelhante ao que aconteceu com o ensaio de perda ao fogo. Esse resultado pode ser um indicativo que esta amostra está saturada e com APTES livre ou em multicamadas na superfície da NS.

Seguindo estas indicações observa-se que a amostra NSFA 8 apresentou a maior perda de massa referente a liberação de água (7,20%). Este resultado indica que uma porção maior de água ficou adsorvida na superfície das partículas ou até mesmo entre as longas cadeias de polímeros formadas pela funcionalização com aminosilano. Este mesmo raciocínio foi utilizado por Gu *et al.* (2017) para justificara elevada perda de massa em temperaturas inferiores a 350°C em amostras de NSF com grupos PCE.

Na faixa de 200°C a 400°C referente a condensação dos grupos silanol e siloxanos observa-se que as amostras funcionalizadas ficaram similares, apesar do aumento do teor de APTES na funcionalização e a amostra de NS apresentou a menor perda neste intervalo (0,83%).

Na faixa de 450°C a 800°C referente a condensação dos grupos amina, observa-se que o aumento do teor de APTES nas amostras de NSF levou a um aumento de perda de massa nesta faixa de temperatura. O que sugere que parte do APTES ficou livre (não conectado a NS) ou em multicamadas na superfície da NS. De com Collodetti (2013), a quantidade de OH na superfície da NS é limitada, logo a quantidade de aminosilano enxertada em uma única camada na superfície da NS também será limitada, ou seja, haverá um momento em que apesar do aumento da quantidade de agente funcionalizador (APTES) não haverá espaço livre para ligação na superfície da NS e esse agente funcionalizador em excesso ficará livre no meio ou ligado em múltiplas camadas em ligações mais fracas. Esses resultados indicam que após o teor de 4ml (4ml de APTES para 60ml de NS) há um aumento de material não enxertado na NS que ficou livre no meio e entrou em decomposição durante a termogravimetria mais facilmente, esse efeito foi mais acentuado na amostra NSFA 8.

4.1.4 Raio hidrodinâmico e potencial Zeta

O raio hidrodinâmico das partículas funcionalizadas foi avaliado pelo Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS). Os resultados estão apresentados na Figura 69.

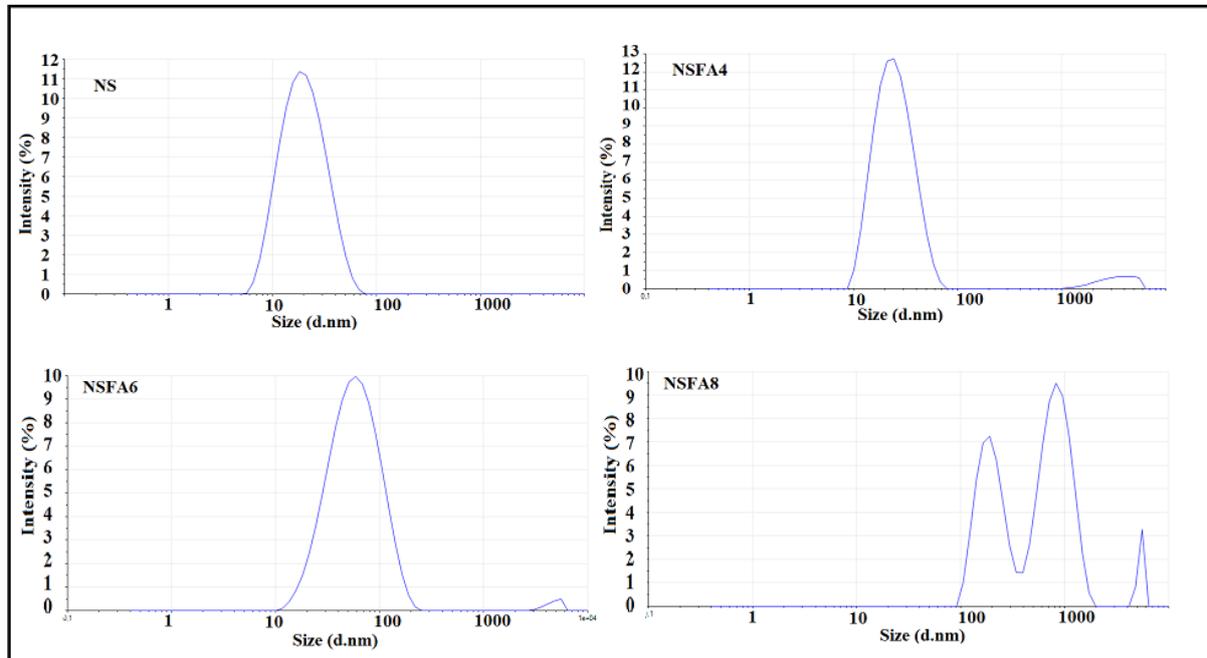


Figura 69: Tamanho médio das partículas de nanossílica e das nanossílicas funcionalizadas com grupos amina (NSFA).

As amostras funcionalizadas com aminosilano seguiram o padrão de aumentar de tamanho conforme fosse aumentando o teor de APTES. Esse aumento apesar de contínuo ocorreu de forma acentuada, principalmente para as amostras NSFA 8, que obteve um raio hidrodinâmico principal de 859,8nm. Esse mesmo comportamento foi obtido nas pesquisas de Gu *et al.* (2017) e pode estar ligado com as longas cadeias enxertadas na superfície que provocaram aglomerações.

A análise de potencial zeta foi realizada para avaliar as propriedades relacionadas à estabilidade das suspensões coloidais NS e NSFA, principalmente quanto aos aspectos referentes à agregação das nanopartículas. Os resultados obtidos pelo potencial zeta e tamanho das partículas (DLS) foram resumidos na Tabela 22.

Tabela 22: Valores dos raios hidrodinâmicos e potencial Zeta das amostras

Amostra	Pico 1 (d.nm)	Área 1 (%)	Pico 2 (d.nm)	Área 2 (%)	Pico 3 (d.nm)	Área 3 (%)	Potencial Zeta (mV)
NS	21,74	100	0	0	0	0	-33,1
NSFA4	26,04	95,1	3516	4,9	3516,0	4,9%	-29,4
NSFA6	64,4	98,6	4715	1,4	5715,0	1,4%	-18,5
NSFA8	858,8	56,7	203,5	39,3	6830,0	4,0%	-18,7

O potencial zeta da nanossílica e NSFA 4 apresenta valores que as classificam como suspensões estáveis, em torno de -30mV (GU; WEI; *et al.*, 2017; SOUSA, 2017). O potencial zeta das nanopartículas NS mostram potencial superficial negativo (-33,1mV), indicando que há grupos silanóis desprotonados na superfície da NS (provavelmente grupos OH), o que podem favorecer ligações de hidrogênio entre silanóis, assim como dos silanóis com aminas desprotonadas, exercendo assim, maior força eletrostática repulsiva entre estas (RAI; AGARWAL, 2011). Para as amostras NSFA 6 e NSFA 8 o potencial zeta decai indicando uma possível instabilidade e tendência de aglomeração que podem ser vistas também pelo aumento dos raios hidrodinâmicos principais apresentados por essas amostras, 64,4nm e 858,8nm, respectivamente.

Segundo Bravo (2013), este incremento de carga positiva da amostra, se deve à protonação dos grupos -NH₂ do APTES enxertado na superfície da NSF, resultando no aumento do

potencial zeta, como consequência da presença de grupos -NH_3^+ superficiais, o que altera o ponto isoelétrico (PIE).

Diante do exposto, os resultados apresentados para potencial zeta e DLS confirmam o sucesso na funcionalização química da NSFA. Esses resultados confirmam também que a estabilidade coloidal é mais efetiva para amostra NSFA 4 (menor proporção de APTES/NS).

4.1.5 Ressonância magnética nuclear ^{29}Si (RMN ^{29}Si)

Na Figura 70 é possível observar os espectros de RMN ^{29}Si da nanossílica e das nanossílicas funcionalizadas com diferentes proporções de APTES/NS.

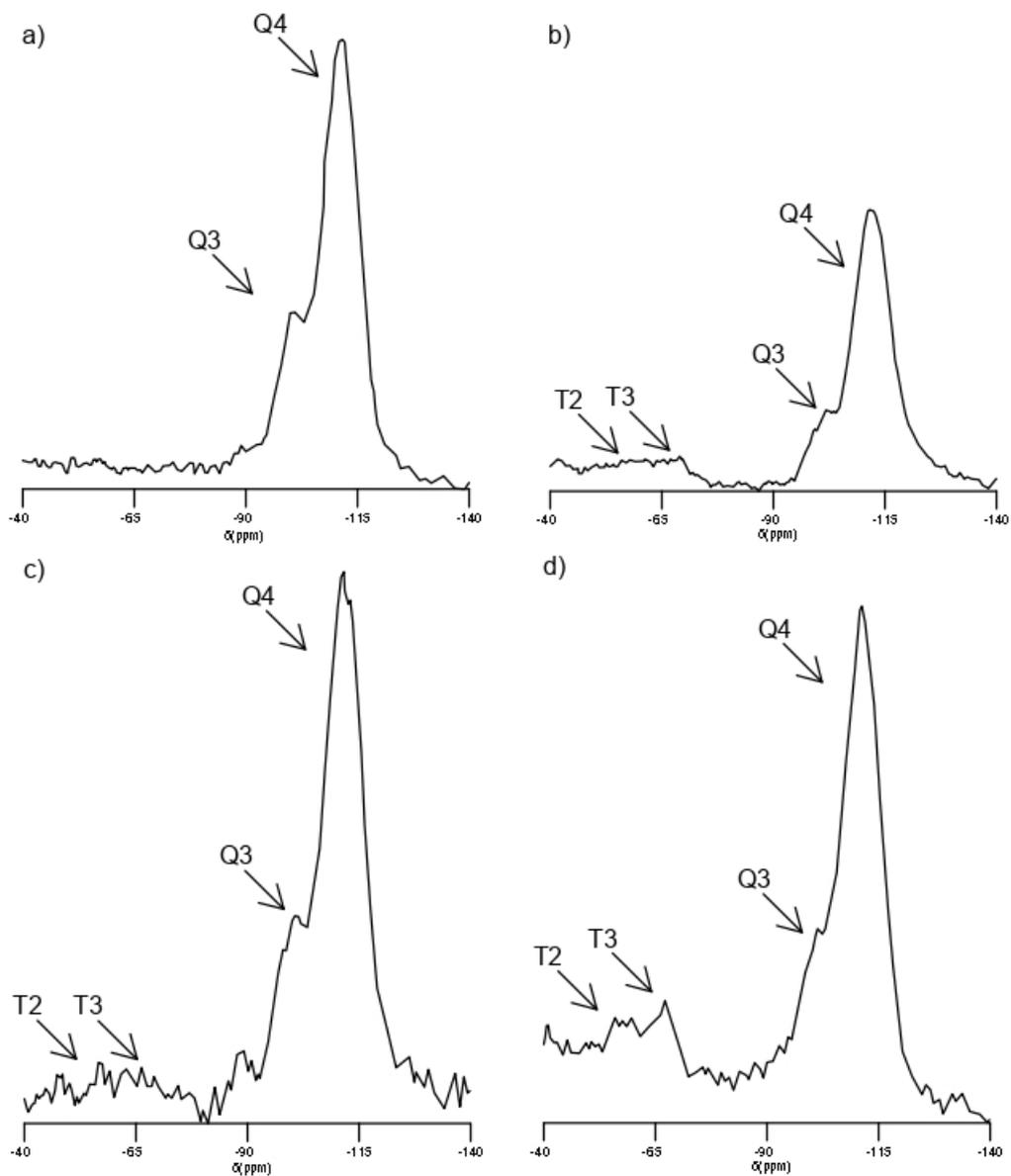


Figura 70: Espectros de RMN ^{29}Si da (a) NS; (b) NSF4; (c) NSF6; (d) NSF8.

Todas as amostras apresentaram dois picos principais. Um desses picos está relacionado com as ligações dos átomos de silício do tipo Q³ (SiO₃(OH)), na região próxima a -101 ppm. O outro pico é do tipo Q⁴ e corresponde a quatro ligações siloxano (SiO₄), na região próxima a -112 ppm. Ao comparar as amostras de nanossílicas funcionalizadas (NSF 4, NSF 6 e NSF 8) com a amostra de NS, observa-se a formação de dois novos picos, além dos supramencionados. Esses picos são do tipo T², com aproximadamente -59 ppm, referentes a ligações SiO₂(OH)R e do tipo T³ na região próxima a -67 ppm, correspondendo a ligações do tipo SiO₃R (CHEN *et al.*, 2009; MONREDON, 2004; NASSAR *et al.*, 2002; MAJOUL *et al.*, 2015).

Para avaliar a quantidade de APTES funcionalizado na superfície da NSFA, a Tabela 23 mostra a área relativa dos picos Q₃, Q₄, T₂ e T₃, além da relação Q₃/Q₄.

Tabela 23: Áreas relativas resultantes das deconvoluções dos espectros de RMN ²⁹Si.

Amostra	Q ³ (-101 ppm)	Q ⁴ (-112 ppm)	Relação	T ² (-59 ppm)	T ³ (-67 ppm)
	Área (%)	Área (%)	Q ³ /Q ⁴	Área (%)	Área (%)
NS	13,2%	47,2%	0,28	0,0%	0,0%
NSF4	10,8%	53,8%	0,20	1,5%	1,5%
NSF6	27,9%	66,9%	0,42	2,2%	2,2%
NSF8	21,2%	53,0%	0,40	9,9%	10,6%

Através da Tabela 23, é possível verificar a diferença a área relativa das ligações dos tipos Q³, Q⁴, T² e T³. A amostra NS, conforme esperado, não apresentou ligações dos tipos T² e T³, ao contrário das nanossílicas funcionalizadas com diferentes proporções volumétricas de APTES/NS. Pode-se observar uma redução da relação Q³/Q⁴ da amostra NSF 4 para a amostra NS, sendo esta redução relacionada com a formação das novas ligações dos tipos T₂ (1,5%) e T₃ (1,5%), o que também foi evidenciado na literatura (VASCONCELLOS *et al.*, 2020; MAJOUL *et al.*, 2015). Essa redução é ocasionada pelo aumento de grupos silicosos do tipo Q⁴ na NS principalmente por ocasião do enxerto do grupo funcional aminosilano.

Quanto maior o teor de grupos amina nas amostras, maiores foram os percentuais dos grupos T² e T³. Esse comportamento pode ser justificado pelas mudanças de ligação Si-O para Si-C ocasionados pela presença de APTES. Dessa forma, é possível evidenciar que já a partir da razão de volume 4ml/60ml (APTES/NS) o processo de funcionalização resultou no surgimento de espécies de silício T. Apesar disso, as amostras NSFA 6 e NSFA 8 apresentaram aumento da relação Q³/Q⁴. Isso é um indicativo que parte dos grupos amina das

amostras NSFA 6 e NSFA 8 não estavam ligados com os grupos OH da NS, ou seja, estavam em excesso ou apresentando ligações superficiais mais fracas com a formação de camadas de APTES impedindo novas ligações.

Estes resultados de RMN sugerem que o teor de funcionalização teve interferência no surgimento de grupos silanóis diferenciados da amostra de NS, conforme observado no discurso acima. Além disso, podemos aferir e ligar o aumento do grupo T2 e T3 na amostra a NSFA 8 como sendo uma característica de amostras funcionalizadas saturadas e com formação de multicamadas, diferente das demais amostras.

As indicações dos ensaios realizados na etapa 1 comprovam que o grupo amina ou aminosilano foi enxertado com sucesso na superfície na NS. Além disso o teor enxerto foi considerado progressivo a medida em que se aumentou o teor do reagente APTES nas amostras proporções de APTES/NS. A seguir foram apresentados e discutidos os resultados da aplicação das amostras de NSFA em materiais cimentícios (etapa 2).

4.2 ETAPA 2: AVALIAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND CONTENDO NSFA

A seguir foram apresentados e discutidos os resultados da influência das NSFA com diferentes proporções de APTES/NS sobre as propriedades no estado fresco e sobre a microestrutura das pastas de cimento Portland e sobre os microconcretos.

4.2.1 Avaliação no Estado fresco

Para a avaliação das propriedades no estado fresco das pastas de cimento Portland foram realizados ensaios de consistência pelo método do *mini slump*, tempo de início e fim de pega pela agulha de Vicat e Calorimetria por condução isotérmica para as amostras de pastas de cimento Portland.

Para o microconcreto foi feito ensaio de tempo zero e índice de consistência pela mesa de abatimento. Os resultados destes ensaios foram apresentados a seguir.

4.2.1.1 Índice de consistência

A partir do espalhamento fixado pelo método do *mini slump* ($110\pm 10\text{mm}$) foi determinado o teor de aditivo superplastificante das amostras. O resultado dos teores de aditivo superplastificante foram apresentados na Figura 71.

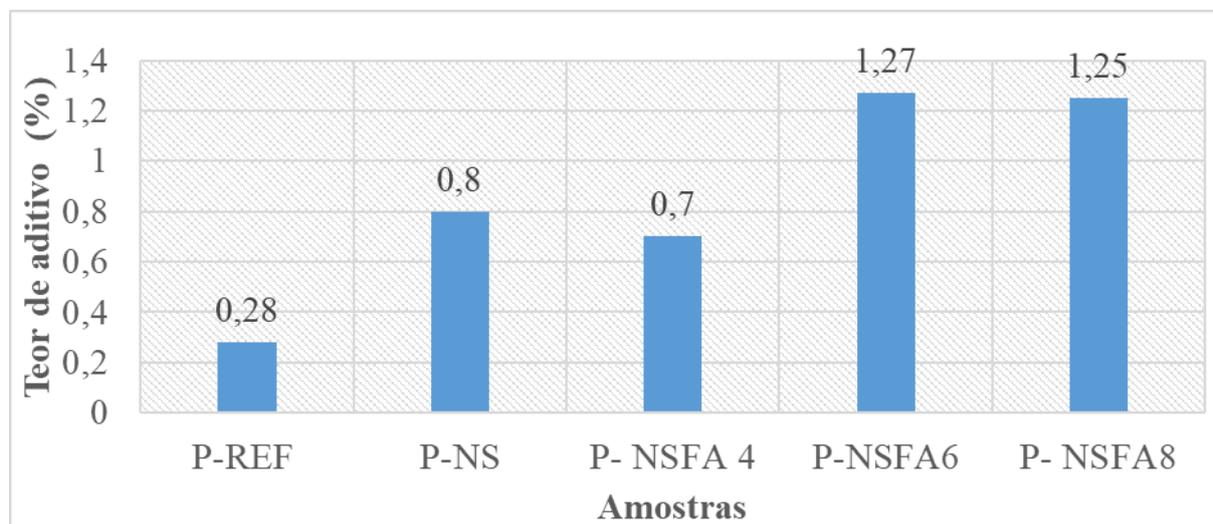


Figura 71: Teor de aditivo superplastificante nas amostras de pastas de cimento.

O teor de aditivo superplastificante necessário para manter o abatimento, fixado para o ensaio de *mini slump* em $110\pm 10\text{mm}$, aumentou da amostra de referência (P-REF) para amostra P-NS. Isso acontece devido à elevada superfície específica da NS, fazendo que com aumente a demanda de água para a mesma consistência (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; SOUZA e RÊGO, 2021). De acordo com Lavergne *et al.* (2019), a adição de nanossílica na pasta de cimento e argamassa exige mais água para manter sua trabalhabilidade e a razão é atribuída a uma diminuição na quantidade disponível de água lubrificante na mistura.

Ainda justificando o aumento do teor de superplastificante que ocorreu da amostra P-REF para a amostra P-NS, Sonebi *et al.* (2015) relata que a introdução da NS afeta potencialmente a compatibilidade entre o cimento e superplastificantes ou qualquer outra adição química ou adições minerais. Nesses sistemas cimentícios, o aumento do conteúdo de NS resulta em valores significativamente mais altos de tensão de escoamento, e o uso de superplastificantes em doses maiores que o ponto de saturação, tem sido relatado como uma maneira conveniente de obter melhor desempenho no estado fresco (CAI *et al.*, 2017; FERNÁNDEZ *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2013; VARGHESE; KANTA RAO; PARAMESWARAN, 2019; XIE *et al.*, 2020; ZAPATA *et al.*, 2013).

Da amostra de P-NS para a amostra P-NSFA 4 houve uma diminuição no teor de superplastificante. Essa diminuição pode estar relacionada a dois fatores: o primeiro é o ligeiro aumento do tamanho das partículas de NS para NSFA 4 (de 21,74nm para 26,04nm) diminuindo a área de superfície para adsorção de água e o segundo fator é afinidade química que o grupo amina possui com o aditivo à base de policarboxilato. Essa mesma afinidade química é relatada por Vasconcellos (2021) para justificar a diminuição do teor de aditivo em compósitos cimentícios com NSFA.

De acordo com Gu *et al.* (2017) essa redução na demanda de aditivos está relacionada pela carga superficial das partículas que pode se alterar pela presença dos cátions Ca^{2+} e K^+ . Ele observou que à medida em que se aumentava a concentração de Ca^{2+} na dispersão de NS, os cátions eram atraídos pela NS e o potencial zeta aumentava, passando de negativo a positivo, fazendo com que as forças atrativas entre os grupos silanol da superfície da NS e o Ca^{2+} adsorvido em outra partícula NS adjacente não proporcionassem a repulsão entre essas partículas, resultando na agregação e floculação de partículas.

As amostras P-NSFA 6 e P-NSFA 8 apresentaram os maiores teores de superplastificante. Esse comportamento foi inverso ao proposto por Vasconcellos (2020). Este efeito pode ser pela gelatinização (conforme ilustrado na Figura 51) que pode ter provocado um aprisionamento da água da mistura entre as longas cadeiras de aminosilano. Com menos água disponível maior a necessidade de aditivo. Esse mesmo efeito é relatado em ensaios envolvendo funcionalização de NS de amostras com grupos poliméricos (ALFAYA; KUBOTA, 2002; MAJOUL *et al.*, 2015). As amostras NSFA 6 e NSFA 8 apresentaram tamanho de partículas de 64,4nm e 858,4nm, respectivamente, valores superiores que a amostra de NS e NSFA 4.

De acordo com a literatura pesquisada, a quantidade de água e aditivo que deve ser adicionado a mistura está muito relacionada a superfície específica dos materiais (DA SILVA ANDRADE *et al.*, 2018; FRAGA; MARTINS; RÊGO, 2021; KONG, DEYU *et al.*, 2013; LIU, XIN *et al.*, 2020). Esse efeito é aumentando quando se tem um polímero entre os materiais formando ramificações (caso do grupo amina ou aminosilano que são polímeros) (ALFAYA; KUBOTA, 2002). Manzano (2016) utilizou SAP saturado em pastas de cimento Portland para evitar o efeito da diminuição da relação água/aglomerante efetiva.

GU *et al.* (2017) aferiram que as amostras com maiores teores de tratamento de superfície com grupos aminas somadas a aditivo PCE (NS@PCE) produz uma diminuição na absorção de água. Com isso menos aditivo adicional é necessário. Isso ocorreu com as amostras de Vasconcelos (2020) e com a amostra NSFA 4 desta pesquisa.

Fixado o teor de aditivo prosseguiu-se com a coleta de dados de espalhamento das amostras, os valores de espalhamento foram apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Espalhamento pelo método do *mini slump* das pastas de cimento.

<i>Amostra</i>	<i>Medida 1 (mm)</i>	<i>Medida 2 (mm)</i>	<i>Média (mm)</i>
<i>P-REF</i>	117,7	121,74	119,72
<i>P-REF NS</i>	113,91	114,64	114,27
<i>P- NSFA 4</i>	116,2	117,32	116,76
<i>P-NSFA 6</i>	107,77	110,13	108,95
<i>P- NSFA 8</i>	118,81	109,65	114,23

Todas as amostras, conforme observado na Tabela 24, ficaram com o espalhamento médio dentro do espalhamento fixado de 110 ± 10 mm.

Além das pastas foram realizados de forma a completar os resultados ensaios em amostras de microconcreto. A aplicação de NSFA em microconcreto foi aplicado nesta pesquisa para fins estatísticos para melhor compreensão dos resultados de resistência à compressão e em propriedades no estado fresco de um material tecnologicamente mais aplicável. Desta forma, para os microconcretos, fixou-se os teores de aditivos/cimento ao invés do espalhamento na mesa de abatimento. Os resultados dos índices de consistência para microconcretos foram apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Índice de consistência das amostras de microconcreto.

<i>Amostra</i>	<i>Teor de aditivo (%)</i>	<i>Medida 1 (mm)</i>	<i>Medida 2 (mm)</i>	<i>Média (mm)</i>
<i>M-REF</i>	0,28	220,0	235,0	227,5
<i>M-REF NS</i>	0,80	230,0	235,0	237,5
<i>M- NSFA 4</i>	0,70	209,0	210,0	209,5
<i>M-NSFA 6</i>	1,27	210,0	209,0	209,5
<i>M- NSFA 8</i>	1,25	201,0	205,0	203,0

Observou-se que os abatimentos das amostras não ficaram dispostos em um intervalo curto, variando entre 203,0 mm até 237,5mm (amplitude de 34,5mm). Apesar do teor de

superplastificante ter sido mantido o mesmo utilizado para pastas de cimento Portland, as amostras de microconcreto M-NSFA 4, M-NSFA 6 e M-NSFA 8 tiveram valores de índice de consistência menores que as amostras M-REF e M-NS, estas duas últimas tendo os maiores teores de aditivo.

Para justificar esse resultado foi levantado as seguintes hipóteses:

- O teor de aditivo maior nas amostras M-NSFA 6 e M-NSFA 8 do que nas amostras P-REF e P-NS pode ter colaborado para melhorar a dispersão.
- Possível alteração no ciclo de funcionalização e desfuncionalização dentro do sistema cimentício. Esse ciclo é citado por Gu *et al.* (2016), segundo esse autor as NSF dentro da mistura cimentícia tendem ocupar os espaços entre grãos. Dentro do grão e com a alteração do pH para básico as cadeias funcionalizadas na NS começam a se desprender na superfície da NS.

4.2.1.2 Tempo Zero e Tempo de Pega (Vicat)

Na Tabela 3 é apresentado o resumo dos valores determinados de tempo zero para os cinco microconcretos estudados.

Tabela 26: Tempo Zero obtido pelo ensaio de propagação do pulso ultrassônico

Amostras	Tempo zero (horas: minutos)
P-REF	4:06
P-NS	3:15
P-NSFA 4	5:03
P-NSFA 6	21:33
P-NSFA 8	22:21

O tempo zero é de fundamental importância, pois a retração autógena é medida a partir desse valor. Como observado na Tabela 26, o tempo zero foi reduzido na pasta com NS em comparação com a pasta referência, porém quanto maior a quantidade de grupos amina, maior foi o tempo necessário para promover o primeiro caminho sólido das pastas (tempo zero).

Esse comportamento segundo Collodetti (2013) e Vasconcelos (2021) era esperado visto o maior teor de grupos aminas nestas amostras.

A precisão na medição do tempo zero é de fundamental importância para a análise de transferência de tensões em um material cimentício com comportamento de sólido. A não exatidão desta medição pode gerar resultados subestimados na medição de retração autógena, segundo Aitcin (1998).

Além do tempo zero foi determinado também o tempo de início e fim de pega pelo método da agulha de Vicat.

Os resultados de tempo de pega das pastas de cimento das amostras são apresentados Tabela 27.

Tabela 27: Tempo de início e fim de pega pela agulha de Vicat das amostras de pasta de cimento Portland estudadas.

Amostras	Início de pega (horas: minutos)	Fim de pega (horas: minutos)
P-REF	6:10	07:05
P-NS	4:15	05:05
P-NSFA 4	10:00	11:55
P-NSFA 6	30:30	33:59
P-NSFA 8	31:30	35:39

O tempo de início de pega e fim de pega das amostras de referência e amostra com NS apresentaram resultados acima do esperado, pois o tempo de início de pega feito para caracterização do cimento Portland foi de apenas 141 minutos (2 horas e 21 minutos). A principal hipótese para este fato é a ação adicional da ação do superplastificante a base de policarboxilato utilizado nas amostras.

De acordo com Sha *et al.* (2021), Hu *et al.* (2019) e Kong *et al.* (2016), o uso de aditivos superplastificantes pode deslocar o pico de hidratação principal, ao prolongar o período de indução, sendo que este pode não ser o único efeito. As mudanças podem levar a uma característica calorimétrica totalmente diferente, podendo alterar, também, a liberação

máxima de calor e/ou deslocar o pico de depleção de sulfato, fatores observados nas análises realizadas neste trabalho. Isso implica que as interações complexas entre os aditivos e o cimento estão ocorrendo durante a hidratação e podem modificar substancialmente as taxas de dissolução, nucleação e crescimento das fases. Mais sobre esse efeito foi discutido no ensaio de calorimetria por condução isotérmica.

Comparando o resultado entre a amostra P-NS e as demais amostras, temos que o início da pega para amostra P-NS foi mais rápido devido à reatividade da NS. Nos compósitos cimentícios com NSFA houve um aumento dos tempos para o início e fim de pega que também ficaram demonstrados no ensaio de tempo zero.

A amostra NSFA 4 apresentou tempo de início de pega em 10 horas de ensaio, esse resultado foi ocasionado pelo somatório dos efeitos da funcionalização e pelo aditivo superplastificante. De acordo com Vasconcelos o atraso no período de indução em amostras funcionalizadas é uma característica do material e o seu mecanismo de ação é comparado a de aditivos retardadores de pega. De acordo com essa autora o retardo no início de pega é crescente em amostras de pastas com maiores porcentagens de substituição por NSFA. A NSFA 4 é a amostra de nanossílica funcionada com menor teor de incorporação de grupos funcionais aminosilanos. Isso ocasionou um retardo no tempo de pega, nesta amostra, menor do que nas demais amostras funcionalizadas.

As amostras com NSFA 6 e NSFA 8 apresentaram atraso no período de indução apontados pelos dois métodos, no entanto, foi mais acentuado pelo método da agulha de Vicat. De acordo com PALMA E SILVA (2022) o método de Vicat é uma determinação imprecisa, correspondente a um tempo arbitrário e não o tempo correspondente ou próximo ao momento em que é formada uma conexão contínua de grãos e de produtos de hidratação ligados mecanicamente, de uma face a outra do corpo de prova. Outro diferencial entre os métodos que pode ter ocorrido é o tipo de compósito, o uso de microconcreto para o ensaio de tempo zero acrescentou mais uma variável, a areia.

As amostras com NSFA 6 e NSFA 8 também apresentaram uma tendência de endurecimento da borda para centro. O efeito de endurecimento das bordas para o centro pode estar ligado as alterações de pH da borda para o centro ativando as reações de hidratação neste mesmo sentido. De acordo com Gu *et al.* (2016) a liberação das NS para o meio cimentício, ou seja, a desfuncionalização da NS ocorre nos compósitos cimentícios quando o pH da mistura fica alcalina (pH próximo a 12). Essa alteração de pH pode ter ocorrido primeiro nas bordas

devido a carregamento dos íons Ca^{2+} para essa região por exsudação. Com a NS desfuncionalizada as reações aceleradas habituais provocadas pela NS em meio cimentício começam a ocorrer.

Os resultados de tempo zero foram considerados mais assertivos. Nos estudos de Manzano (2016) e Sousa (2017) foi observado que os resultados de tempo zero foram de fundamental importância para a análise de transferência de tensões em um material cimentício com comportamento de sólido. Com base nisso os valores de tempo zero foram utilizados como padrão para os ensaios de retração autógena.

4.2.1.3 Calorimetria por condução isotérmica

As reações químicas de hidratação do cimento são responsáveis pela principal característica dos compósitos cimentícios, a capacidade de formar hidratos com poder aglomerantes. Neste sentido e na intenção de desvendar os efeitos das NS funcionalizadas com diferentes teores de APTES, na hidratação do cimento, realizou-se o ensaio de calorimetria por condução isotérmica.

As amostras foram avaliadas imediatamente após o término da mistura dos compósitos até a idade de 7 dias (168 horas). O calorímetro fez a aquisição dos dados a cada 60 segundos durante o período em que o ensaio foi monitorado, após isso foi possível então plotar o gráfico de fluxo de calor em função do tempo e calor acumulado nesse período, de modo a analisar as etapas de hidratação das pastas de cimento. Na Figura 12 foram apresentadas as curvas de fluxo de calor em função do tempo para as amostras desta pesquisa.

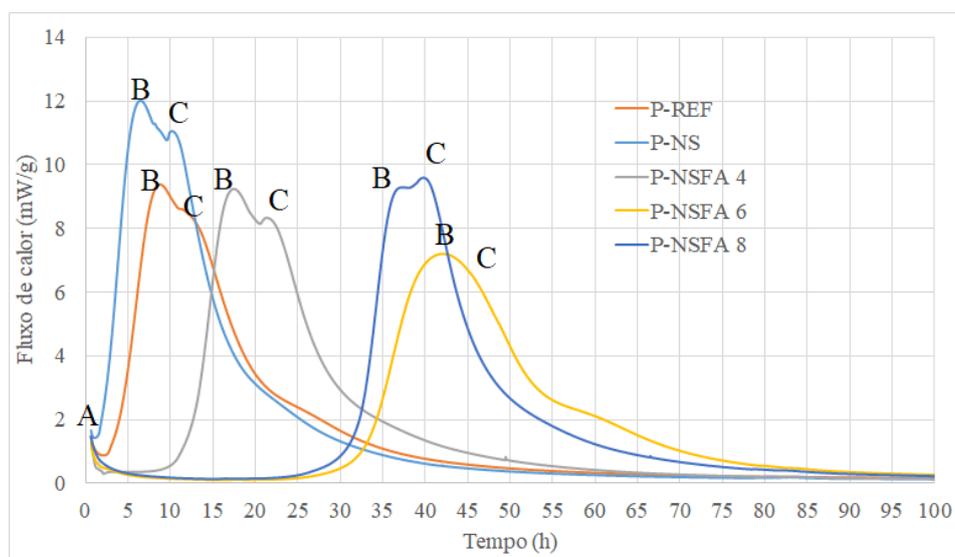


Figura 72: Fluxo de calor liberado das pastas de cimento Portland com NSFA.

No âmbito do ensaio de calorimetria podemos analisar as amostras por dois comportamentos: o primeiro pela intensidade máxima do fluxo e o segundo pelo tempo que levou para indução das reações químicas ou seja o início das reações.

Pela intensidade temos que a amostra contendo NS apresentou a maior intensidade de fluxo de calor (aproximadamente 12 mW/g). As amostras P-REF, P-NSFA 4 e P-NSFA 8 tiveram intensidades máxima de fluxo de calor semelhantes e a amostra P-NSFA 6 apresentou a menor intensidade máxima do fluxo de calor. Neste quesito intensidade, observamos também três pontos de curva citados por Vasconcellos (2020): pontos A (início de reação), B (hidratação dos silicatos) e C (formação de etringita). Esses pontos também foram observados por Andrade (2017) e Collodetti (2013). Como o processo de mistura das pastas foi realizado fora do equipamento de calorimetria, não foi possível observar o primeiro pico correspondente à dissolução e precipitações iniciais, conforme ilustrado na Figura 60.

O aparecimento de etringita é denotada por um ombro (C) na curva de hidratação logo após o pico de silicatos (B). Este ombro é observado em todas as pastas, assim como também observado por Vasconcellos (2021). Destaca-se que na pasta com NSFA 6 ele foi menos intenso, gerando um pico único (hidratação dos silicatos + formação de etringita) e mais largo e a amostras NSFA 8 o ponto relativo à formação da etringita (B) foi mais acentuado do que o dos silicatos (C).

Quanto ao tempo para início das reações ou período de indução temos que a amostra com NS apresentou o menor período de indução seguido pela amostra P-REF (antes de 3 horas). Esse efeito deve-se muito à potencialidade das NS como nano material cimentício suplementar altamente reativo aliado a finura do cimento CP V.

Já para as amostras com NSFA's temos que o tempo de indução ficou caracterizado pelo retardo, conforme também observado na literatura (VASCONCELLOS, 2021). Nas amostras com NSFA 4 o atraso foi de cerca de 10 horas e para a P-NSFA 6 e P-NSFA 8 o atraso foi de mais de 30 horas. Esse efeito pode ser justificado pela presença de maiores quantidades de grupos amina enxertados na NS, alguns pesquisadores relacionam esse atraso no período de indução a propriedades de aditivos retardadores de pega (COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; VASCONCELLOS *et al.*, 2020).

De acordo com Vasconcellos (2021) os atrasos das reações de hidratação em nanossílicas funcionalizadas com aminosilano são provavelmente atribuídos pelo efeito de envenenamento dos sítios de nucleação de hidratos e do crescimento dos hidratos neste sítio.

Segundo Jueger e Jennigs (2002) esse mecanismo de ação em pastas com aditivo retardador é responsável por liberar íons em solução que se adsorvem aos sítios de nucleação dos hidratos (C-S-H e CH). Esta adsorção impede o crescimento dos hidratos no sítio, causando uma tendência de formação de novos sítios de nucleação. Este processo se repete enquanto houver disponibilidade do íon liberado pelo aditivo redutor. Enquanto essa disponibilidade existir, a formação de hidratos não progride, causando uma extensão no período de indução

Na Figura 73 foram apresentadas o calor acumulado em função do tempo para as amostras desta pesquisa.

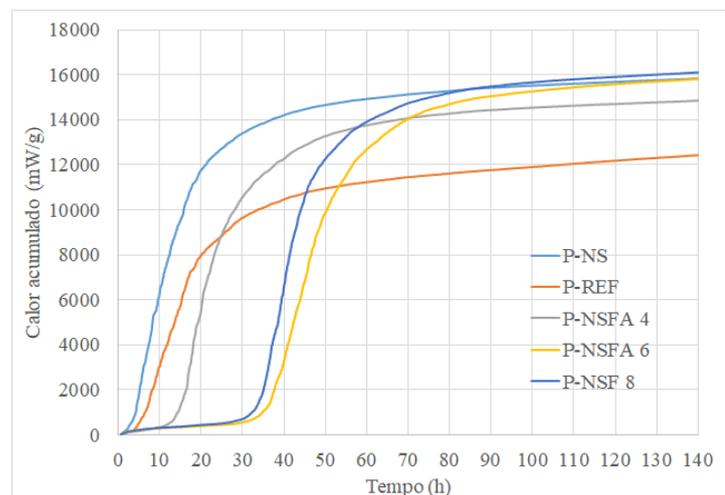


Figura 73: Calor liberado acumulado das pastas com substituição do cimento pela NS

O efeito acelerador da NS pode ser visto ao comparar o calor acumulado pelo tempo entre as pastas estudadas. A pasta com NS liberou calor em uma taxa maior e mais rápida que todas as amostras até 75 horas de ensaio. Essa informação corrobora com pesquisas sobre nanossílica que indicam que maior parte dos hidratos em compósitos contendo NS ocorre até os 3 primeiros dias de idade (ABDELZAHER; SHEHATA, 2022). É importante destacar, no entanto, que isto não se deve somente à aceleração da hidratação do cimento, mas também à ocorrência da reação pozolânica, que consome CH para formar C-S-H secundário.

A amostra P-NSFA 4 iniciou a liberação de calor com 12 horas, um atraso de cerca de 7 horas para a amostra de referência e de 10 horas para a amostra P-NS. Esse atraso foi ocasionado

pela funcionalização que conforme já explicado provocou um mecanismo de envenenamento dos sítios de nucleação dos hidratos. Apesar deste atraso, após 24 horas, a pasta P-NSFA 4 conseguiu ultrapassar a quantidade de calor acumulado da amostra de referência e após 50 horas manteve-se cerca de 10% abaixo do calor acumulado da amostra P-NS. Esse resultado da amostra com NSFA 4 sugere que após o período de dormência a amostra com NSFA 4 teve a ativação do efeito da NS acelerando as reações, antes adormecidas, até um patamar próximo a amostra P-NS, mas sem ultrapassá-la. Esse retardo na amostra P-NSFA 4 apesar de ter diminuído o calor total acumulado em relação a amostra P-NS pode ter provocado alterações significativas na qualidade do C-S-H formado.

De acordo com Kotsay e Jaskulski (2020) a qualidade do C-S-H de composições cimentícias está intimamente ligado a formações de hidratos mais lentas. A melhor qualidade do C-S-H também é citada por esse autor como característica de composições cimentícias mais duráveis, semelhante ao que ocorre em compósitos cimentícios com alto teor de belita, em que as reações de hidratações são mais lentas.

Analisando as demais amostras de NSFA, o efeito retardador pode ser claramente observado com uma discrepância no início de acúmulo de calor, principalmente nas amostras NSFA-6 e P-NSFA 8. É interessante destacar, no entanto, que após o fim do período de indução, a taxa de reação fica mais rápida que a da pasta cimento Portland CP V (P-REF). Ao fim de 4 dias ou 96 horas, o calor total liberado para as pastas NSFA 6 e NSFA 8 se aproximam do liberado na pasta P-NS. Aqui de forma semelhante ao que aconteceu com a amostra P-NSFA 4, as NSFA 6 e NSFA 8 provocaram o envenenamento dos sítios de nucleações (com mais intensidade do que a amostra NSFA 4) o que justificou o maior período de atraso. Apesar do período de atraso ter sido maior, o calor total acumulado ao final dos 7 dias analisados foi próximo a amostra de P-NS. O que pode indicar a formação de mais produtos cimentícios aliados a uma melhor qualidade de C-S-H de forma semelhante a NSFA 4.

Ao confrontar os resultados de tempo zero e tempo de pega (item 4.2.1.1) com os de calorimetria, é possível verificar que os resultados convergem. Os maiores tempo de início de pega e maiores tempos para o tempo zero foi das amostras com NSFA 6 e NSFA 8. O que mostra que o processo de funcionalização e o aumento do teor de amina contribua, de forma geral, para o retardo da hidratação do cimento, assim como observado na literatura não somente para os grupos amina, como também para outros grupos funcionais funcionalizados juntos com os grupos amina (COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; GU *et al.*,

2017a; HUANG *et al.*, 2020; RONG; ZHAO; WANG, 2020; FENG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2020).

Por fim, os resultados destes ensaios apontaram que os efeitos causados pelas NSFA estudadas foram diretamente ligados a proporção de aminosilano na NSFA. Nota-se uma diferença significativa ao passar das amostras de referência (P-NS e P-REF) para as NSFA's. É importante ressaltar que a amostra P-NSFA 4 entre as NSFA's estudadas apresentou o menor atraso no período de indução. Este atraso, a critério de comparação, ficou semelhante a amostra de pasta de cimento com 0,3% de NSFA (com proporção de volume APTES 9:60) na pesquisa desenvolvida por Vasconcellos (2020).

4.2.2 Avaliação da microestrutura e do estado endurecido

Nesse tópico foram apresentados e discutidos os resultados de caracterização das pastas de cimento no estado endurecido e microconcreto. Os resultados e análises foram discutidos em função do tipo de amostra e buscando entender os efeitos da proporção de APTES/NS nos compósitos cimentícios. Para estes objetivos os seguintes ensaios foram discutidos a seguir: Retração autógena (14 dias corridos) para microconcreto, Resistência à compressão em pasta e microconcreto (2, 7 e 28 dias), DRX (2, 7 e 28 dias) em pastas, Termogravimetria (2, 7 e 28 dias) em pastas, Espectroscopia na região do infravermelho (28 dias) em pastas e Porosimetria por intrusão de mercúrio (28 dias) em pastas.

4.2.2.1 *Retração autógena*

Os resultados de retração autógena em microconcreto foram determinados experimentalmente desde o tempo zero, até a idade de 14 dias. Na Figura 74 foram apresentados os resultados dos 5 microconcretos analisados nesta tese.

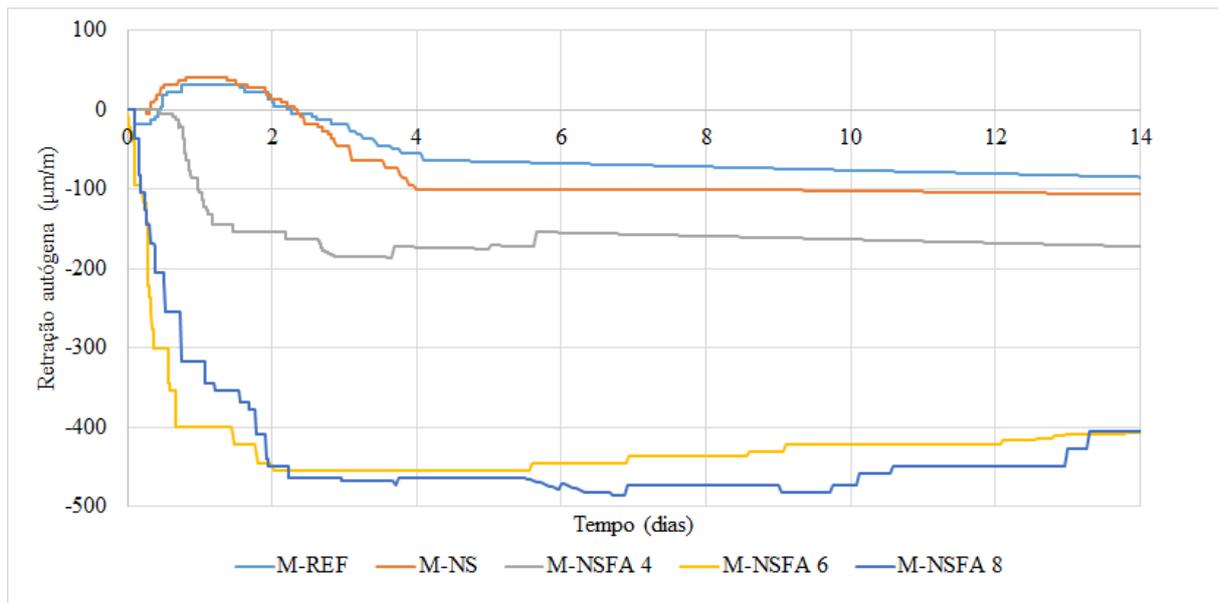


Figura 74: Resultados de retração autóloga dos 5 microconcretos da pesquisa ao longo de 14 dias.

Analisando as curvas de retração autóloga ao longo do tempo foi possível observar que a funcionalização da NS provocou perceptíveis alterações nos microconcretos estudados. Vê-se claramente três grupos distintos de resultados entre as amostras.

O primeiro grupo com a amostra de M-REF e M-NS, em que ocorreu pico de expansão em aproximadamente 1 dia e início da retração após 1 dia. Para estas amostras a retração acumulada ao final de 14 dias foi na ordem de $-106\mu\text{m/m}$ para M-NS e de $-85\mu\text{m/m}$ para M-REF. A amostra M-NS apresentou maior retração que a amostra M-REF mas não muito superior, conforme observado na Figura 75. Esse comportamento também foi observado na literatura e pode ser justificado pela alta reatividade da NS em idades iniciais (SILVA, 2007; SHEN *et al.*, 2016; AGOSTINHO, 2021). Apesar disso, os estudos de retração com amostras com NS apontam geralmente um efeito mais acentuado da NS em comparação com a amostra referência. O comportamento da amostra de referência pode ser justificado devido a utilização nesta pesquisa do cimento Portland CP V ARI que devido a sua elevada finura reage mais rápido que o cimento Portland CP I, que é o cimento utilizado na maioria das pesquisas (SHEN *et al.*, 2016; VASCONCELLOS *et al.*, 2020; AGOSTINHO, 2021).

O segundo grupo, intermediário com microconcreto contendo NSFA 4, em que houve retração ao longo de 14 dias de aproximadamente $-174\mu\text{m/m}$ e o terceiro grupo de microconcreto com NSFA 6 e NSFA 8 onde as magnitudes da retração aos 14 dias ficaram entre $-400\mu\text{m/m}$ e $-500\mu\text{m/m}$.

O aumento da retração autógena nas amostras com NSFA pode ser justificado por dois fatores: o primeiro é absorção da água pela NSFA, semelhante ao que acontece com o polímero super absorvente (SAP), reduzindo a relação água/cimento. Manzano (2016) e Agostinho (2021) utilizaram SAP saturado para evitar que a absorção de água diminua ainda mais a relação água/cimento o que pode causar retração autógena.

O segundo fator pode estar ligado com a rápida reação das NSFA após o período de dormência conforme resultado de fluxo calor acumulado em pastas apresentado na Figura 73. Após a fase de dormência o efeito das reações de hidratação nas amostras com NSFA é acelerado semelhante ao que acontece com a amostra com NS.

Segundo Shen *et al.* (2016) o desenvolvimento da retração autógena ao longo do tempo é mais importante do que a magnitude que ela alcança. A Tabela 28 apresenta os valores de retração autógena exibidos pelas amostras nas idades de 2 e 7 dias.

Tabela 28: Valores de retração autógena nas idades de 2 e 7 dias de ensaio para todas as pastas estudadas.

Amostra	2 Dias ($\mu\text{m}/\text{m}$)	7 Dias ($\mu\text{m}/\text{m}$)
P-REF	13,6	-70
P-NS	13,5	-100
P-NSFA 4	-154	-157
PNSFA 6	-450	-436
PNSFA 8	-450	-472

Observou-se nas idades de 2 e 7 dias que da amostra M-NSFA 4 para M-NSFA 6 houve aumento da retração na ordem de $-350\mu\text{m}/\text{m}$ e da amostra M-NSFA 6 para M-NSFA 8 não houve diferença significativa. Esse comportamento corrobora com a possibilidade que a amostra NSFA 6 possa já estar com a funcionalização saturada.

De acordo SHEN *et al.*, (2016), o comportamento de retração pode ser relacionado com o crescimento de grandes cristais de hidróxido de cálcio e de etringita durante as reações de hidratação. Esse mesmo mecanismo também é citado por outros autores como Silva (2007) e Agostinho *et al.* (2021) que também ligam o aumento de retração autógena com o refinamento dos poros nas amostras de pastas de cimento com NS.

De acordo com Gu *et al.* (2016) uma das formas de mitigar a retração autógena em amostras com NS funcionalizada seria a funcionalização adicional da NS com aditivo redutor de retração (SRA), a NS@SRA. De acordo com esse autor, a adição de NS@SRA não afeta

significativamente a retração autógena da pasta em idades precoces. No entanto, os produtos de hidratação em torno de NS@SRA podem resultar gradualmente na separação de SRA do núcleo, o que pode reduzir a retração e mitigar a fissuração de compósitos de cimento em idades posteriores.

Deste modo, entende-se que o efeito da funcionalização da NS pode alterar significativamente a magnitude e o comportamento das curvas de retração com o tempo. O que leva a concluir que seu efeito conjunto na formação da microestrutura nas primeiras idades e em idades posteriores devem ser melhor estudado.

4.2.2.2 Resistência à compressão em pastas de cimento Portland

Na Figura 75 são mostrados os resultados de resistência à compressão das pastas de cimento Portland aos 2, 7 e 28 dias.

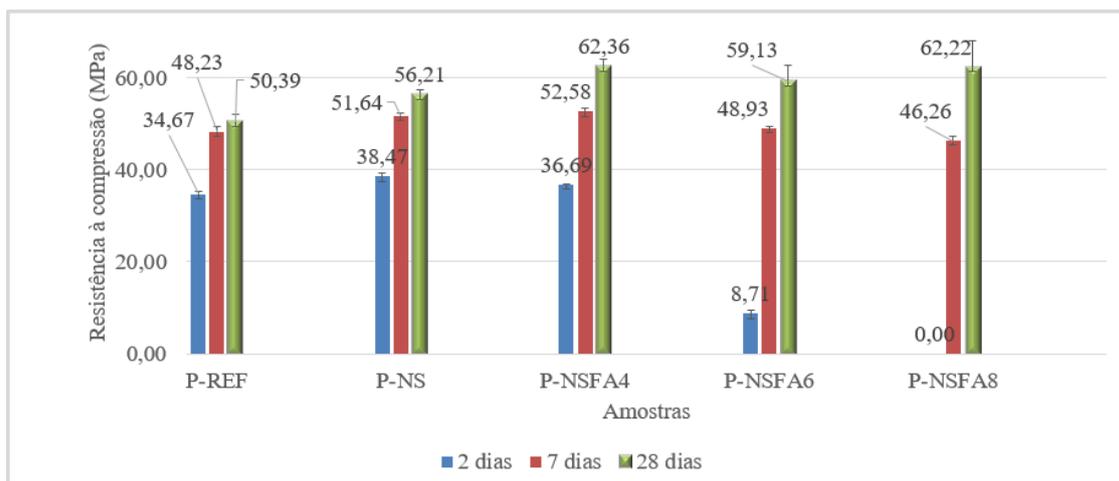


Figura 75: Resistência à compressão das pastas aos 2, 7 e 28 dias.

Na Figura 75 é possível observar que com 2 dias a pasta P-NS foi a que apresentou maior resistência média, corroborando com a literatura (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; VASCONCELLOS, 2021). Segundo esses autores, o ganho de resistência em idades iniciais é característico de amostras com nanossílica e pode ser considerada com um efeito dos sítios de nucleação, efeito preenchimento e das reações pozolânicas.

Na mesma idade, a pasta P-NSFA 4 apresentou uma resistência de 36,69 MPa que foi um pouco menor que a pasta P-NS (38,47 MPa) e um pouco maior que a pasta P-REF (34,67 MPa), mostrando que a razão de volume de 4ml/60ml (APTES/NS) melhora o desempenho

mecânico aos 2 dias apesar do tempo de dormência para início da reação. Esse efeito foi mais significativo na amostra P-NSFA 4 do que nas amostras P-NSFA 6 e P-NSFA 8.

Ainda nessa idade, a pasta P-NSFA 6 apresentou apenas 8,71 MPa de resistência à compressão, bem inferior à pasta P-NSFA 4. A pasta P-NSFA 8 não apresentou resistência, tendo em vista que ainda estava no estado líquido (nem sequer foi desmoldada após 24 horas de moldagem). Esses resultados corroboram com a análise calorimétrica que mostraram que quanto maior foi a proporção APTES/NS nas NSFA, maior foi o retardo das reações de hidratação das pastas.

Aos 7 dias, foi possível observar que as resistências de todas as pastas foram mais homogêneas, destacando-se a pasta P-NSF 4 que apresentou maior resistência entre todas as pastas, um aumento de 43% em relação a mesma pasta na idade de 2 dias. Outro destaque nessa idade é para o avanço da resistência à compressão das pastas P-NSF 6 e P-NSF 8 entre as idades de 2 dias e 7 dias. Isso mostra que a funcionalização da NS com APTES nas proporções em volume de 6:60 e 8:60 (APTES/NS) favorece o aumento da resistência à compressão em pastas em idades posteriores a 7 dias.

Aos 28 dias foi possível observar que todas as pastas com NSFA resultaram em maiores resistências médias que a pasta P-REF (50,39 MPa) e que a pasta P-NS (56,21 MPa). Destacando a amostra P-NSFA 4 com 62,36 MPa e a amostra P-NSFA 8 com 62,22 MPa. Esse incremento na resistência da amostra nas amostras NSFA 8 e NSFA 4 correspondeu a um aumento de aproximadamente 10% em relação a amostra com NS e a 20% em relação a amostra de referência.

Para analisar se esses resultados foram significativos, foi realizada a análise de variância aos 28 dias, principal idade de avaliação, conforme mostrado na Tabela 29.

Tabela 29 – Resultado ANOVA das pastas aos 28 dias.

IDADE	SQ	MQ	F	p-valor	Resultado
28 dias	298,43	74,61	6,671	0,006982	Significativo
Onde: SQ= Soma dos quadrados; MQ= Média dos quadrados; F= Parâmetro de Fisher para o teste de significância; p-valor= probabilidade de significância.					

Através da Tabela 29 foi possível observar que o p-valor (0,006982) é menor que o nível de significância (0,05), sendo o resultado significativo, ou seja, há diferença estatística significativa entre as resistências das pastas aos 28 dias. Para saber quais pastas resultaram em maior ou menor desempenho mecânico, foi realizado o teste de Duncan (Tabela 30).

Tabela 30 – Resultado do teste de Duncan das pastas aos 28 dias.

Idade	Pasta	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Grupo 1	Grupo 2
28 dias	P-REF	50,39	1,77	X	
	P-NS	56,21	1,13	X	
	P-NSFA 4	62,36	1,72		X
	P-NSFA 6	59,13	3,67		X
	P-NSFA 8	62,22	5,88		X

Na Tabela 30 foram formados 2 grupos de resistência. A pasta P-NS apresentou uma tendência de aumento da resistência à compressão em relação à pasta P-REF aos 28 dias. Esse resultado é geralmente o encontrado na literatura, tendo em vista que apesar da NS proporcionar ganho no desempenho mecânico nas idades iniciais, aos 28 dias esse ganho inicial não tem o mesmo efeito devido à retração autógena e à formação da camada de C-S-H na superfície do clínquer (ANDRADE et al., 2019; FRAGA et al., 2021; SOUSA e RÊGO, 2021; VASCONCELLOS, 2021).

Todas as pastas com NSFA apresentaram resistências estatisticamente iguais e com tendência de aumento em relação à pasta P-NS, ou seja, comprovando que o retardo das reações de hidratação da NSFA é benéfico para a hidratação do cimento em idades posteriores como 28 dias ou mais, sendo necessários estudos complementares em idades avançadas, tendo em vista o indicativo de melhoria da resistência das pastas com maior teor de APTES em idades mais avançadas.

4.2.2.3 Resistência à compressão em microconcretos

Na Figura 76 são mostrados os resultados de resistência à compressão em microconcreto aos 2, 7 e 28 dias.

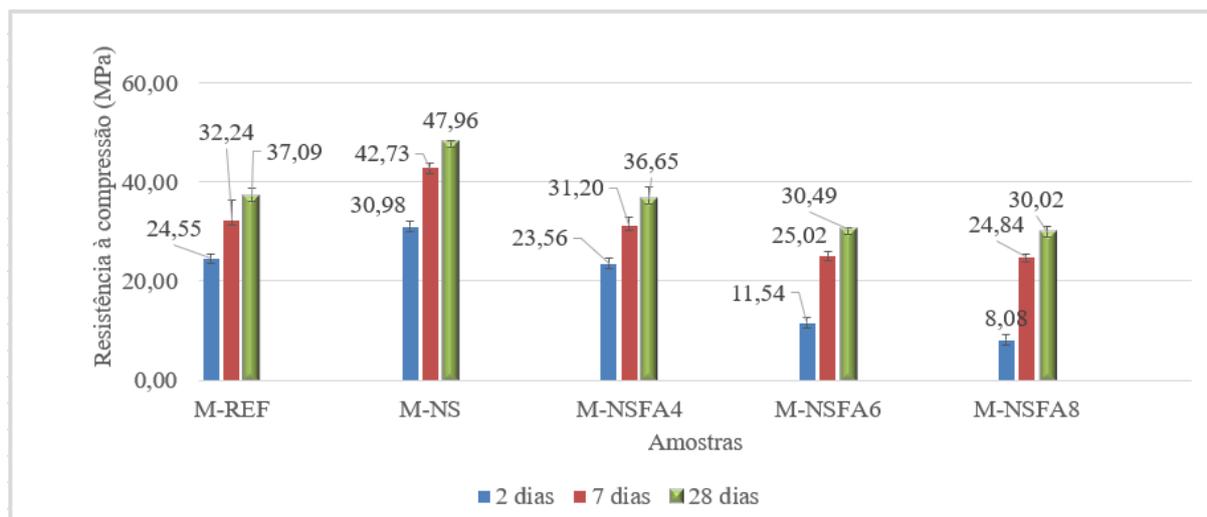


Figura 76: Resistência à compressão dos microconcretos aos 2, 7 e 28 dias.

Inicialmente, é possível observar que o comportamento dos microconcretos foi diferente das pastas. Isso pode ser justificado, pois nas pastas houve fixação da consistência e no microconcreto foi utilizado o mesmo teor de superplastificante determinado nas pastas (não houve fixação da consistência). Isso interfere fisicamente no desempenho mecânico. Analisando do ponto de vista químico, os microconcretos possuem menos aglomerante que as pastas e agregado miúdo, então o efeito da NSFA também pode ter sido alterado.

Ao observar a Figura 76 temos que, com 2 dias, o microconcreto M-NS apresentou maior resistência que todas as demais amostras. A amostra microconcreto M-NSFA 4 apresentou resistência superior as demais amostras com NSFA. Assim como nas pastas, o microconcreto M-NSFA 6 apresentou redução da resistência em relação ao M-REF, M-NS e M-NSF4.

Um resultado em destaque é que a amostra M-NSFA 8 apresentou resistência à compressão aos 2 dias, mesmo que pequena (8,08 MPa) ao contrário das amostras P-NSFA 8 que a resistência foi zero. Esse ocorrido confirma que o comportamento da NSFA em microconcreto foi alterado em relação as pastas.

Com 7 dias de hidratação o microconcreto M-NS foi o que resultou na maior resistência à compressão entre todas as amostras. O M-REF e o M-NSFA 4 foram semelhantes entre si e maiores que o M-NSFA 6 e o M-NSFA 8. Apesar disso, destaca-se que os dos microconcretos com menor resistência aos 7 dias (com maior quantidade de APTES) foram os que tiveram maiores ganhos de resistência entre os 2 dias e 7 dias de idade, assim como ocorreu com as

pastas, indicando que a NSFA também ocasionou melhoria no processo de hidratação do microconcreto após o período de dormência.

Aos 28 dias de hidratação, a amostra M-NS continuou com a melhor resistência à compressão do que as demais amostras. Apesar disso, esperava-se que nessa idade a resistência do M-NS não fosse tão superior ao do M-REF e nem ao dos microconcretos com NSFA. Na Tabela 31 são mostrados os resultados de ANOVA dos microconcretos aos 28 dias.

Tabela 31 – Resultado ANOVA das argamassas aos 28 dias.

IDADE	SQ	MQ	F	p-valor	Resultado
28 dias	627,85	156,96	83,73	0,000000	Significativo
Onde: SQ= Soma dos quadrados; MQ= Média dos quadrados; F= Parâmetro de Fisher para o teste de significância; p-valor= probabilidade de significância.					

Como pode ser observado na Tabela 31, o p-valor foi 0,000000, ou seja, menor que o nível de significância (0,05), sendo o resultado significativo. Com isso, foi realizado o teste de Duncan para ver quais microconcretos apresentaram maiores e menores resultados de resistência (Tabela 32).

Tabela 32 – Resultado do teste de Duncan das argamassas aos 28 dias.

Idade	Pasta	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
28 dias	M-REF	37,09	1,62		X	
	M-NS	47,96	0,30			X
	M-NSFA 4	36,65	2,39		X	
	M-NSFA 6	30,49	0,16	X		
	M-NSFA 8	30,02	0,93	X		

Através da Tabela 32 é possível confirmar que o microconcreto M-NS apresentou maior resistência que os demais. O microconcreto M-NSFA 4 apresentou resistência estatisticamente igual ao M-REF. Por fim, os microconcretos M-NSFA 6 e M-NSFA 8 apresentaram resistências semelhantes entre si e inferiores aos demais microconcretos avaliados. No entanto esse comportamento pode ter sido influenciado pela retração autógena

acentuada apresentado por essas amostras, gerando fissuras que comprometeram a resistência e provavelmente a durabilidade.

O comportamento das pastas e microconcretos foram diferentes para resistência à compressão. Isso pode ser justificado pela heterogeneidade dos materiais tendo em vista que no microconcreto foi adicionado o agregado miúdo. Esse material pode ter influenciado em diferenças significativas na microestrutura dos microconcretos e para o comportamento da NSFA no meio cimentício.

4.2.2.4 Difração de raios X

Para melhor a análise dos difratogramas adotou-se a Tabela 33 compilada por Andrade (2016) como referência para identificação dos principais compostos cristalinos formados da hidratação das pastas de cimento Portland.

Tabela 33: Características dos compostos identificados por DRX nas pastas de cimento Portland (ANDRADE, 2016).

Composto	Composição	Nome convencional	Reflexões características em DRX	Observações
Trissulfato de alumínio de cálcio	$C_6AS_3H_{32}$	Etringita	9,73 ₁₀ Å, 5,61 ₈ Å, 3,88 ₆ Å, 2,56 ₅ Å, 2,21 ₅ Å, 2,77 ₄ Å	Produto da hidratação das fases aluminatos
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	Portlandita	2,63 ₁₀ Å, 4,90 ₇ Å, 1,93 ₄ Å, 1,80 ₃ Å, 3,11 ₂ Å, 1,69 ₂ Å	Produto da hidratação das fases silicatos
Alita	$Ca_54Si_{116}O_{90}Al_{12}Mg$	C_3S	2,78 ₁₀ Å; 2,61 ₈ Å; 2,74 ₆ Å; 3,04 ₅ Å; 2,18 ₄ Å; 1,76 ₄ Å	Fases silicato presentes no clínquer
Belita	$2CaO.SiO_2$	C_2S	2,80 ₁₀ Å; 2,74 ₉ Å; 2,78 ₈ Å; 2,61 ₇ Å; 2,19 ₇ Å, 2,73 ₄ Å	
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	Calcita	3,05 Å	Carbonato presente no clínquer
Óxido de Magnésio	MgO	Periclase	2,11 ₁₀ Å, 1,49 ₅ Å, 0,94 ₂ Å, 0,86 ₂ Å, 1,22 ₁ Å, 2,43 ₁ Å	Impureza presente no clínquer

Os resultados das análises de DRX das pastas com nanossílica funcionalizada com aminosilano em diferentes proporções APTES/NS, NS e pasta de referência para as idades de 2, 7 e 28 dias foram apresentados a seguir. As análises foram apresentadas para as 5 composições estudadas em idade de 2, 7 e 28 dias, podendo-se comparar o desenvolvimento da hidratação pela formação cristalina em cada idade das pastas.

Todos os difratogramas individuais foram apresentados no Apêndice B.

a) Pastas com 2 dias de hidratação

Os difratogramas das 5 pastas analisadas com idade de 2 dias de hidratação foram apresentados na Figura 77.

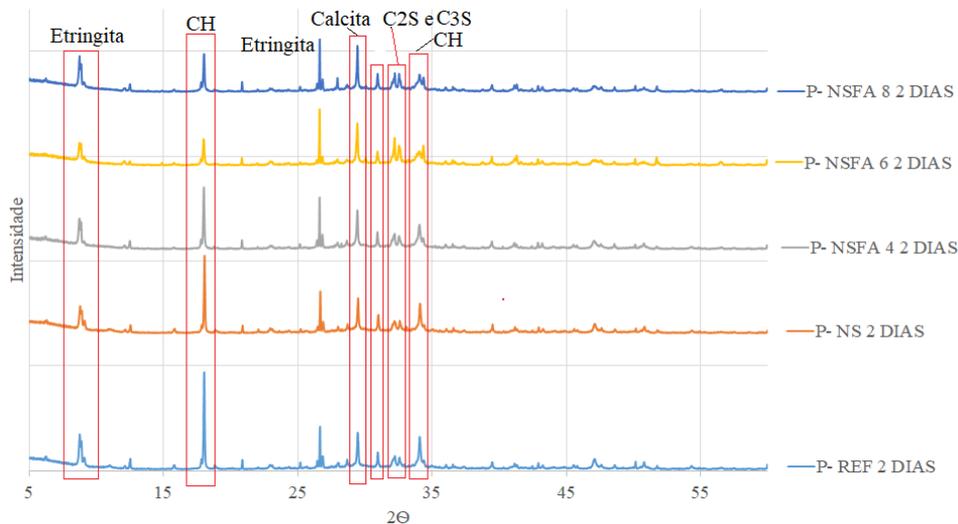


Figura 77: Difratograma das amostras de pastas aos 2 dias de hidratação.

Ao comparar pastas P-REF, P-NS e as pastas com NSFA, não foram detectados materiais cristalinos diferenciados. No caso das pastas NSFA, isso é interessante por verificar que os grupos funcionais ligados à nanossílica não formam qualquer tipo de composto cristalino no contexto da hidratação do cimento na idade de 2 dias. No entanto, essa não formação pode ter sido ocasionado pelo atraso nas reações químicas provocados pela funcionalização.

A primeira fase cristalina identificada aos 2 dias de hidratação foi a etringita. A etringita é oriunda do produto da hidratação das fases aluminatos presentes no clínquer de cimento Portland e pode persistir indefinidamente ou ser substituída paulatinamente pelo monossulfato de cálcio (Fase AFm). Entre as amostras, a pasta P-NSFA 8 foi a que apresentou a maior intensidade deste pico. Esse comportamento sugere que a hidratação das fases aluminatos nas amostras com NS funcionalizadas foi similar a amostras P-REF, mesmo com os atrasos apontados no tempo de pega.

O Hidróxido de cálcio, juntamente com o C-S-H, são os principais produtos da hidratação do cimento Portland e é gerado pelas reações das fases silicatos (C_3S e C_2S) com a água. Foi constatada a presença de Hidróxido de cálcio (CH) em todas as pastas estudadas na idade de

dois dias. Também foi constatado uma tendência à uma diminuição da intensidade dos picos do Ca(OH)_2 nas pastas com NSFA. Essa diminuição de intensidade foi principalmente notada nas amostras NSFA 8 e NSFA 6, como pode ser constatado pelo detalhe da Figura 77. A sugestão para justificar esse efeito é exatamente pelo atraso das reações de hidratações que ficaram comprovados nestas amostras pela calorimetria e pelo tempo zero.

Outros estudos também chegaram a abordar esse comportamento no declínio dos picos de CH. Esse declínio por vezes ou esteve ligado ao atraso dos produtos de hidratação (COLLODETTI; GLEIZE; MONTEIRO, 2014; FLORES *et al.*, 2017; VASCONCELLOS *et al.*, 2020) ou ligado pelo consumo na reação pozolânica acelerado em idades iniciais ocasionada pela NS (LAND, GERRIT; STEPHAN, 2015; LAVERGNE *et al.*, 2019). A amostra P-NS obteve pico de CH ligeiramente inferior a amostra P-REF, o que indica um possível consumo de CH pela reação pozolânica na amostra com NS.

Bahmani *et al.* (2016) estudaram o efeito do tamanho das partículas de NS em misturas cimentícias. Em suas amostras de pasta de cimento contendo 0,5% de NS apontaram que os picos de CH aparecem após 2 horas de hidratação, mas esse mesmo pico diminuiu aos 7 dias de idade.

Outro mineral apontado pelo espectro de DRX aos 2 dias é a calcita. Este mineral foi proveniente do cimento anidro (conforme observado no difratograma do cimento anidro na Figura 35) e permaneceu na pasta de cimento Portland hidratada.

b) Pastas com 7 dias de hidratação

Os difratogramas das 5 pastas analisados com idade de 7 dias de hidratação foram apresentados na Figura 78.

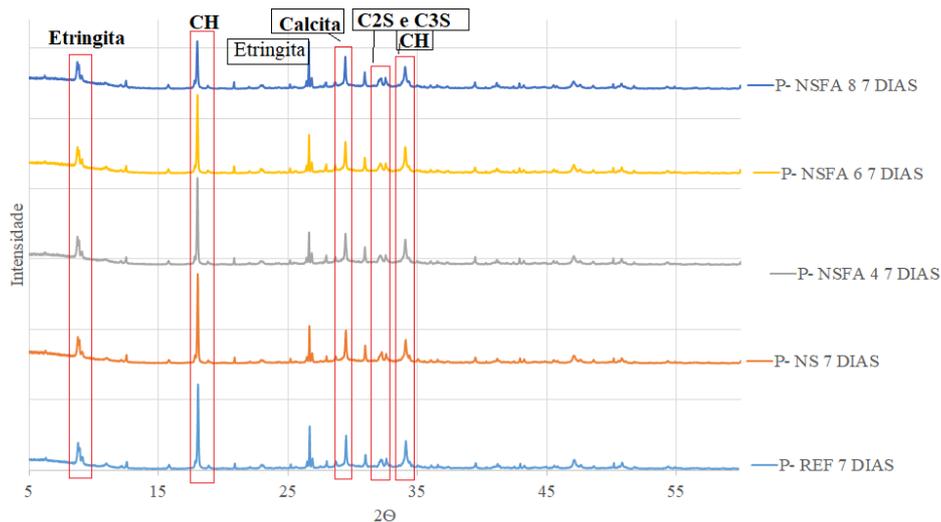


Figura 78: Difratoograma das amostras de pastas aos 7 dias de hidratação.

O também foi observado o Hidróxido de cálcio em todas as pastas com 7 dias de hidratação. Observou-se que aos 7 dias a amostra P-NSFA 6 e P-NSFA 4 acompanharam as amostras de referência e a amostra P-NS, enquanto que a amostra P-NSFA 8 apresentou o menor pico de CH, provavelmente ainda resultante do atraso das reações iniciais.

Aos 7 dias os picos referentes a alita (C_3S) e belita (C_2S) das amostras com NSFA 4 ficaram com intensidade próximas as amostras de P-REF e P-NS. Esse resultado indica que ao fim de 7 dias essa amostra apresentou a maior parte das fases silicatos hidratados. De acordo com Berra *et al.* (2012) e Rong *et al.* (2020) a maior parte da hidratação das pastas do cimento com NS está completa aos 3 dias e o conteúdo de CH atinge o máximo neste momento.

Por ter tamanho de partículas próximas e em escala manométrica, as amostras com NS e NSFA 4 apresentam dois efeitos descritos por Rong *et al.* (2020): o efeito de nucleação e super preenchimento que fazem das amostras que tenham essas nanopartículas apresentem uma estrutura densa e excelentes propriedades mecânicas, apoiando os resultados de resistência mecânicas à compressão dessas pastas.

c) Pastas com 28 dias de idade

Na Figura 79 foram apresentados os difratogramas das amostras de pastas de cimento aos 28 dias de idade.

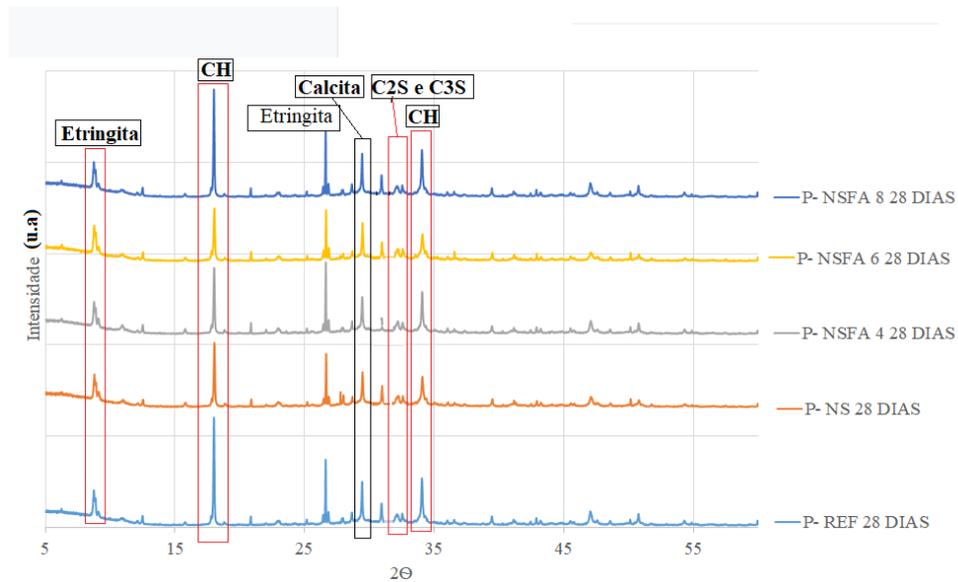


Figura 79: Difratomogramas das amostras de pastas aos 28 dias de idade.

O hidróxido de cálcio (CH) e etringita foram observados em todas as pastas com 28 dias de hidratação. A amostra P-NSFA 8 apresentou pico de CH mais acentuado indicando duas possibilidades: uma maior formação de CH (eficácia melhor das reações de hidratação) e uma menor reação pozolânica provocado principalmente por apresentar uma menor quantidade de NS efetivo. De acordo com Gu *et al* (2017) as NSF com grupos amina e acopladas com PCE podem aumentar a hidratação do cimento de forma mais eficaz do que a NS.

A eficácia da hidratação produz efeitos nos produtos cimentícios, principalmente no C-S-H. A melhora da qualidade do C-S-H é citada outros autores como Sun *et al.* (2017) e Zhang *et al.* (2006) em composições cimentícias contendo NSFA como consequência da diminuição das distâncias entre as camadas de C-S-H. Esse efeito pode ter sido o responsável por ter tornado todas as amostras com NSFA desta pesquisa com melhor desempenho à resistência compressão entre as pastas de cimento.

4.2.2.5 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria foi uma técnica utilizada neste trabalho para avaliar a perda de massa das amostras em função da temperatura. O objetivo deste ensaio foi avaliar o conteúdo formado de CH e C-S-H nas pastas de cimento contendo as amostras de NSFA. Essas formações estão presentes em basicamente três regiões que são analisadas durante o incremento de temperatura, sendo essas: desidratação, desidroxilação e a descarbonatação que estão

relacionadas com faixas de temperaturas da decomposição do C-S-H, do Ca(OH)_2 e do CaCO_3 , respectivamente (PEREZ *et al.*, 2015).

Para apresentação dos resultados do estudo termogravimétrico das amostras os gráficos foram montados e apresentados por tipo de amostra nas diferentes idades analisadas e para análise dos índices de CH e C-S-H os resultados foram apresentados por tabelas para a mesma idade. Essa divisão se fez necessária em função do melhor entendimento dos resultados, pois cada pasta apresentou um comportamento diferenciado em termos dos quantitativos identificados.

Nas Figura 80, Figura 81, Figura 82, Figura 83 e Figura 84 temos as curvas termogravimétricas de todas as pastas aos 2, 7 e 28 dias. As curvas de DTG e TG individuais de todas as pastas propostas no programa experimental foram apresentadas no Apêndice C.

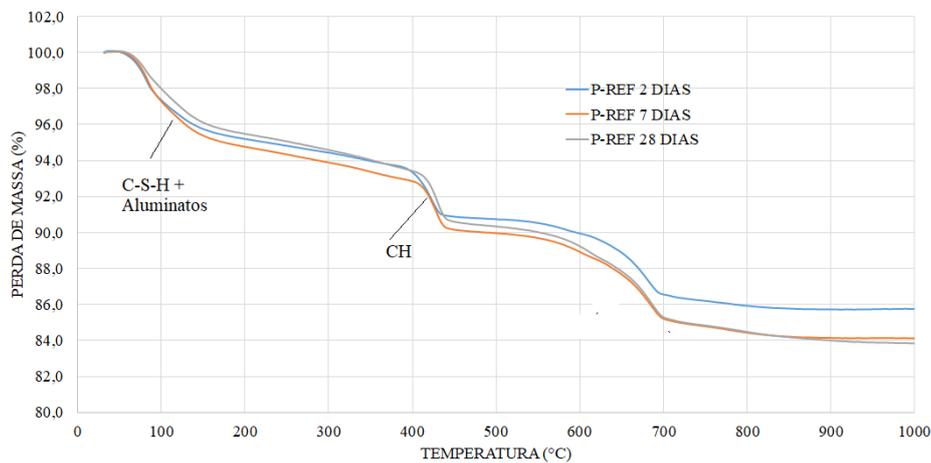


Figura 80: Análise termogravimétrica da amostra P-REF.

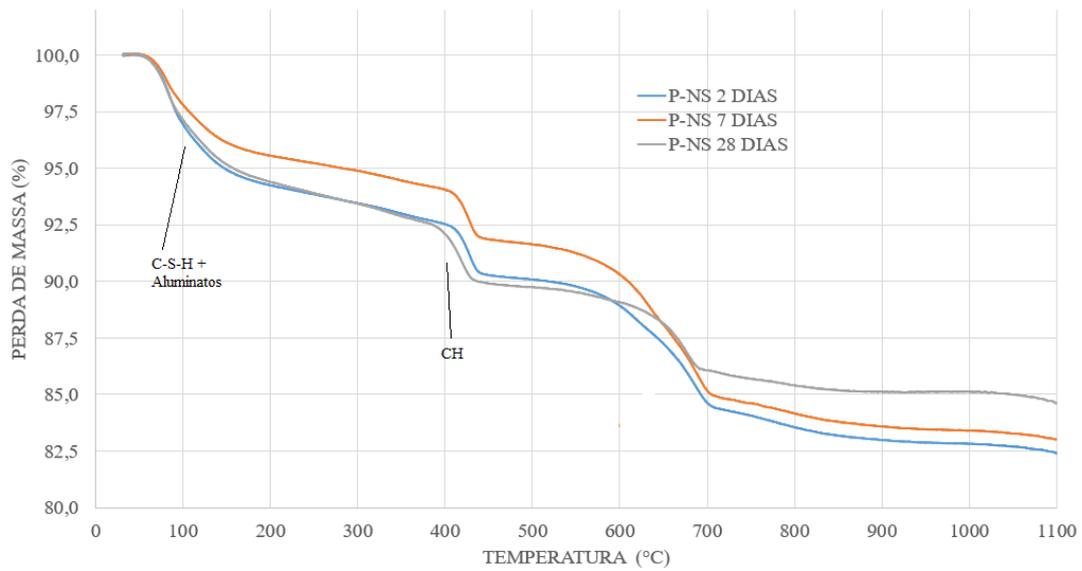


Figura 81: Análise termogravimétrica da amostra P-NS.

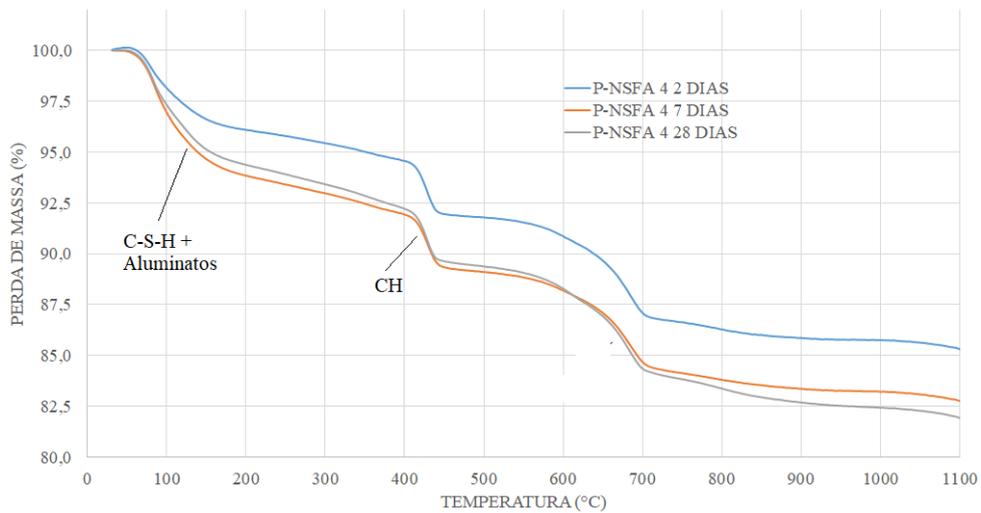


Figura 82: Análise termogravimétrica da amostra P-NSFA 4

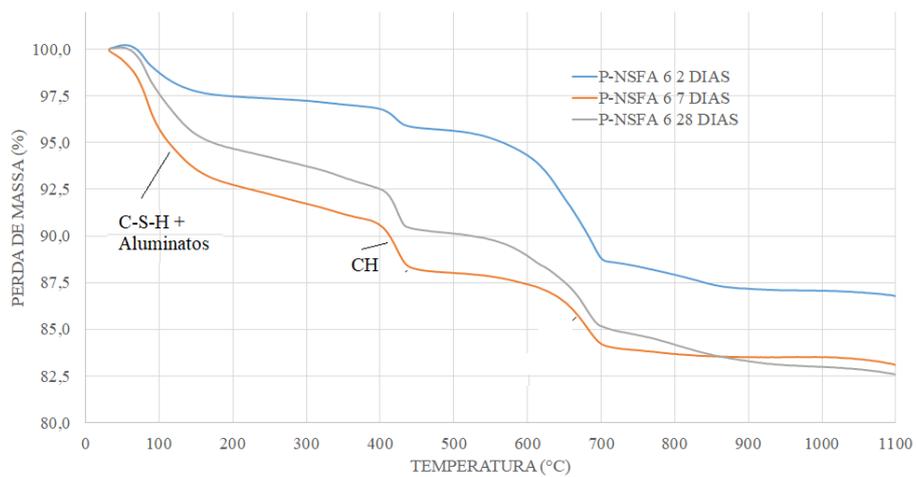


Figura 83: Análise termogravimétrica da amostra P-NSFA 6

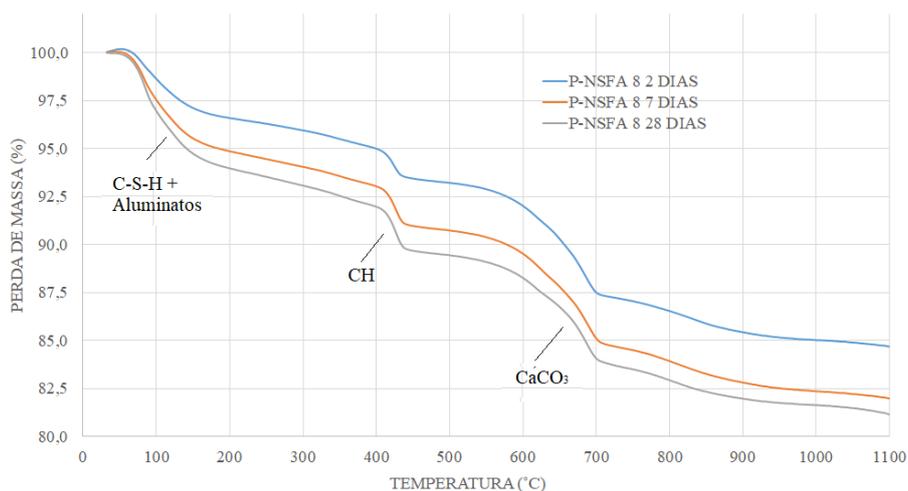


Figura 84: Análise termogravimétrica da amostra P-NSFA 8

No geral, as curvas termogravimétricas de todas as amostras de pastas e em todas as idades apontaram o mesmo comportamento, ou seja, formando os mesmos tipos de hidratos, porém em quantidades diferentes de acordo com idade e o tipo de adição (no caso o tipo de NSFA). Esses comportamentos quanto aos formatos das curvas estão de acordo com a literatura usada como base (KSHIRSAGAR; MAHULIKAR, 2017; SUN *et al.*, 2017).

As perdas de massa evidenciada pela termogravimetria se dá pela desidratação do C-S-H na faixa de temperatura entre 105-200°C, pela desidroxilação do CH na faixa de temperatura de aproximadamente 400-470°C e pela descarbonatação do CaCO₃ próximo a 750°C (AGOSTINHO; ALEXANDRE, 2021; PEREZ; GAITERO; *et al.*, 2015; RUPASINGHE *et al.*, 2017).

Analisando as curvas termogravimétricas das amostras de NSFA observa-se que aos 2 dias todas as amostras apresentaram perdas de massas no intervalo do C-S-H inferior as demais idades. Esse comportamento tornou-se a se repetir nestas amostras no intervalo do CH e para o CaCO₃. Esse resultado colabora com os resultados de DRX que apontam um atraso na formação de CH e C-S-H para esta amostras.

Observa-se também nos gráficos que a amostra NSFA 4 apresentou um comportamento de curva semelhante aos 7 e 28 dias. Isto confirma o que foi previsto no DRX apontando que nesta amostra o comportamento se assemelha com a amostra de NS e aos 7 dias praticamente toda hidratação do cimento havia sido concluída.

Para a amostra NSFA 8 a perda de massa ao longo das temperaturas entre as idades de 7 e 28 dias indicam que essa amostra apresentou um atraso maior nas reações iniciais e que mesmo após 7 dias de hidratação ainda haveria partículas de cimento a serem hidratadas.

A amostra NSFA 6 apresentou um comportamento imprevisível apresentando curva de 28 dias com perda de massa nos intervalos do C-S-H e CH inferior a idade de 7 dias. A sugestão para explicar esse comportamento seria indícios de carbonatação, evidenciado também pela perda de massa maior aos 28 dias após 700°C, intervalo atribuído ao CaCO₃.

Para facilitar a análise, foi calculado o índice de C-S-H e o índice de CH em relação à pasta REF e dividindo a perda de massa na faixa de temperatura desejada da pasta que se deseja obter o índice pela perda de massa na faixa de temperatura desejada da pasta REF, conforme metodologia apresentado por Vasconcelos (2021). Os resultados destes cálculos foram apresentados na Tabela 34.

Tabela 34: Resultados das análises de termogravimetria TG-DTG das pastas com 2 dias de hidratação.

Pasta	Quantidade em %				
	P-REF	P-NS	P-NSFA 4	P-NSFA 6	P-NSFA 8
Perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H	2,53	2,60	2,70	1,66	1,07
Índice de C-S-H em relação a referência	100	102,48	106,54	65,56	42,26
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	1,94	2,41	1,86	1,84	1,11
Índice de CH em relação a referência	100	124,25	95,66	94,50	57,34
Teor de CH em relação à massa total da amostra	8,00	9,94	7,65	7,56	4,58

Observando a Tabela 34 tem-se que com 2 dias de hidratação todas as amostras com NSFA apresentaram teores de CH inferiores a P-REF, sendo a amostra NSFA 8 a que apresentou o menor teor de CH nesta idade, confirmando o efeito do atraso das reações de hidratação já apontados por outros métodos.

Já para a amostra P-NS temos uma formação de CH maior em 24,25% do que a amostra P-REF. Esse comportamento confere com a justificativa das reações aceleradas provocadas pela NS, principalmente por conta do efeito de ponto de nucleação (HOU *et al.*, 2013; LAND, G.; STEPHAN, 2012). Isso também surtiu efeito ao analisar o índice de C-S-H da amostra P-NS,

que apresentou teor de C-S-H maior que a referência, conforme já previsto em outros estudos (ABDELZAHER; SHEHATA, 2022; GANESH RATHOD; MOHARANA; PARASHAR, 2018). Destaca-se também que a amostra P-NSFA 4, que entre todas as amostras com NSFA, foi a única que apresentou teor de C-S-H superior a amostra de REF o que confere com seu desenvolvimento de resistência nessa idade.

Ainda analisando o teor de CH aos dois dias, em relação a massa total da amostra não houve alteração significativa entre a maioria das amostras, com exceção da amostra NSFA 8 que apresentou teor de apenas 4,58%, mas que é compatível com o índice C-S-H de 42,26% e índice CH de 57,34% obtido por essa mesma amostra. Essa redução se deve principalmente ao retardo da hidratação das três pastas com NSFA, que foi mais acentuado na amostra NSFA 8.

Os resultados das amostras com NSFA apresentaram um padrão conforme variação da proporção de APTES/NS nas NSFA. Esses resultados sugerem que o tempo de indução das reações é um fator determinante para formação do CH e C-S-H ao longo do tempo das pastas de cimento e que em amostras com NSFA esse tempo é afetado com atraso crescente à medida que o aumenta-se a proporção de aminosilano na NS.

De acordo com Vasconcellos (2021) e Collodetti (2013) a funcionalização das nanopartículas com grupos amina dão esta adição mineral um efeito retardante que causa o envenenamento dos pontos de nucleação. Esse efeito pode influenciar o quantitativo dos produtos de hidratação cimentícia, conforme destacada no ensaio de termogravimetria e qualitativamente conforme apontando pelos ensaios de resistência a compressão e DRX.

Pelas curvas de TG das amostras de 7 dias observa-se que a amostra as amostras apresentaram comportamento parecido. A amostra P-NSFA 8 foi a amostra que apresentou a maior perda de massa aos 1100 °C com aproximadamente 17%. As análises quanto aos teores de C-S-H e CH foram apresentados na Tabela 35.

Tabela 35: Resultados das análises de termogravimetria TG-DTG das pastas com 7 dias de hidratação.

Pasta	Quantidade em %				
	P-REF	P-NS	P-NSFA 4	P-NSFA 6	P-NSFA 8
Perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H	2,29	2,79	2,72	2,47	2,18
Índice de C-S-H em relação a referência	100	121,83	118,89	107,92	94,98
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	2,27	2,04	2,78	2,68	2,41
Índice de CH em relação a referência	100	89,72 %	122,50	118,29	106,13
Teor de C-H em relação à massa total da amostra	9,33	8,37	11,43	11,03	9,90

Aos 7 dias de hidratação temos o índice C-S-H para a amostra P-NS, P-NSFA 4 e P-NSFA 6 apresentando índice superior a P-REF. A amostra P-NSFA 8 apresentou valor ligeiramente inferior (94,98%). Esses valores são compatíveis com os valores de resistência que constatou avanço significativo de resistência para as amostras NSFA 6 e SNFA 8 entre as idades de 2 e 7 dias.

Observa-se também que a amostra de NS apresentou índice de CH inferior as demais amostras, esse comportamento era esperado devido a reação pozolânica e colabora para o aumento de C-S-H desta amostra (121,83%).

Para as amostras de NSFA, os índices CH, apresentaram valores crescentes (P-NSFA 8 com 106,13 %; P-NSFA 6 com 118,29% e P-NSFA 4 com 122,50%) à medida que se diminuir o teor da funcionalização da NSFA (relação APTES/NS). Esses valores foram superiores a idade de 2 dias o que significa que entre 2 e 7 dias houve uma eficácia melhor das reações de hidratação do cimento e formação de maior quantidade de CH. Como os produtos da hidratação do cimento apresentam um volume menor que o reagentes, o aumento do teor de CH pode ser um indicativo para justificar o efeito da retração autógena nas amostras com NSFA, conforme sugestão de Shen *et al.* (2016) e Agostinho (2021).

Aos 28 dias temos que a amostra P-NSFA 8 manteve a maior perda de massa acumulada aos 1000°C e a amostra P-NS apresentou a menor perda de massa acumulada total. Para demais análises a Tabela 36 abaixo apresenta os resultados quanto aos teores de CH e C-S-H encontrado para as amostras com 28 dias de hidratação.

Tabela 36: Resultados das análises de termogravimetria TG-DTG das pastas com 28 dias de hidratação.

Pasta	Quantidade em %				
	P-REF	P-NS	P-NSFA 4	P-NSFA 6	P-NSFA 8
Perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H	2,27	2,96	2,71	2,27	2,40
Índice de C-S-H em relação a referência	100	130,40	119,28	99,94	105,87
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	2,27	2,27	2,68	2,66	2,70
Índice de CH em relação a referência	100	100,00	118,03	116,99	118,76
Teor de CH em relação à massa total da amostra	9,34	9,34	11,02	10,92	11,09

Aos 28 dias de hidratação foi observado que todas as pastas resultaram em maiores ou iguais índices de CH em relação à pasta REF. Esse resultado pode ser justificado por dois aspectos somados: uma eficácia melhor para a hidratação das partículas de cimento produzindo mais CH, conforme visto no DRX para as amostras de NSFA. E as amostras de NSFA apresentam menores teores em massa de NS, com menos nanossílica no sistema, menos reação pozolânica e menor consumo de CH.

Apesar da menor quantidade de C-S-H das amostras com NSFA, acredita-se que a qualidade do C-S-H formado nas amostras de NSFA possa ter sido de melhor qualidade. Sun *et al.* (2017) atribui a uma melhor qualidade do C-S-H formado em composições cimentícias com NSF com grupos amina o fato da distância entre camadas de C-S-H serem menor do que em composições cimentícias sem NSFA. Esse movimento altera as cadeias de C-S-H em termos de comprimentos e densidade e podem ocasionar ganhos em termos de resistência.

4.2.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 85 estão apresentados os espectros na região do infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação.

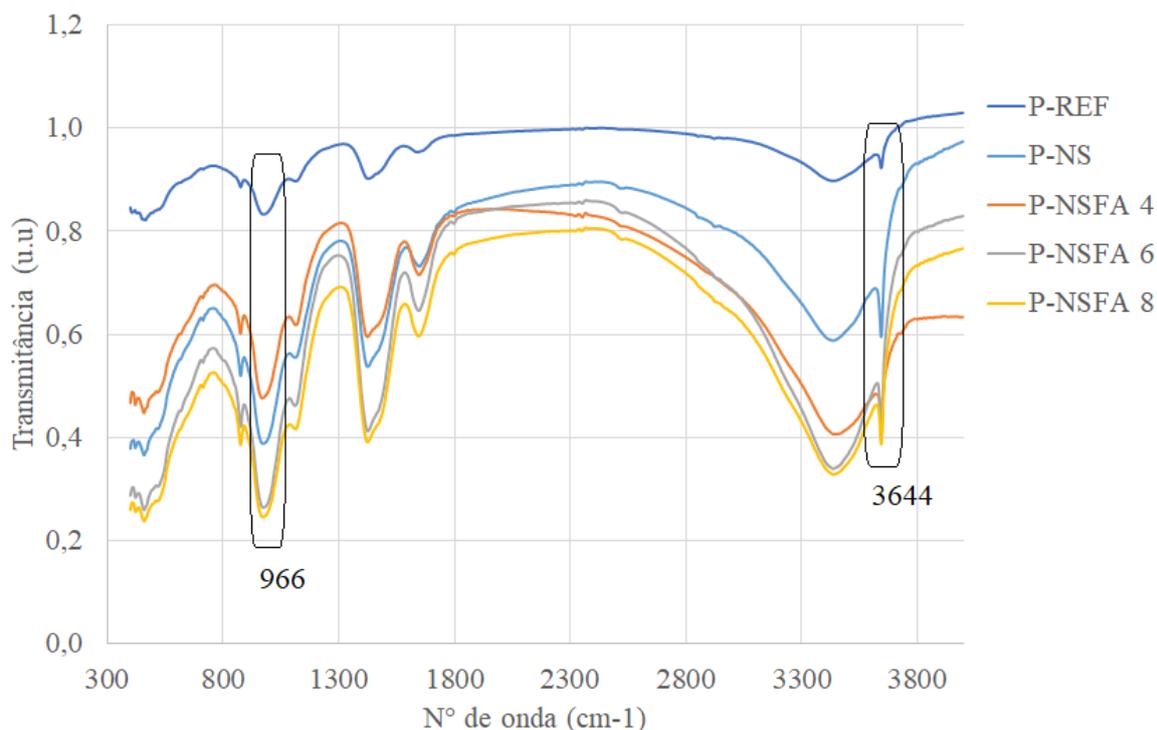


Figura 85: Espectros no infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação.

Os espectros das amostras foram marcados com alguns picos característicos conhecidos, principalmente dois deles: o CH (3644 cm^{-1}) e do C-S-H (975 cm^{-1}) (FRÍAS-ROJAS *et al.*, 2017; VASCONCELLOS *et al.*, 2020), como detalhado na Figura 85.

Pode-se observar na Figura 85 que o valor da transmitância no pico em 3644 cm^{-1} é menor para a pasta de REF, seguido pela pasta P-NS e em seguida as amostras com NSFA com comportamento similar. Como a técnica é semiquantitativa, esses valores indicam os teores de CH das pastas menos precisa. Quanto menor a transmitância, maior o teor de CH. Dessa forma a amostra de P-REF apresentou o maior teor e os menores teores com as amostras com NSFA.

De acordo com Andrade (2017) e Frias *et al* (2018) o C-S-H é identificado nas amostras pela banda próximo a 966 cm^{-1} . Temos que a pasta de REF apresentou o maior valor de transmitância. Em sequência, a pasta P-NSFA 4, seguida da P-NS, P-NSFA 6 e P-NSFA 8. A amostra P-NSFA 8 e P-NSFA 6 apresentaram menor transmitância (0,39) neste ponto e maior teor de C-S-H. A amostra NSFA 4 apresentou transmitância na ordem de 0,45 próximo das amostras P-NSFA 8 e P-NSFA 6, mas distantes das amostras de P-REF (0,92) e P-NS (0,60).

Esse resultado corrobora com os resultados de resistência à compressão que indicaram as amostras de pastas com NSFA com os melhores desempenho.

O ensaio de FTIR apesar de ter sido ideal para constatação das estruturas químicas principais dos hidratos do cimento não foi conclusivo para constatar se os grupos amina ficaram apenas adsorvidos na superfície ou se ficaram quimicamente incorporados a C-S-H, pois assim como aconteceu no trabalho de Vasconcellos (2021), por Collodeti (2013) e por Rong *et al.* (2020), não foi possível observar novas bandas de absorção na região característica desse produto de hidratação.

Conforme observamos e pela análise dos espectros apresentados na Figura 85 podemos afirmar que a utilização da NSFA em diferentes proporções de APTES no processo de funcionalização alterou os espectros das pastas, quando comparadas à pasta de referência e a pasta contendo NS.

4.2.2.7 Porosimetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio teve como objetivo avaliar a estrutura porosa das pastas de cimento Portland contendo as NSFA e avaliar a distribuição dos poros.

Na Figura 86 são mostrados os resultados de volume de mercúrio intrudido nas amostras.

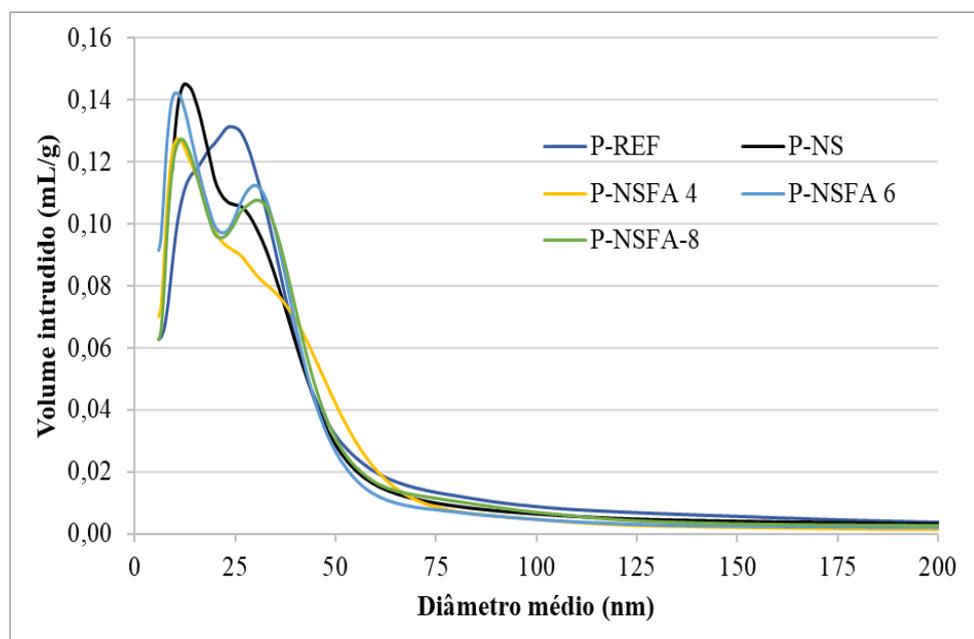


Figura 86: Volume de mercúrio intrudido nas pastas aos 28 dias.

De modo geral, observou-se que houve um refinamento da estrutura porosa das pastas P-NS e das pastas contendo NSFA em relação à pasta P-REF, devido ao deslocamento do pico para a esquerda no gráfico. Os resultados de P-NS estão de acordo com a literatura (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; SOUSA e RÊGO, 2021). De acordo com a literatura, esse refinamento da estrutura porosa é atribuído à atividade pozolânica da NS que, mesmo em pequenas quantidades, exerce influências significativas na microestrutura dos materiais de base cimentícia. Esse comportamento indica também que mesmo com o atraso das reações de hidratação as pastas contendo NSFA apresentaram intensa atividade pozolânica após o período de indução o que colaborou para o refinamento dos poros.

Puentes et al. (2015) notaram, por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio, que a adição de 1% de nanossílica reduziu a porosidade total de amostras de pasta de cimento em cerca de 40% em relação a referência. Além disto os autores comentam que a permeabilidade ao vapor de água também foi reduzida com a adição de nanossílica em relação à mistura de referência aos 28 dias de hidratação.

Como pode-se observar na Figura 86, as amostras P-NSFA 6 e P-NSF 8 apresentaram dois picos acentuados. Esse é um indicativo que as amostras de NSFA com maior quantidade de APTES podem formar aglomerados que posteriormente formam vazios nas pastas. Esse efeito também ocorre com SAP quando ele absorve parte da água da mistura (MANZANO, 2016). De acordo com Manzano (2016) esse segundo pico é formado em decorrência da liberação da água que havia sido absorvida pela SAP (similar ao efeito da NSFA adsorvendo água entre as longas cadeias). Ao liberar a água presa nas cadeias funcionalizadas forma-se os vazios.

A amostra PNSFA 4 apresentou um resultado interessante: além de ter ocasionado o refinamento dos poros ela não apresentou o segundo pico. A justificativa para não ter apresentado o segundo pico é que a amostra NSFA 4 não apresenta longas cadeias enxertadas como as amostras com NSFA 6 e NSFA 8, conforme resultado de DLS. Sem as longas cadeias não há água presa criando vazios posteriores.

De acordo com Silva (2007), o refinamento dos poros pode estar relacionado a uma acentuação da retração autógena. Essa implicação se deve principalmente pelo aumento dos poros capilares e pelo efeito do aumento da tensão no capilar. As amostras com NSFA apresentaram retração autógena até a idade de 14 dias o que corrobora com o resultado redução dos tamanhos dos poros nestas pastas.

Na Figura 87, são mostrados os resultados de volume total de mercúrio intrudido, que está relacionado com a porosidade total das pastas.

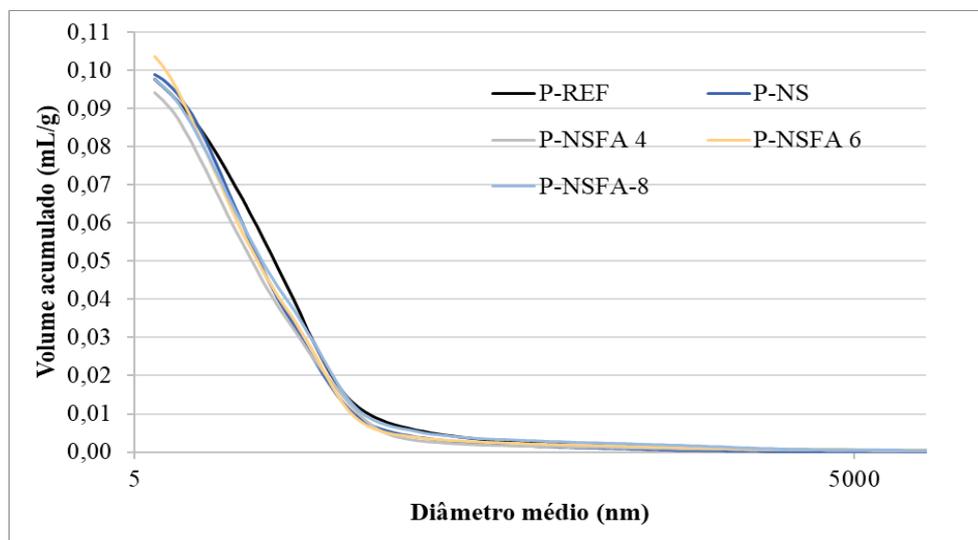


Figura 87: Volume de mercúrio acumulado nas pastas aos 28 dias.

Conforme podemos ver na Figura 87, a porosidade total entre todas as pastas foi semelhante. Mas a amostra P-NSFA 4 apresentou o menor valor de volume intrudido acumulado. Como a porosidade total das amostras foi semelhante, deve-se analisar o tamanho médio dos poros. Na Tabela 37 são mostrados a porosidade total, o tamanho médio dos poros e a quantidade de volume intrudido nos poros capilares grandes ou macroporos (10.000nm – 50 nm) e nos poros capilares médios ou mesoporos (50nm – 10 nm).

Tabela 37: Características dos poros das pastas aos 28 dias.

Pasta	Porosidade total (%)	Diâmetro médio do poro (nm)	Volume de mercúrio intrudido (mL/g)	
			Capilar grande (10.000-50 nm)	Capilar médio (50-10 nm)
P-REF	18,72	16,7	0,00910	0,07590
P-NS	18,2	15,4	0,00670	0,07840
P-NSFA 4	17,61	14,9	0,00650	0,07070
P-NSFA 6	18,94	14,4	0,00570	0,07680
P-NSFA 8	18,07	15,7	0,00800	0,07390

Observando a Tabela 37, destaca-se que a pasta P-NS apresentou diâmetro médio do poro menor que da pasta P-REF, devido à atividade pozolânica da NS que consome o CH oriundo das reações de hidratação do cimento Portland para formar C-S-H adicionado, corroborando com a literatura (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; SOUSA e RÊGO, 2021).

As amostras P-NSFA 4 e P-NSFA 6 apresentaram diâmetros médios de poros ainda menores que da pasta P-NS, indicando que a funcionalização da NS com APTES melhora a hidratação do cimento Portland com as razões de volume de 4ml/60ml e 6ml/60ml (APTES/NS). A amostra P-NSFA 8, apesar dos retardos na hidratação do cimento, apresentou tamanho médio de poro semelhante à amostra com NS.

Outra informação que é possível extrair da Tabela 37 é com relação aos tamanhos dos poros capilares, que são responsáveis pelo desempenho mecânico e pela durabilidade das pastas (DU, HONGJIAN; DU; LIU, 2014; LO; LEE; LO, 2021). Todas as amostras com NS ou NSFA tiveram menos poros capilares grandes do que a amostra REF. As amostras P-NS, P-NSFA 4 e P-NSFA 6 foram as que resultaram no menor volume total de mercúrio intrudido na faixa de poros com tamanhos relacionados com os capilares grandes e maior quantidade de poros capilares médios (exceto a P-NSF 4), indicando um refinamento da estrutura porosa.

Quanto a esse quesito, a pasta P-NSFA 6 e P-NSFA 4 foram as amostras que apresentaram o maior refinamento de poros, sendo um indicativo que nessa idade quanto à durabilidade essas pastas podem ter sido a que apresente melhor desempenho. O aumento resistência a compressão aos 28 dias das amostras com NSFA também podem estar relacionados a diminuição dos capilares grandes e médios nessas amostras.

Conforme observado nos resultados discutidos na etapa 2 deste trabalho, as amostras de NSFA provocaram alterações na microestrutura das pastas de cimento Portland que evidenciam uma provável eficiência no processo de hidratação do cimento, apesar do retardo apresentado. Essa eficiência foi mais pronunciada na amostra de NSFA 4 que apresentou resistência a compressão em idades iniciais próximos à P-REF e P-NS (mostrando que o efeito do aumento do tempo de indução não afetou o ganho de resistência nestas idades) e desenvolvimento de resistência superior as amostras P-NS em idade avançada (28 dias).

5 CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou a microestrutura das pastas de cimento Portland com nanossílica funcionalizadas com diferentes proporções de aminosilano para utilização em concretos de alto desempenho. As proporções de volume de APTES/NS utilizadas para funcionalização da NS foram 4:60 (NSFA 4); 6:60 (NSFA 6) e 8:60 (NSFA 8).

Com base nos resultados experimentais neste trabalho, podem ser retirados as seguintes conclusões:

- O método utilizado para funcionalização foi efetivo em enxertar os grupos funcionais de aminosilano em diferentes teores na superfície das nanossílicas estudadas.
- As técnicas de análises microestruturais comprovaram que os grupos aminosilano foram enxertados e que houve alteração na caracterização das NSF conforme o teor de funcionalização foi alterado. Esse resultado foi apontado pelo DLS (com o aumento do raio hidrodinâmico), pelo Potencial Zeta (protonação da superfície da NS), TG (aumento da perda de massa), RMN (presença dos grupos de espécimes T2 e T3) e FTIR (bandas acentuadas e alteração nas ligações OH).
- A amostra P-NSFA 4 apresentou de menor quantidade de aditivo para chegar no índice de consistência estabelecido em relação a P-NS. Já as amostras P-NSFA 6 e P-NSFA 8 necessitaram de uma maior quantidade de aditivo. Para estas amostras o aumento da proporção de funcionalização levou a adsorção de mais água dentro da NSFA que levou a necessidade de um teor maior de SP que a P-NS.
- As NSFA's atuaram, inicialmente, como retardadores de pega dentro dos compósitos cimentícios, sendo o período de indução mais longo nas amostras com NSFA com maiores proporção de aminosilano (NSFA 6 e NSFA 8). A NSFA 4 apresentou o menor período de indução em relação as demais amostras funcionalizadas (10 horas). Após o período de indução as reações de hidratação do cimento foram semelhantes a amostra com NS quanto ao desenvolvimento de calor.
- O prolongamento do período de indução provocou nas pastas com NSFA retardamento no ganho de resistência em idades iniciais, mas com recuperação de resistência já aos 7 dias. A amostra P-NSFA 4, entre as amostras com NSFA, foi a única a apresentar

resistência à compressão aos 2 dias superior a amostra P-REF e próximo a P-NS. O desenvolvimento de resistência em idade avançada (28 dias) foi mais significativo nas amostras com NSFA do que na amostra com NS e REF. A amostra P-NSFA 4 apresentou resistência à compressão cerca de 20% a mais que a amostra P-REF e de cerca de 10% a mais que P-NS.

- Pelo ensaio de DRX e FTIR realizados nas pastas temos que as amostras com NSFA apresentaram a formação dos mesmos produtos de hidratação que a amostra referência e a amostra com NS. Dessa forma, a NSFA não causou alteração nos produtos gerados na hidratação do cimento, mas provocou alterações em termos de intensidade de picos no difratograma e modos vibracionais mais intensos no FTIR.
- A microestrutura das amostras analisadas pelo TG indicou as diferenças quantitativas na formação do CH e do C-S-H das amostras. A amostra P-NSFA 4 apresentou aos 28 dias maior teor de C-S-H que a amostra referência, mas menor teor que a amostra P-NS. Esse comportamento foi relacionado com seu desenvolvimento de resistência. O teor de C-S-H das amostras NSFA 6 e NSFA 8 foi menor aos 2 dias de idade do que as demais amostras o que concorda com o retardo no tempo de pega apontado pela calorimetria.
- A porosimetria apontou que a utilização das NSFA provocou o refinamento dos poros semelhante a amostra P-NS. A amostra NSFA 4 apresentou o menor volume intrudido acumulado, indicando menor volume de vazios. E a amostra NSFA 6 apresentou menor porosidade na região de capilares grandes o que pode ser um indicativo de uma melhoria na durabilidade deste material.
- As NSFA's acentuaram a retração autógena das amostras de microconcreto até a idade de 14 dias. O efeito da retração autógena foi mais acentuado em amostras com maiores proporções de APTES/NS (NSFA 6 e NSFA 8).

Com base nessas conclusões temos que a variação da proporção das funcionalizações da NS com aminosilano provocou alterações principalmente quanto a cinética de hidratação, na formação do C-S-H, na distribuição de tamanho dos poros e na resistência à compressão das pastas de cimento Portland. Neste sentido, conclui-se que a funcionalização da NS com diferentes teores de aminosilano pode produzir materiais cimentícios com propriedades específicas para produção de concretos de alto desempenho.

Apesar dos resultados apresentados mais estudos são necessários para melhor compreensão do comportamento da NSF em meio cimentício.

5.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Investigar a razão de volume da NSFA 2 (2/60 – APTES/NS), tendo em vista que os melhores resultados desta pesquisa foram com a amostra NSFA 4, ou seja, com menor teor de APTES/NS;
- Investigar a amostra NSFA 4 em maiores teores de substituição em pastas de cimento Portland.
- Estudar o processo de interferência da variação do pH dentro da solução de poros e o processo de desfuncionalização da NS;
- Caracterização das cadeias de C-S-H em amostras funcionalizadas por outras técnicas de análises microestruturais.
- Estudo dos agentes redutores de retração funcionalizados em conjunto com a NSFA 4 (NS@SRA).

REFERÊNCIAS

- AATTACHE, Amel. Properties and durability of partially replaced cement-based composite mortars co-using powders of a nanosilica superplasticiser and finely ground plastic waste. *Journal of Building Engineering*, v. 51, n. December 2021, p. 104257, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104257>>.
- ABDELZAHER, M. A.; SHEHATA, Nabila; Hydration and synergistic features of nanosilica - blended high alkaline white cement pastes composites. *Applied Nanoscience*, v. 12, n. 5, p. 1731–1746, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13204-022-02399-5>>.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 18: Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.
- _____. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2006.
- _____. NBR 9479: Argamassa e concreto - Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 2019.
- _____. NBR 11768-1: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2019.
- _____. NBR 11768-3: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Parte 3: Ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2019.
- _____. NBR 16607: Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2017.
- _____. NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.
- _____. NBR 5739, Concreto - Ensaios de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 9p. 2018.
- _____. NBR 13956, Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 2: Ensaios químicos. Rio de Janeiro, 9p. 2012.
- _____. NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro 2015.
- _____. NBR 16697: Cimento Portland -Requisitos. Rio de Janeiro 2018.
- _____. NBR NM 15, Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 3p. 2012.
- _____. NBR NM 16, Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro, 3p. 2012.
- _____. NBR NM 17, Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para a determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama. Rio de Janeiro, 4p. 2012. 163

- _____. NBR NM 18, Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 4p. 2012.
- _____. NBR NM 23, Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 5p. 2001.
- _____. NBR NM 43, Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 5p. 2003.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1698: Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar. Philadelphia – USA, 8p. 2014.
- ASTM, C. 192. 2004. Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory. Annual book of ASTM Standards, v. 4, 2006.
- AGGARWAL, Paratibha; SINGH, Rahul Pratap; AGGARWAL, Yogesh. Use of nano-silica in cement based materials—A review. Cogent Engineering, v. 2, n. 1, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/23311916.2015.1078018>>.
- AGOSTINHO, Livia B; ALEXANDRE, De C Pereira. Rheological study of Portland cement pastes modified with superabsorbent polymer and nanosilica. v. 34, n. November 2020, 2021.
- ALEJANDRO, Manuel; MANZANO, Rojas; SILVA, Eugenia. Determinação do Tempo Zero em Microconcretos de Alta Resistência contendo Polímeros Superabsorventes usando a Técnica do Ultrassom Determinação do Tempo Zero em Microconcretos de Alta Resistência contendo Polímeros Superabsorventes usando a Técnica do Ult. n. May 2020, 2015.
- ALFAYA, Antonio A. S.; KUBOTA, Lauro T. A UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS OBTIDOS PELO PROCESSO DE SOL-GEL NA CONSTRUÇÃO DE BIOSSENSORES. Quim. Nova, v. 25, n. 5, p. 835–841, 2002.
- AMIRBEYGI, Hesam; KHOSRAVI, Hamed; TOHIDLOU, Esmail. Reinforcing effects of aminosilane-functionalized graphene on the tribological and mechanical behaviors of epoxy nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, v. 136, n. 18, p. 1–8, 2019.
- ANDRADE, DANIEL DA SILVA. Microestrutura De Pastas De Cimento Portland Com Nanossílica Coloidal E Adições Mineraias Altamente Reativas Daniel. 2016. 1–7 f. Universidade de Brasília, 2016. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:evolução+dos+índices+de+atropelamentos+de+vertebrados+silvestres#0>>.
- ANDRADE, Daniel *et al.* Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. Construction and Building Materials, v. 159, p. 18–26, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.123>>.
- ANDRADE, Daniel *et al.* 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.235>>.
- ATEWI, Yahya R; HASAN, Mustafa F; GÜNEYISI, Erhan. Fracture and permeability properties of glass fiber reinforced self-compacting concrete with and without nanosilica. *Construction and Building Materials*, v. 226, p. 993–1005, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.029>>.
- AZEVEDO, Nagilla Huerb De; GLEIZE, Philippe J.P. Effect of silicon carbide nanowhiskers on hydration and mechanical properties of a Portland cement paste. *Construction and Building Materials*, v. 169, p. 388–395, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.185>>.
- BAHMANI, Sayed Hessam *et al.* The effect of size and replacement content of nanosilica on strength development of cement treated residual soil. *Construction and Building Materials*, v. 118, p. 294–306, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.075>>.
- BALAPOUR, Mohammad; JOSHAGHANI, Alireza; ALTHOEY, Fadi. Nano-SiO₂ contribution to mechanical, durability, fresh and microstructural characteristics of concrete: A review. *Construction and Building Materials*, v. 181, p. 27–41, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.266>>.
- BALAPOUR, Mohammad; RAMEZANIANPOUR, Ali Akbar; HAJIBANDEH, Erfan. An investigation on mechanical and durability properties of mortars containing nano and micro RHA. *Construction and Building Materials*, v. 132, p. 470–477, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.017>>.
- BARLUENGA, Gonzalo; PALOMAR, Irene; PUENTES, Javier. Hardened properties and microstructure of SCC with mineral additions. *Construction and Building Materials*, v. 94, p. 728–736, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.072>>.
- BERGNA, Horacio E.; ROBERTS, William O. *Colloidal Silica*. [S.l.]: CRC Press, 2005. v. 131. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9781420028706>>.
- BERRA, M. *et al.* Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, v. 35, p. 666–675, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.132>>.
- BERRIOZABAL, Gemma; DE MIGUEL, Yolanda R. Synthesis and characterisation of silica nanoparticles bearing different functional groups obtained via a two-stage method. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, v. 7, n. 11–12, p. 2692–2696, 2010.
- BOUL, Peter J; SHANMUGAM, Sivaprakash; JOHNSON, Kenneth D. Nanosilica functionalized to switch from dormant to active for gas migration mitigation in Portland cement. n. June, p. 1–13, 2021.
- BRAVO, Patricia Isabel Pontón. Patricia Isabel Pontón Bravo Funcionalização de nanotubos de titanato e sua aplicação como reforço de nanocompósitos de matriz náilon-11 Patricia Isabel Pontón Bravo Funcionalização de nanotubos de titanato e sua

- aplicação como reforço de nanocompósitos d. Dissertação de mestrado, p. 1–114, 2013.
- CAI, Yamei *et al.* 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.091>>.
- CHEN, Song *et al.* Sol–Gel Synthesis and Microstructure Analysis of Amino-Modified Hybrid Silica Nanoparticles from Aminopropyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane. v. 2082, p. 2074–2082, 2009.
- CHITHRA, S.; SENTHIL KUMAR, S. R.R.; CHINNARAJU, K. The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate. *Construction and Building Materials*, v. 113, p. 794–804, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.119>>.
- CORDEIRO, L N P; MASUERO, A B; DAL MOLIN, D C C. Analysis of potential pozzolanic ash from rice husk (cca) using the technique of rietveld refinement [Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (cca) através da técnica de refinamento de rietveld]. *Revista Materia*, v. 19, n. 2, p. 150–158, 2014. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84923366240&doi=10.1590%2FS1517-70762014000200009&partnerID=40&md5=c0b92a909f11b727a25c745dd34e3c15>>.
- COLLODETTI, Giovana. Desenvolvimento De Híbrido Sílica / Siloxano para uso como aditivo em pastas de cimento. 2013. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- COLLODETTI, Giovana; GLEIZE, Philippe J.P.; MONTEIRO, Paulo J.M. Exploring the potential of siloxane surface modified nano-SiO₂ to improve the Portland cement pastes hydration properties. *Construction and Building Materials*, v. 54, p. 99–105, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.028>>.
- DAHLAN, Ammar Sadik. Impact of nanotechnology on high performance cement and concrete. *Journal of Molecular Structure*, v. 1223, p. 128896, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128896>>.
- DILEEP, P *et al.* Functionalized Nanosilica for Vulcanization Efficiency and Mechanical Properties of Natural Rubber Composites. 2021.
- DU, Hongjian; DU, Suhuan; LIU, Xuemei. Durability performances of concrete with nano-silica. *Construction and Building Materials*, v. 73, p. 705–712, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.014>>.
- DU, Sen *et al.* Nanotechnology in cement-based materials: A review of durability, modeling, and advanced characterization. *Nanomaterials*, v. 9, n. 9, 2019.
- DURGUN, Muhammed Yasin; ATAHAN, Hakan Nuri. Rheological and fresh properties of reduced fine content self-compacting concretes produced with different particle sizes of nano SiO₂. *Construction and Building Materials*, v. 142, p. 431–443, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.098>>.

- FENG, Pan *et al.* The significance of dispersion of nano-SiO₂ on early age hydration of cement pastes. *Materials and Design*, v. 186, p. 108320, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108320>>.
- FERNÁNDEZ, J M *et al.* Cement and Concrete Research Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. *Cement and Concrete Research*, v. 43, p. 12–24, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.007>>.
- FLORES, Yemcy Calcina *et al.* Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica. *Construction and Building Materials*, v. 146, p. 524–530, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.069>>.
- FRAGA, Yuri; MARTINS, Gabriel L.O.; RÊGO, J. H.S. Influence of functionalized nanosilica with different functional groups in the properties of cementitious composites: A review. *Research, Society and Development*, v. 2021, p. 1–11, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17349>>.
- FRAGA, Yuri *et al.* Journal of Building Engineering Ultrasonication and synergistic effects of silica fume and colloidal nanosilica on the C – S – H microstructure. *Journal of Building Engineering*, v. 32, n. July, p. 101702, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101702>>.
- FRAGA, Y. S. B. Efeito da funcionalização da nanossílica com diferentes razões de massa de aditivo redutor de retração em compósitos cimentícios. 2021. 65 f. Qualificação de doutorado em Estruturas e Construção Civil. Universidade de Brasília, Brasília, 2021.
- FRÍAS-ROJAS, Moisés *et al.* New trends for nonconventional cement-based materials: Industrial and agricultural waste. *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites*, p. 165–183, 2017.
- FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S. A. IT.QA.100. Análise química - determinação do teor de umidade, perda ao fogo, resíduo insolúvel, cal livre: Instrução de trabalho. Gerência de Serviços e Suporte Tecnológico, 13 p., 2012.
- GANESH, Prakasam *et al.* Effect of nanosilica on durability and mechanical properties of high-strength concrete. *Magazine of Concrete Research*, v. 68, n. 5, p. 229–236, 2016.
- GANESH RATHOD, Nikesh; MOHARANA, N. C.; PARASHAR, S. K.S. Effect of nano-SiO₂ on physical and electrical properties of PPC cement using complex impedance spectroscopy. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 1, p. 193–199, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.071>>.
- GESOGLU, Mehmet *et al.* Properties of low binder ultra-high performance cementitious composites: Comparison of nanosilica and microsilica. *Construction and Building Materials*, v. 102, p. 706–713, 2016.
- GOBBO, L, D; Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland. Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland, p. 17–29, 2009.

- GOMES, Elis C.C. *et al.* Synthesis of bifunctional mesoporous silica spheres as potential adsorbent for ions in solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 214, n. January 2012, p. 27–33, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccej.2012.10.053>>.
- GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. About silica and its particularities. *Revista Virtual de Química*, v. 10, n. 4, p. 22, 2018. Disponível em: <<http://rvq.sbq.org.br>>.
- GU, Yue; WEI, Zhenhua; *et al.* Characterizing cement paste containing SRA modified nanoSiO₂ and evaluating its strength development and shrinkage behavior. *Cement and Concrete Composites*, v. 75, p. 30–37, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.11.001>>.
- GU, Yue *et al.* Effects and mechanisms of surface-treatment of cementitious materials with nanoSiO₂@PCE core-shell nanoparticles. *Construction and Building Materials*, v. 166, p. 12–22, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.082>>.
- GU, Yue; RAN, Qianping; *et al.* Modifying Cement Hydration with NS@PCE Core-Shell Nanoparticles. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2017, n. 1, 2017.
- GU, Yue *et al.* Synthesis of nanoSiO₂@graphene-oxide core-shell nanoparticles and its influence on mechanical properties of cementitious materials. *Construction and Building Materials*, v. 236, p. 117619, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117619>>.
- GU, Yue *et al.* Synthesis of nanoSiO₂@PCE core-shell nanoparticles and its effect on cement hydration at early age. *Construction and Building Materials*, v. 114, p. 673–680, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.093>>.
- HOU, Pengkun *et al.* Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. *Composites Part B: Engineering*, v. 45, n. 1, p. 440–448, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.056>>.
- HOPPE FILHO, J. Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo – SP, 2008
- HU, Kuangyi *et al.* Effects of Polycarboxylate Superplasticizers with Different Functional Units on Early Hydration Behavior of Cement Paste. v. 31, n. 5, p. 1–10, 2019.
- HUANG, Chunlong *et al.* Potential Effect of Surface Modified Nano-SiO₂ with PDDA on the Cement Paste Early Hydration. *ChemistrySelect*, v. 5, n. 11, p. 3159–3163, 2020.
- HUANG, Chunlong; WANG, Dongmin. Surface Modification of Nano-SiO₂ Particles with Polycarboxylate Ether-Based Superplasticizer under Microwave Irradiation. *ChemistrySelect*, v. 2, n. 29, p. 9349–9354, 2017.
- INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. <<https://www.ipt.br/>>. Consulta realizada 27/05/2022.

- ISFAHANI, Forood Torabian *et al.* Effects of Nanosilica on Compressive Strength and Durability Properties of Concrete with Different Water to Binder Ratios. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2016, 2016.
- JAMSHEER, Abdullah F. *et al.* Analysis of engineered cement paste using silica nanoparticles and metakaolin using ^{29}Si NMR, water adsorption and synchrotron X-ray Diffraction. *Construction and Building Materials*, v. 180, p. 698–709, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.272>>.
- JUENGER, MARIA C. G. JENNINGS, H. M. Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 32(2), p.289–296. 2002. doi:10.1016/s0008-8846(01)00673-1
- KHALIL, Muhammad; SAEED, Shaukat; AHMAD, Zahoor. *Mechanical and Thermal Properties of Polyimide/Silica Hybrids with Imide-Modified Silica Network Structures*. Wiley InterScience, 2007.
- KHALOO, M.; H. MOBILI, AND P. HOUSSEINI. Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete. *Construction and Building Materials*, 113: 188–201. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.041>.
- KONG, Deyu *et al.* Influence of colloidal silica sol on fresh properties of cement paste as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale. *Cement and Concrete Composites*, v. 63, p. 30–41, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.08.002>>.
- KONG, Deyu *et al.* Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. *Construction and Building Materials*, v. 43, p. 557–562, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.066>>.
- KONG, Deyu *et al.* Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. *Construction and Building Materials*, v. 43, p. 557–562, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.066>>.
- KONTOLEONTOS, F. *et al.* Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization. *Construction and Building Materials*, v. 35, p. 347–360, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.022>>.
- KOTSAY, Galyna; JASKULSKI, Roman. Belite cement as an ecological alternative to Portland cement – a review. n. February, 2020.
- KSHIRSAGAR, Ajay D.; MAHULIKAR, Pramod P. Microwave-assisted synthesis of poly(glycidyl azide-co-tetrahydrofuran). *Polymer Bulletin*, v. 74, n. 5, p. 1727–1742, 2017.
- LAND, G.; STEPHAN, D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *Journal of Materials Science*, v. 47, n. 2, p. 1011–1017, 2012.

- LAND, Gerrit; STEPHAN, Dietmar. Controlling cement hydration with nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, v. 57, p. 64–67, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.12.003>>.
- LAVERGNE, F. *et al.* Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and the strength development of a blended cement paste. *Cement and Concrete Composites*, v. 95, n. May 2018, p. 42–55, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.10.007>>.
- LI, Guo *et al.* Influences of modified nanoparticles on hydrophobicity of concrete with organic film coating. *Construction and Building Materials*, v. 169, p. 1–7, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.191>>.
- LI, Hui; ZHANG, Mao hua; OU, Jin ping. Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement. *Wear*, v. 260, n. 11–12, p. 1262–1266, 2006.
- LI, L. G. *et al.* 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, Seungmin; LEE, Han Seung; KAWASHIMA, Shiho. Pore structure refinement of cement paste incorporating nanosilica: Study with dual beam scanning electron microscopy/focused ion beam (SEM/FIB). *Materials Characterization*, v. 145, n. August, p. 323–328, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.045>>.
- LIU, Xia; HOU, Pengkun; CHEN, Heng. Effects of nanosilica on the hydration and hardening properties of slag cement. *Construction and Building Materials*, v. 282, p. 122705, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122705>>.
- LIU, Xin *et al.* Effects of highly dispersed nano-SiO₂ on the microstructure development of cement pastes. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, v. 53, n. 1, p. 1–12, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1617/s11527-019-1431-0>>.
- LO, Fang Chen; LEE, Ming Gin; LO, Shang Lien. Effect of coal ash and rice husk ash partial replacement in ordinary Portland cement on pervious concrete. *Construction and Building Materials*, v. 286, p. 122947, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122947>>.
- MAJOU, N *et al.* Applied Surface Science Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. *Applied Surface Science*, v. 331, p. 388–391, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.107>>.
- MANSUR, Alexandra A.P.; MANSUR, Herman S. Surface interactions of chemically active ceramic tiles with polymer-modified mortars. *Cement and Concrete Composites*, v. 33, n. 7, p. 742–748, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.04.003>>.
- MANZANO, MANUEL ALEJANDRO ROJAS. ESTUDO EXPERIMENTAL DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS DE ALTA RESISTÊNCIA MODIFICADOS COM POLÍMEROS SUPERABSORVENTES (PSAs) COMO AGENTES DE CURA INTERNA. 2016. Universidade de Brasília, 2016. Disponível em:

<<http://scholar.google.com/scholar?hl=en%7B&%7DbtnG=Search%7B&%7Dq=intitle:Universidade+de+Bras%7Bí%7Dlia%7B#%7D9>>.

MARTINS, Gabriel L.O. *et al.* Synthesis and characterization of functionalized nanosilica for cementitious composites: review. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 22, n. 11, 2020.

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

MONREDON, Sophie De; INTERACTION, Senani; SILICE, Organosilanes. *Interaction Organosilanes / Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*. To cite this version : HAL Id : tel-00012113. 2006.

NAIR, Deepa G. *et al.* A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes. *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 6, p. 861–869, 2008.

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

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

P. KUMAR MEHTA, Ph.D.; PAULO J. M. MONTEIRO, Ph.D. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, Fourth Edition. 4th ed. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2014. Disponível em: <<https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071797870>>.

PALMA E SILVA, A. A. (2022). Microconcretos de alta resistência contendo polímero superabsorvente e metacaulim, Publicação E.DM – 01A/22, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 164 p.

PAQUIEN, Jean Noël *et al.* Rheological studies of fumed silica-polydimethylsiloxane suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 260, n. 1–3, p. 165–172, 2005.

PEREZ, G.; GAITERO, J. J.; *et al.* Characterisation of cement pastes with innovative self-healing system based in epoxy-amine adhesive. *Cement and Concrete Composites*, v. 60, p. 55–64, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.03.010>>.

PEREZ, G.; ERKIZIA, E.; *et al.* Synthesis and characterization of epoxy encapsulating silica microcapsules and amine functionalized silica nanoparticles for development of an innovative self-healing concrete. *Materials Chemistry and Physics*, v. 165, p. 39–48, 2015.

- PUENTES, J.; BARLUENGA.; PALOMAR. Effect of silica-based nano and micro additions on SCC at early age and on hardened porosity and permeability. Elsevier - Construction and Building Materials 81 (2015) 154–161.
- QU, Yongquan *et al.* Surface modification of gold nanotubules via microwave radiation, sonication and chemical etching. Chemical Physics Letters, v. 432, n. 1–3, p. 195–199, 2006.
- QUERCIA, G.; BROUWERS, H.J.H. J H. Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures. 8th fib PhD Symposium in Kgs, Lyngby, Denmark, 2010.
- QUERCIA, G.; HÜSKEN, G.; BROUWERS, H. J.H. Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste. Cement and Concrete Research, v. 42, n. 2, p. 344–357, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.10.008>>.
- RAHEEM, A. A.; ABDULWAHAB, R.; KAREEM, M. A. Incorporation of metakaolin and nanosilica in blended cement mortar and concrete- A review. Journal of Cleaner Production, v. 290, p. 125852, 2021a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125852>>.
- RAHEEM, A A; ABDULWAHAB, R; KAREEM, M A. Incorporation of metakaolin and nanosilica in blended cement mortar and concrete- A review. Journal of Cleaner Production, v. 290, p. 125852, 2021b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125852>>.
- RAHIMZADEH, Chiya Y; SALIH, Ahmed. Systematic Multiscale Models to Predict the Compressive Strength of Cement Paste as a Function of Microsilica and Nanosilica Contents , Water / Cement Ratio , and Curing Ages. 2022.
- RAHMAN, Ismail Ab; PADAVETTAN, Vejayakumaran. Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites a review. Journal of Nanomaterials, v. 2012, 2012.
- RAI, Vikrant R; AGARWAL, Sumit. Mechanism of Self-catalytic Atomic Layer Deposition of Silicon Dioxide Using 3-Aminopropyl Triethoxysilane , Water , and Ozone. p. 2312–2316, 2011.
- RAKI, Laila *et al.* Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. Materials, v. 3, n. 2, p. 918–942, 2010.
- RASHAD, Alaa M. A comprehensive overview about the effect of nano-SiO₂ on some properties of traditional cementitious materials and alkali-activated fly ash. Construction and Building Materials, v. 52, p. 437–464, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.101>>.
- RECHES, Yonathan. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. Construction and Building Materials, v. 175, p. 483–495, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214>>.

- REN, Chunrong *et al.* Preparation and properties of nanosilica-doped polycarboxylate superplasticizer. *Construction and Building Materials*, v. 252, p. 119037, 2020. Disponible em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119037>>.
- REN, Jingge; LAI, Yuanming; GAO, Jianqiang. Exploring the influence of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, v. 175, p. 277–285, 2018.
- RICHARDSON, I. G.; G. W. GROVES. The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement / blast-furnace slag blends. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, v. 2, p. 4793 – 4802, 1997.
- RONG, Zhidan; ZHAO, Mingyu; WANG, Yali. Effects of Modified Nano-SiO₂ Particles on Properties of High-Performance Cement-Based Composites. p. 1–12, 2020.
- RUPASINGHE, Madhuwanthi *et al.* Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. *Cement and Concrete Composites*, v. 80, p. 17–30, 2017.
- SADRMOMTAZI, A *et al.* Investigation of mechanical and physical properties of mortars containing silica fume and nano-SiO₂. *The Third International Conference on Concrete and Development*, p. 1153–1161, 2009.
- SAFI, B. *et al.* Incorporation mode effect of Nano-silica on the rheological and mechanical properties of cementitious pastes and cement mortars. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, v. 143, n. 1, 2018.
- SAID, A. M. *et al.* Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials*, v. 36, p. 838–844, 2012. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.044>>.
- SANCHEZ, Florence; SOBOLEV, Konstantin. Nanotechnology in concrete - A review. *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 11, p. 2060–2071, 2010. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>>.
- SARGAM, Yogiraj; WANG, Kejin. Influence of dispersants and dispersion on properties of nanosilica modified cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*, v. 118, n. February, p. 103969, 2021. Disponible em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103969>>.
- SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, Montreal, Canada, 38, n. Special Issue - The 12th International Congress on the Chemistry of Cement, pp. 128–136, 2008.
- SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 38–56, 2015.
- SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* Edited. Boca Raton: CRC Press, 2016. 171 SCRIVENER, K. et

- SENN, L. *et al.* Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. *Materials Science and Engineering A*, v. 532, p. 354–361, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.102>>.
- SENN, Luciano *et al.* Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design. *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 8, p. 1432–1437, 2010.
- SHEN, D.; WANG, X.; CHENG, D.; ZHANG, J.; JIANG, G. Effect of internal curing with super absorbent polymers on autogenous shrinkage of concrete at early age. *Construction & Building Materials*, v. 106, n. 1, p. 512–522, 2016.
- SHA, Shengnan *et al.* Comparative study of PCE superplasticizers with different anchoring groups in low water-to-binder ratio cementitious material. *Construction and Building Materials*, v. 312, n. September, p. 125344, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125344>>.
- SILVA, E. F. Variações dimensionais em concretos de alto desempenho contendo aditivo redutor de retração. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- SILVA, E.F.; MANZANO, M.A.R. LOPES, A.N.M. e TOLEDO FILHO, R.D. Effect of SAP on the Autogenous Shrinkage and Compressive Strength of High-Strength Fine-Grained Concrete. In: *International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction, 2014, Dresden. International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction*, p. 211-219, 2014
- SILVESTRO, Laura *et al.* Effect of Multiwalled Carbon Nanotube Functionalization with 3-Aminopropyltriethoxysilane on the Rheology and Early-Age Hydration of Portland Cement Pastes. v. 34, n. 8, p. 1–12, 2022.
- SINGH, L. P. *et al.* Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part II. *Construction and Building Materials*, v. 102, p. 943–949, 2016.
- SONEBI, M *et al.* Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer. *Construction and Building Materials*, v. 84, p. 269–276, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.064>>.
- SOTO, Leopoldo *et al.* Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology Dense Plasma Focus – From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma. 2015.
- SOUSA, Ionara Pereira da Silva. Obtenção de nanossílica funcionalizada visando o uso como aditivo em misturas cimentícias. . [S.l.: s.n.], 2017.

- SUN, Jinfeng *et al.* Effects of synthetic C-S-H/PCE nanocomposites on early cement hydration. *Construction and Building Materials*, v. 140, p. 282–292, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.075>>.
- TAWFIK, Taher A *et al.* Journal of King Saud University – Engineering Sciences Exploitation of the nanowaste ceramic incorporated with nano silica to improve concrete properties. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, v. 33, n. 8, p. 581–588, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.06.007>>.
- VARGHESE, Lincy; KANTA RAO, Velidandi Venkata Lakshmy; PARAMESWARAN, Lakshmy. Nanosilica-added concrete: Strength and its correlation with time-dependent properties. *Proceedings of Institution of Civil Engineers: Construction Materials*, v. 172, n. 2, p. 85–94, 2019.
- VASCONCELLOS, Julliana Simas *et al.* Effect of amine functionalized nanosilica on the cement hydration and on the physical-mechanical properties of Portland cement pastes. 2020.
- WANG, Jun; WHITE, William B.; ADAIR, James H. Evaluation of dispersion methods for silica-based composite nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 7, p. 2359–2363, 2006.
- STÖBER, W.; FINK, A. BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 26, p. 62–69. 1968.
- WRIGHT, Christopher M.R. *et al.* Controlling the Surface Hydroxyl Concentration by Thermal Treatment of Layered Double Hydroxides. *Inorganic Chemistry*, v. 56, n. 14, p. 7842–7850, 2017.
- XIAO, Chufan *et al.* Mechanical properties and strengthening mechanism of epoxy resin reinforced with nano-SiO₂ particles and multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 695, p. 34–43, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.01.060>>.
- XIE, Zhiyi *et al.* Effects of colloidal nanosilica / polycarboxylate ether superplasticizer nanocomposite and graphene oxide on properties of fly ash blended cement. *Construction and Building Materials*, v. 262, p. 120767, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120767>>.
- XU, Guanli; ZHANG, Jingjie; SONG, Guangzhi. Effect of complexation on the zeta potential of silica powder. *Powder Technology*, v. 134, n. 3, p. 218–222, 2003.
- XU, Yang *et al.* Effect of dispersant types on the rheological and mechanical properties of oil well cement paste with nanosilica. *Construction and Building Materials*, v. 271, p. 121576, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121576>>.
- YANG, J; DENG, S., XU, H.; ZHAO, Y.; NIE, C.; NE, Y. Investigation and Practical Application of Silica Nanoparticles Composite Underwater Repairing Materials. p. 1–10, 2021.

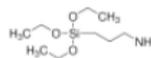
- ZAPATA, L E et al. Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro / nano-SiO₂ additions. *CONSTRUCTION & BUILDING MATERIALS*, v. 41, p. 708–716, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.025>>
- ZHANG, Min *et al.* Crystalline structure and morphology of biaxially oriented polypropylene film under the coexistence of organic silica particles and its influence on the adsorption diffusion of polar solvent molecules. *Packaging Technology and Science*, v. 32, n. 2, p. 75–84, 2019.
- ZHANG, Qing *et al.* Thermo-responsive mesoporous silica/lipid bilayer hybrid nanoparticles for doxorubicin on-demand delivery and reduced premature release. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 160, p. 527–534, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.10.005>>.
- ZHANG, Wensheng; WANG, Hongxia; YE, Jiayuan. Effect of polycarboxylate-type superplasticizer on microstructure of calcium silicate hydrates. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, v. 34, n. 5, p. 546-550, 2006.
- ZHURAVLEV, L. T. Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas. *Langmuir*, v. 3, n. 3, p. 316–318, 1987.
- ZHURAVLEV, L. T.; POTAPOV, V. V. Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, v. 80, n. 7, p. 1119–1128, 2006.
- ZULKIFLI, Noor Sheeraz Che *et al.* A green sol-gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler. *Ceramics International*, v. 39, n. 4, p. 4559–4567, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.052>>.

APÊNDICE A – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO REAGENTE 3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO FORNECIDO PELA SIGMA-ALDRICH.

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

Certificate of Analysis

Product Number: 440140
 Batch Number: MKCJ7424
 Brand: ALDRICH
 CAS Number: 919-30-2
 MDL Number: MFCD00008207
 Formula: C₉H₂₃NO₃Si
 Formula Weight: 221.37 g/mol
 Quality Release Date: 26 MAR 2019
 Expiration Date: MAR 2021



Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Colorless	Colorless
Appearance (Form)	Liquid	Liquid
Infrared Spectrum	Conforms to Structure	Conforms
Color Test	< 25 APHA	< 10 APHA
Purity (GC)	> 98.5 %	99.6 %
Expiration Date Period	-----	-----
2 Years		


 Michael Grady, Manager
 Quality Control
 Milwaukee, WI US

APÊNDICE B – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE PASTAS DE CIMENTO DE TODAS AS IDADE.

As figuras abaixo apresentam os difratogramas de todas as amostras de pastas de cimento Portland desenvolvidas nesta tese (Figura 88, Figura 89, Figura 90, Figura 91, Figura 92, Figura 93, Figura 94, Figura 95, Figura 96, Figura 97, Figura 98, Figura 99, Figura 100, Figura 101 e Figura 102).

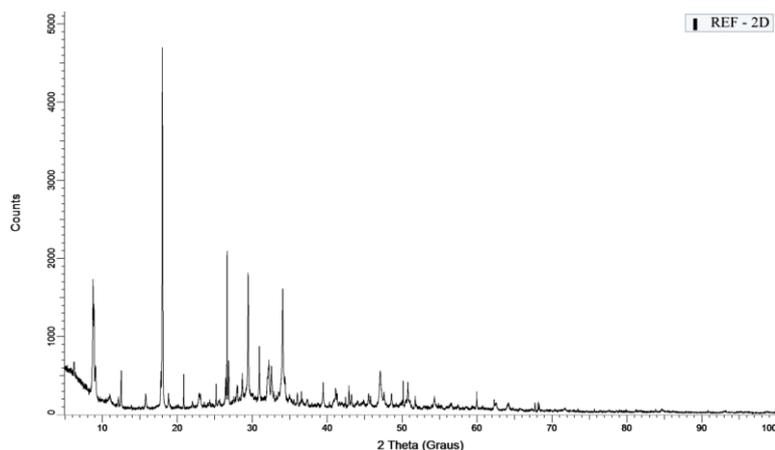


Figura 88:Difratograma da amostra P-REF aos 2 dias de hidratação

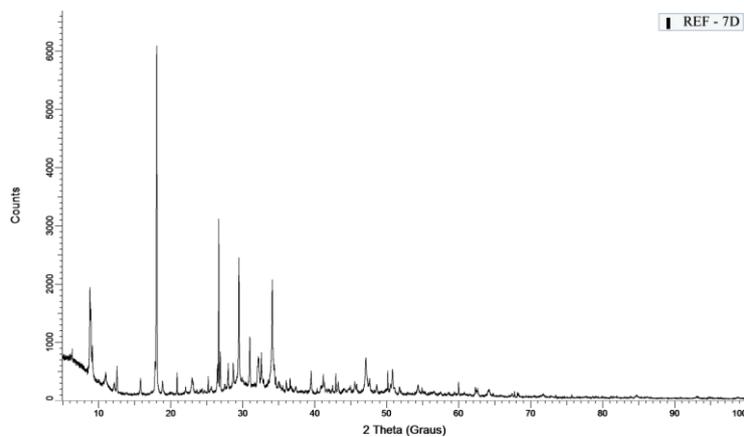


Figura 89:Difratograma da amostra P-REF aos 7 dias de hidratação

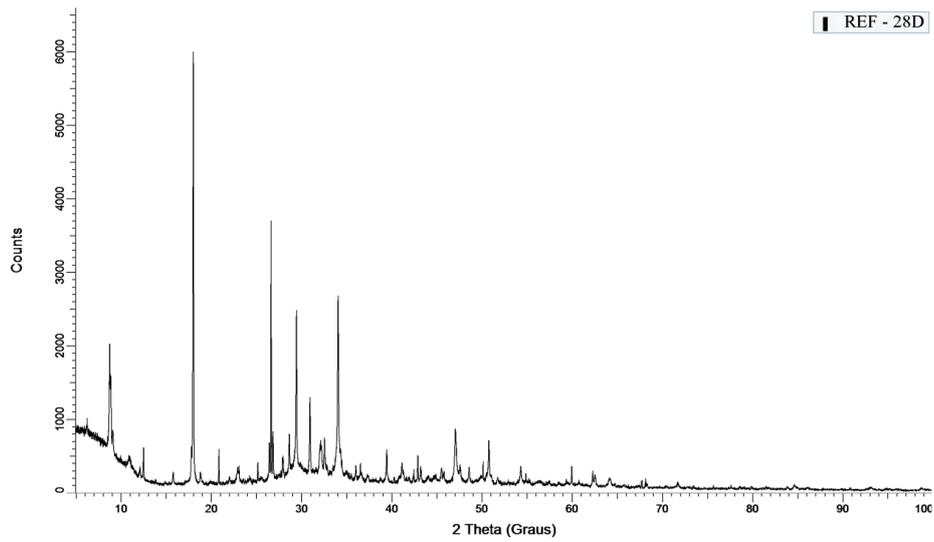


Figura 90: Difratoograma da amostra P-REF aos 28 dias de hidratação

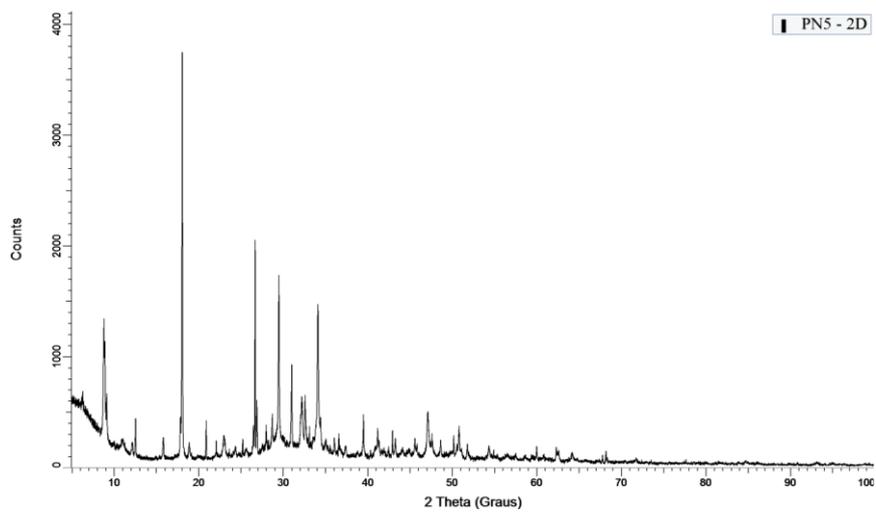


Figura 91: Difratoograma da amostra P-NS aos 2 dias de hidratação

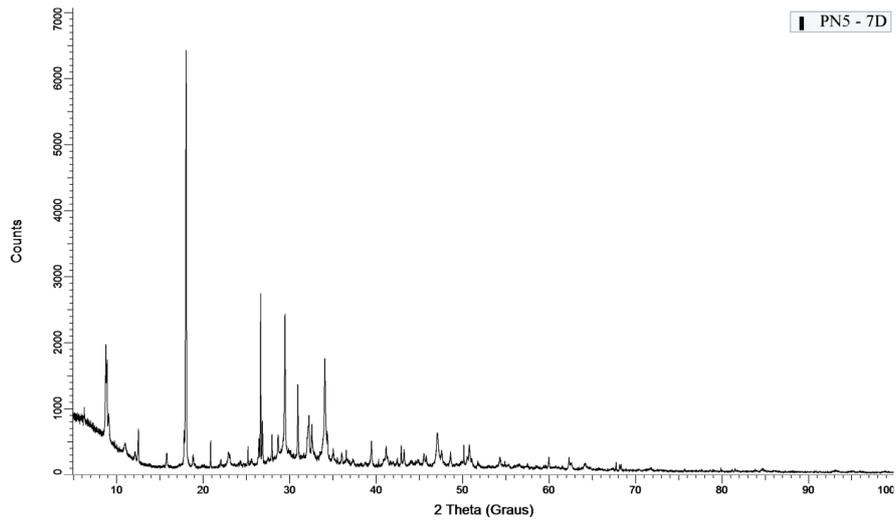


Figura 92: Difratoograma da amostra P-NS aos 7 dias de hidratação

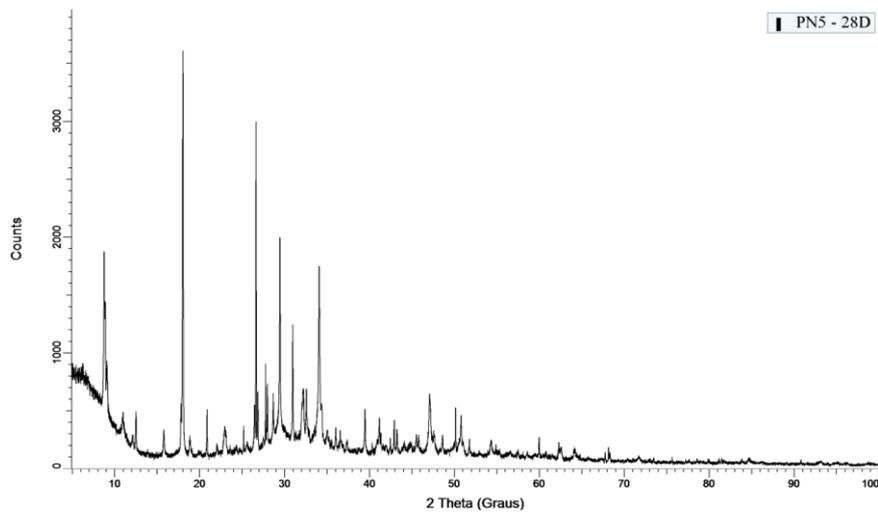


Figura 93: Difratoograma da amostra P-NS aos 28 dias de hidratação

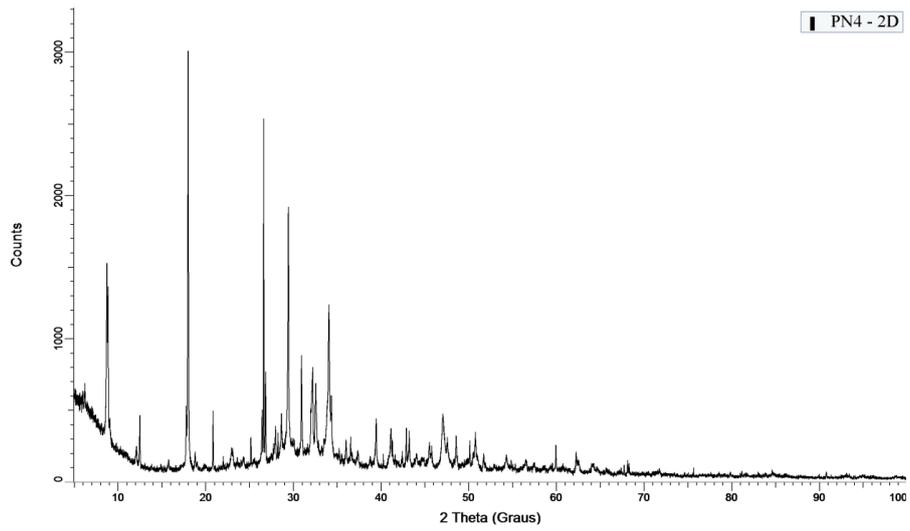


Figura 94: Difratoograma da amostra P-NSFA 4 aos 2 dias de hidratação

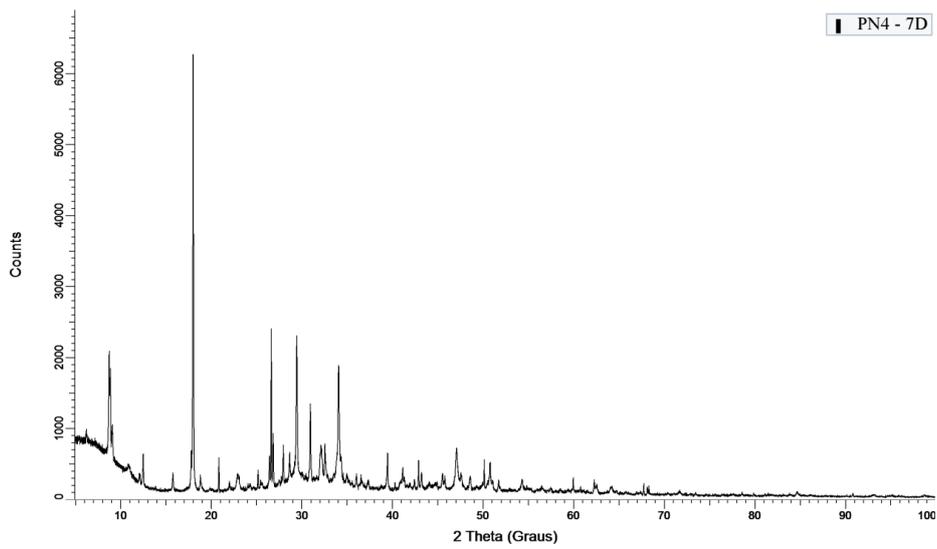


Figura 95: Difratoograma da amostra P-NSFA 4 aos 7 dias de hidratação

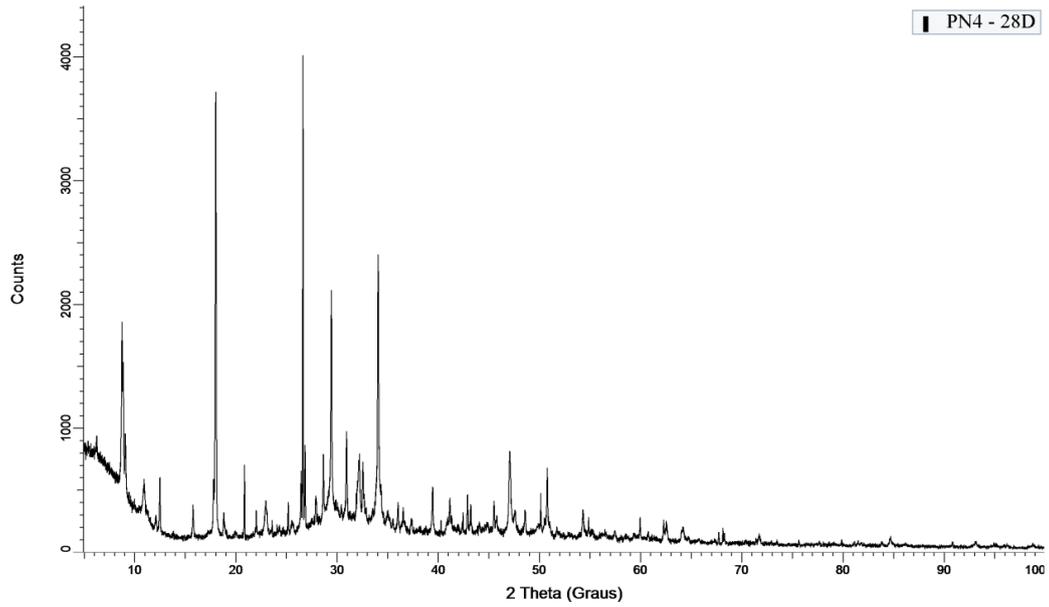


Figura 96: Difratoograma da amostra P-NSFA 4 aos 28 dias de hidratação

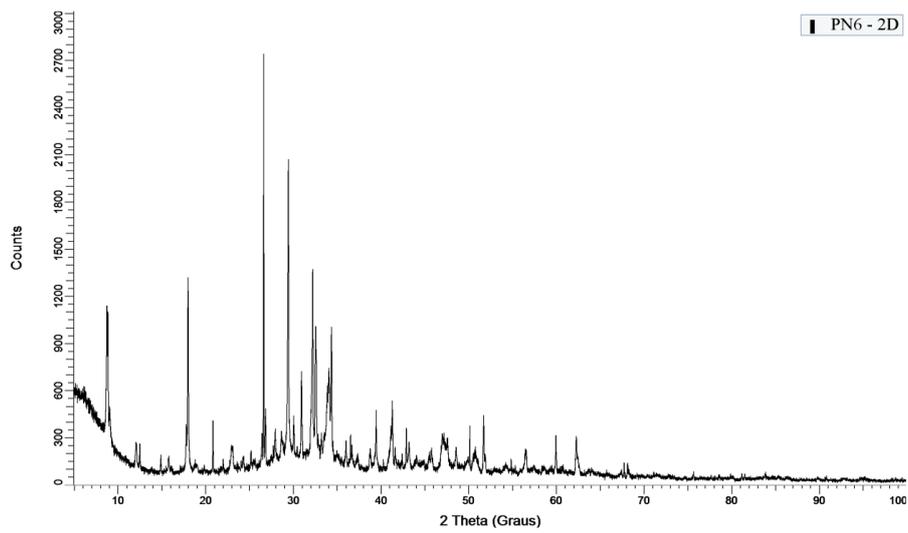


Figura 97: Difratoograma da amostra P-NSFA 6 aos 2 dias de hidratação

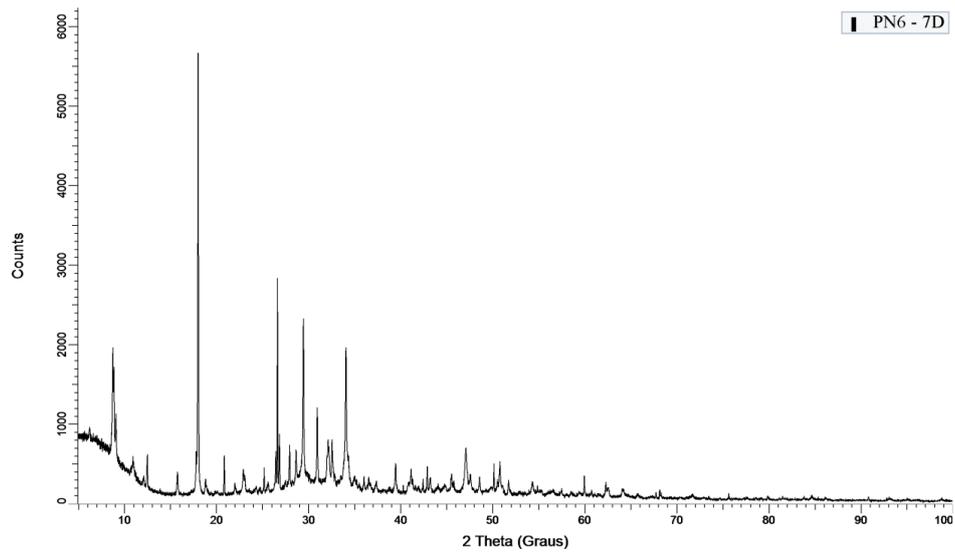


Figura 98: Difratoograma da amostra P-NSFA 6 aos 7 dias de hidratação

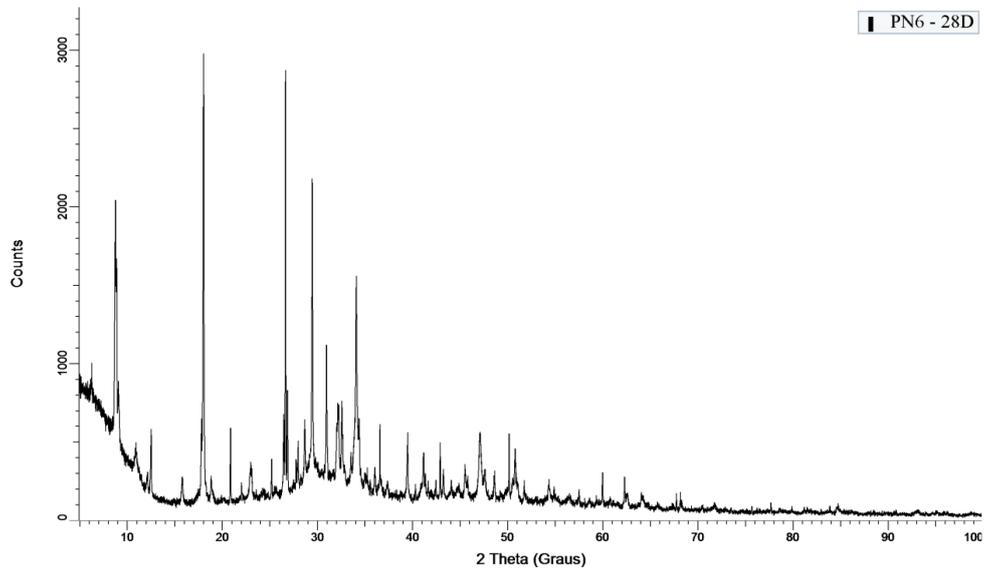


Figura 99: Difratoograma da amostra P-NSFA 6 aos 28 dias de hidratação

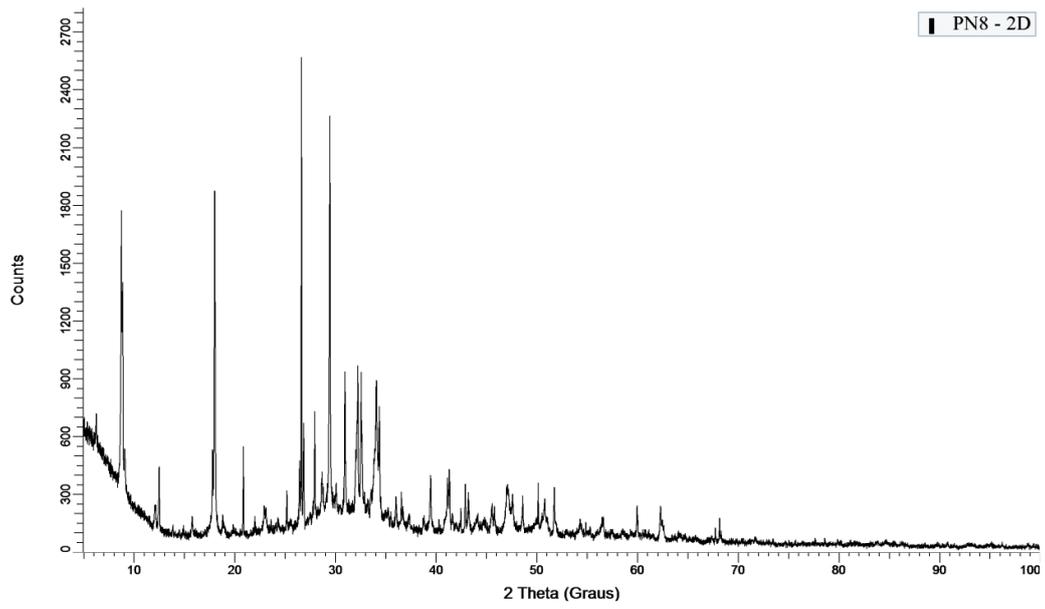


Figura 100: Difratoograma da amostra P-NSFA 8 aos 2 dias de hidratação

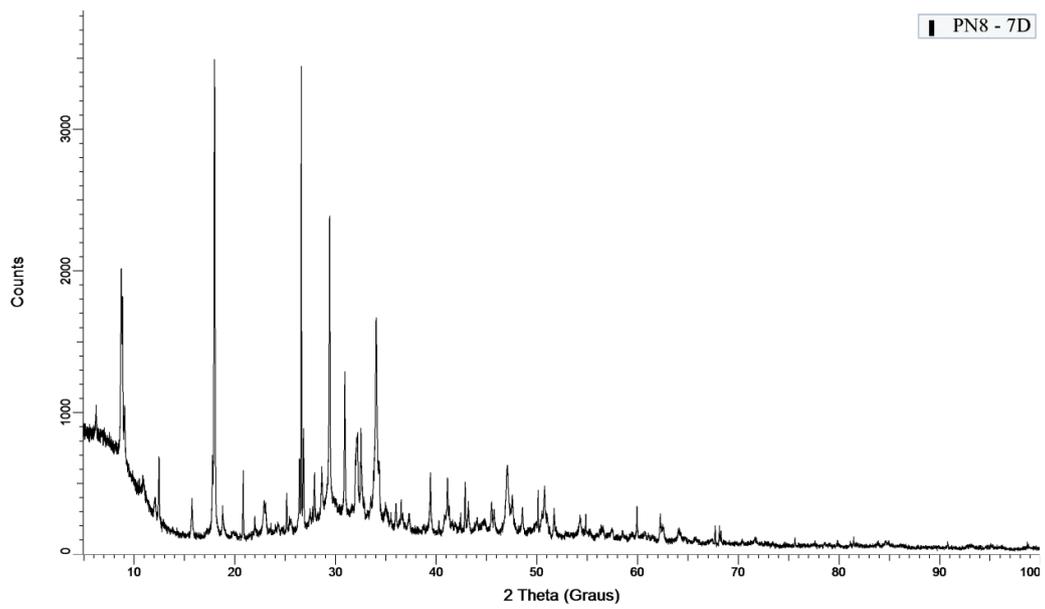


Figura 101: Difratoograma da amostra P-NSFA 8 aos 7 dias de hidratação

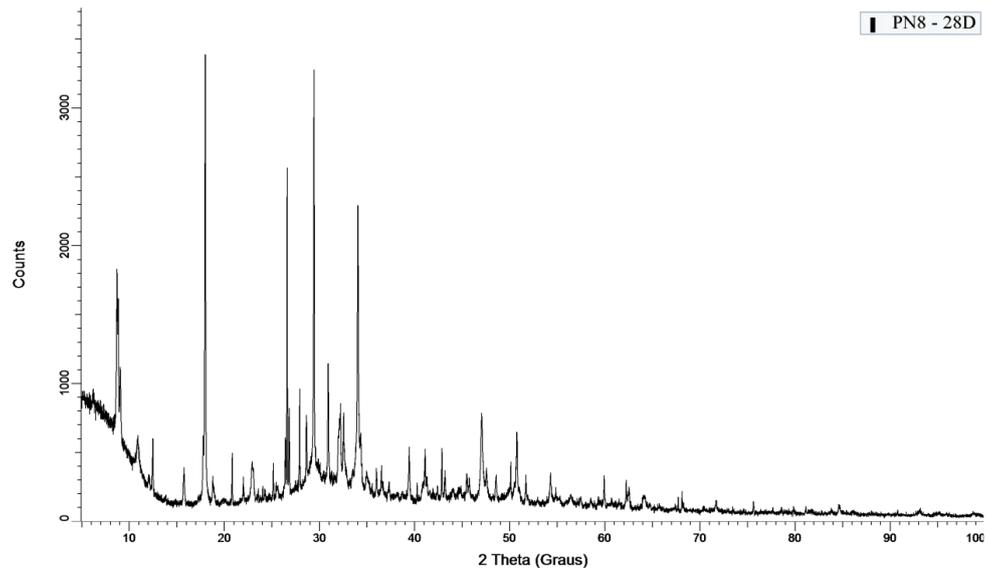


Figura 102: Difratoograma da amostra P-NSFA 8 aos 28 dias de hidratação

APÊNDICE C – CURVAS TERMOGRAVIMETRICAS E DSC DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND INDIVIDUAIS

A Figura 103, Figura 104, Figura 105, Figura 106, Figura 107, Figura 108, Figura 109., Figura 110 e Figura 111 abaixo apresentam as curvas de TG e DSC de todas as amostras de pastas de cimento Portland individualmente desenvolvidas nesta tese.

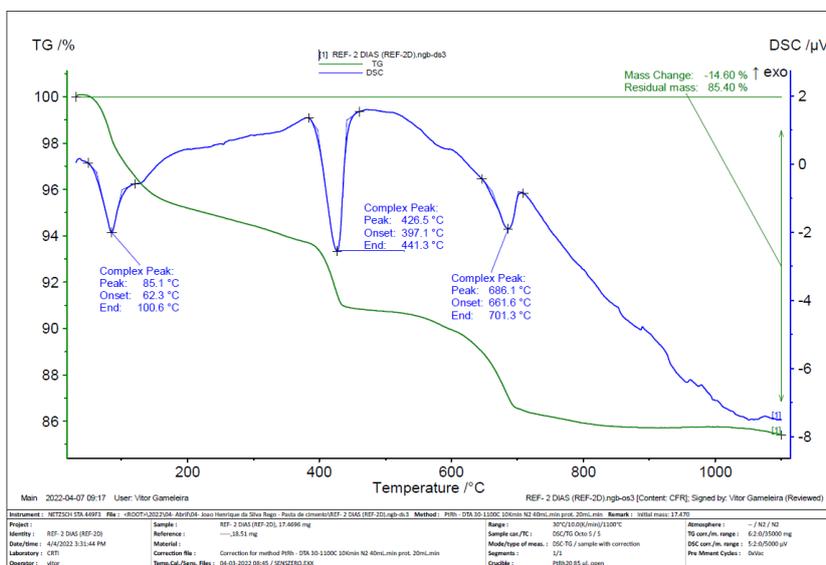


Figura 103:Análise termogravimétrica das P-REF na idade de 2 dias.

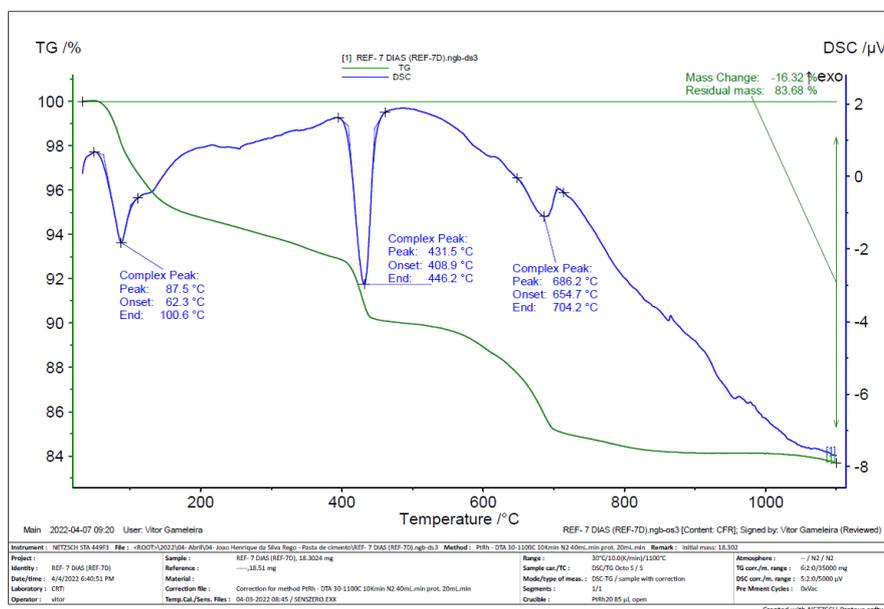


Figura 104:Análise termogravimétrica das P-REF na idade de 7 dias.

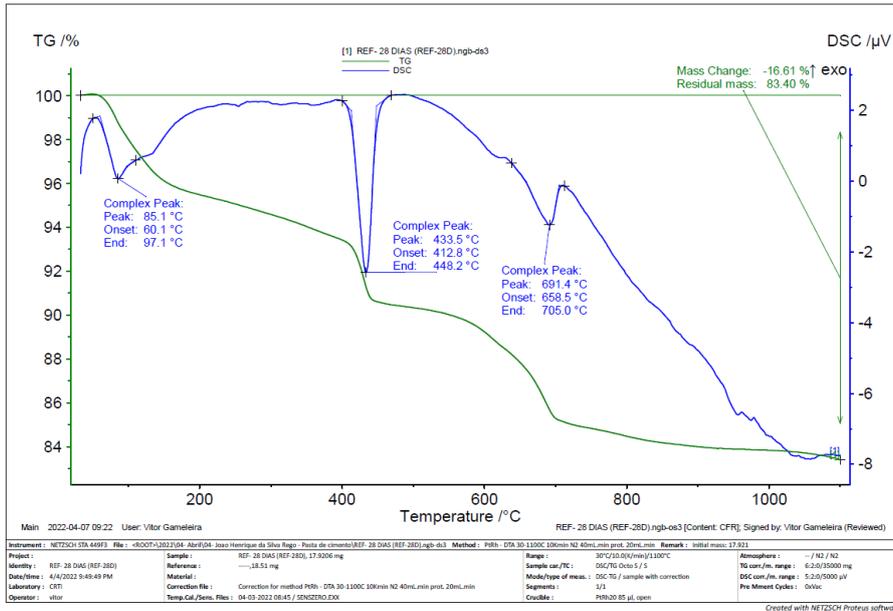


Figura 105: Análise termogravimétrica das P-REF na idade de 28 dias.

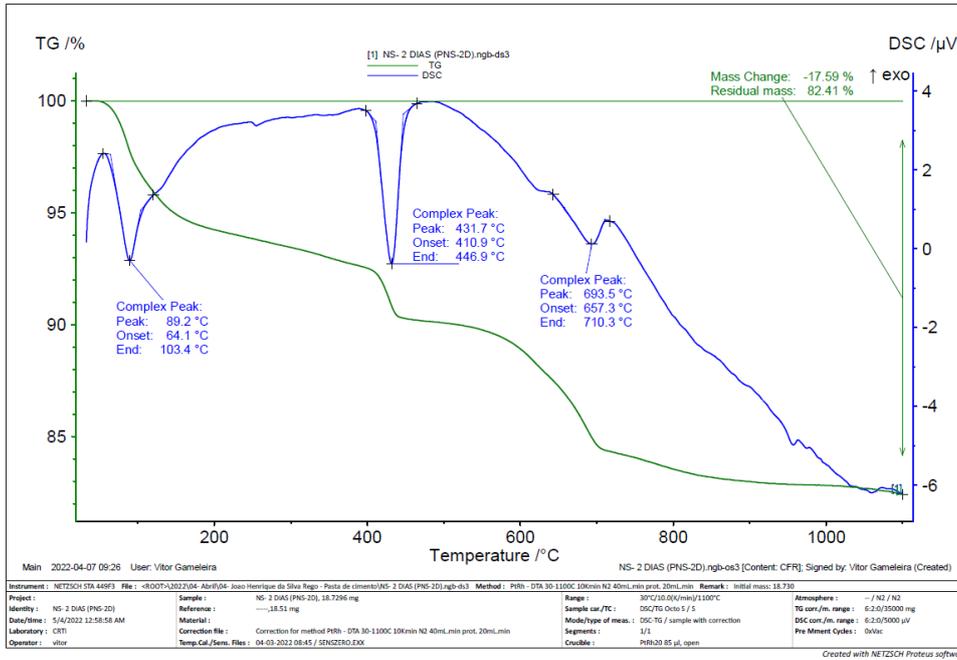


Figura 106: Análise termogravimétrica das P-NS na idade de 2 dias.

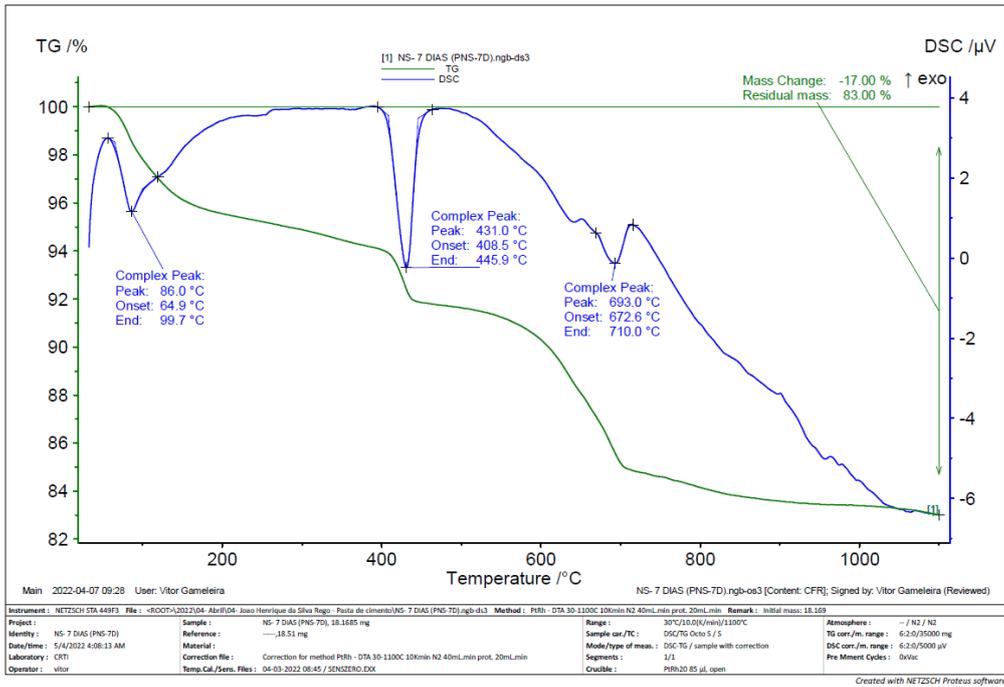


Figura 107: Análise termogravimétrica das P-NS na idade de 7 dias.

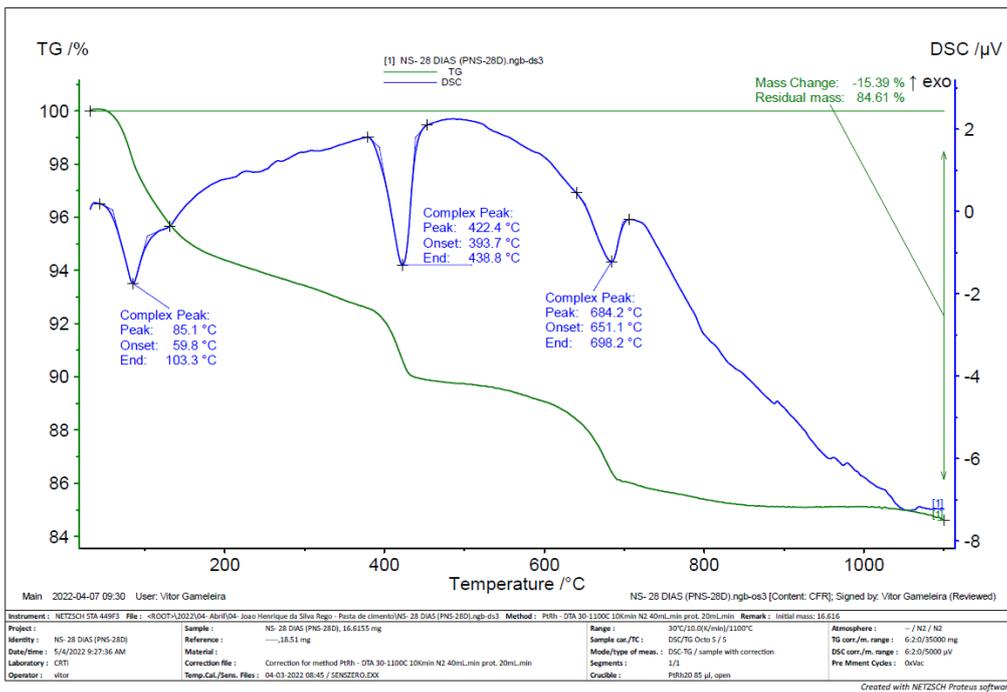


Figura 108: Análise termogravimétrica das P-NS na idade de 28 dias.

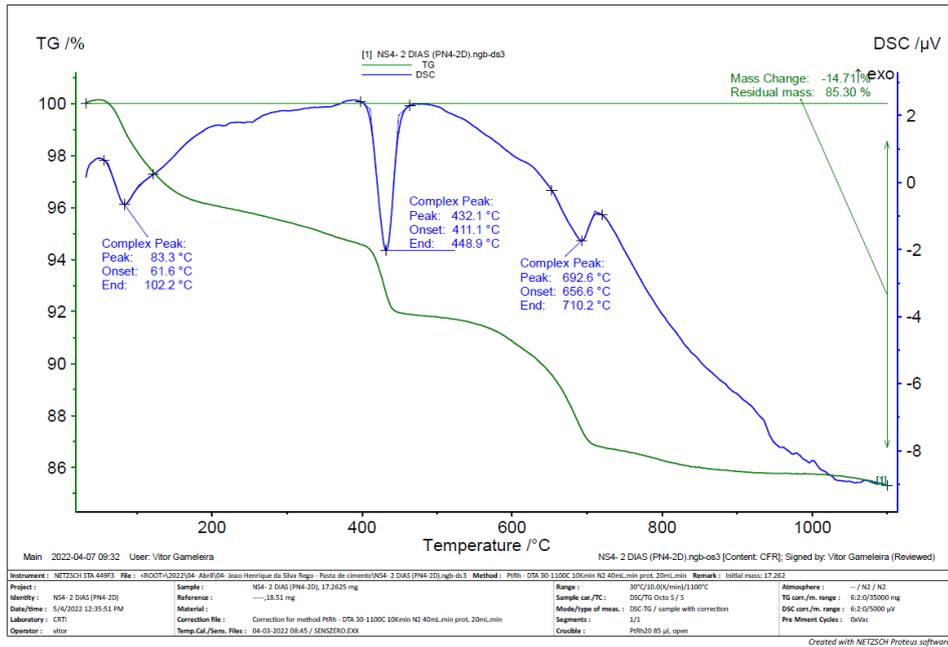


Figura 109: Análise termogravimétrica das P-NSFA 4 na idade de 2 dias.

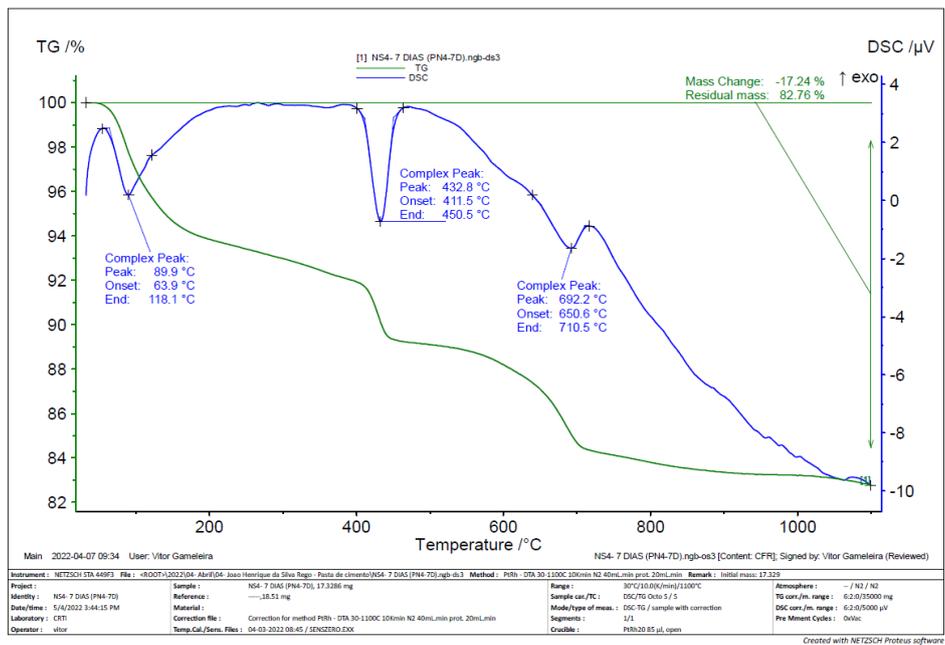


Figura 110: Análise termogravimétrica das P-NSFA 4 na idade de 7 dias.

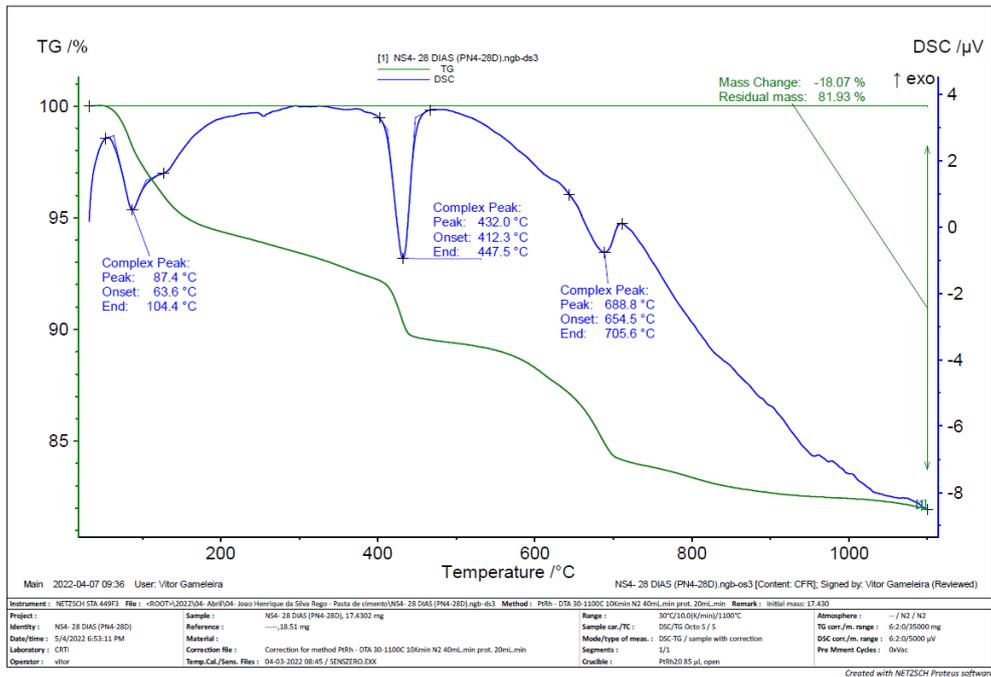


Figura 111: Análise termogravimétrica das P-NSFA 4 na idade de 28 dias.

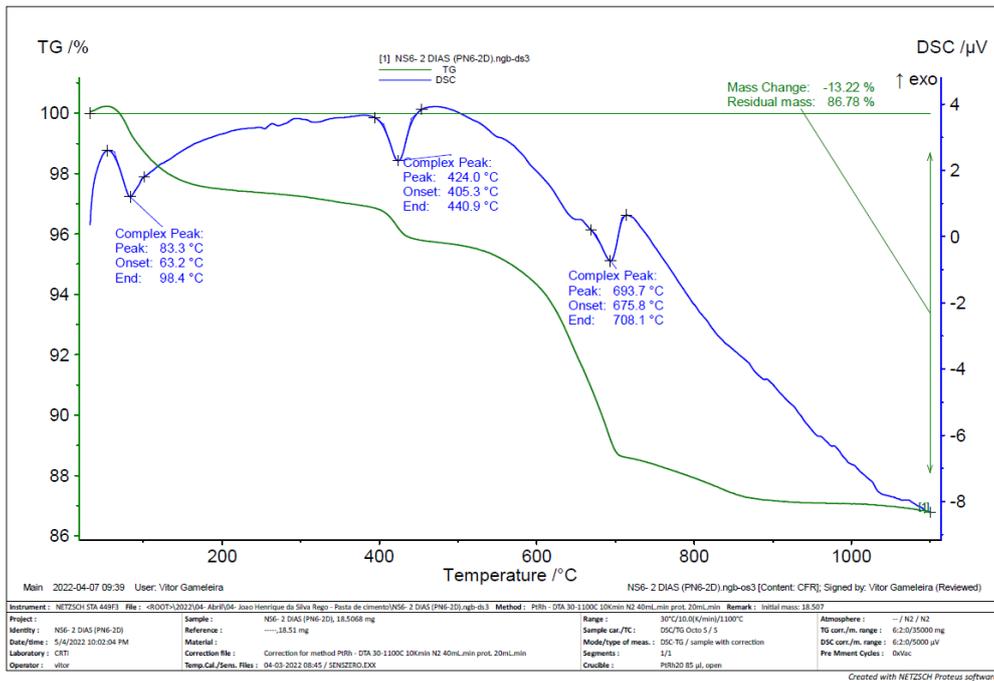


Figura 112: Análise termogravimétrica das P-NSFA 6 na idade de 2 dias.

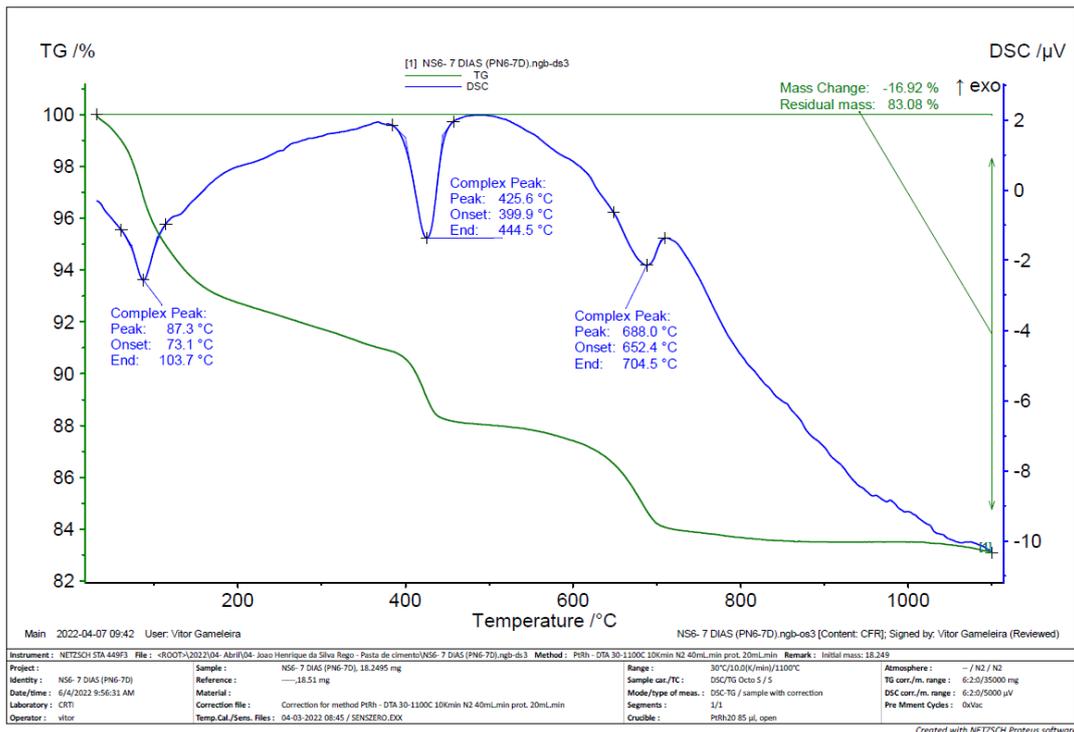


Figura 113: Análise termogravimétrica das P-NSFA 6 na idade de 7 dias.

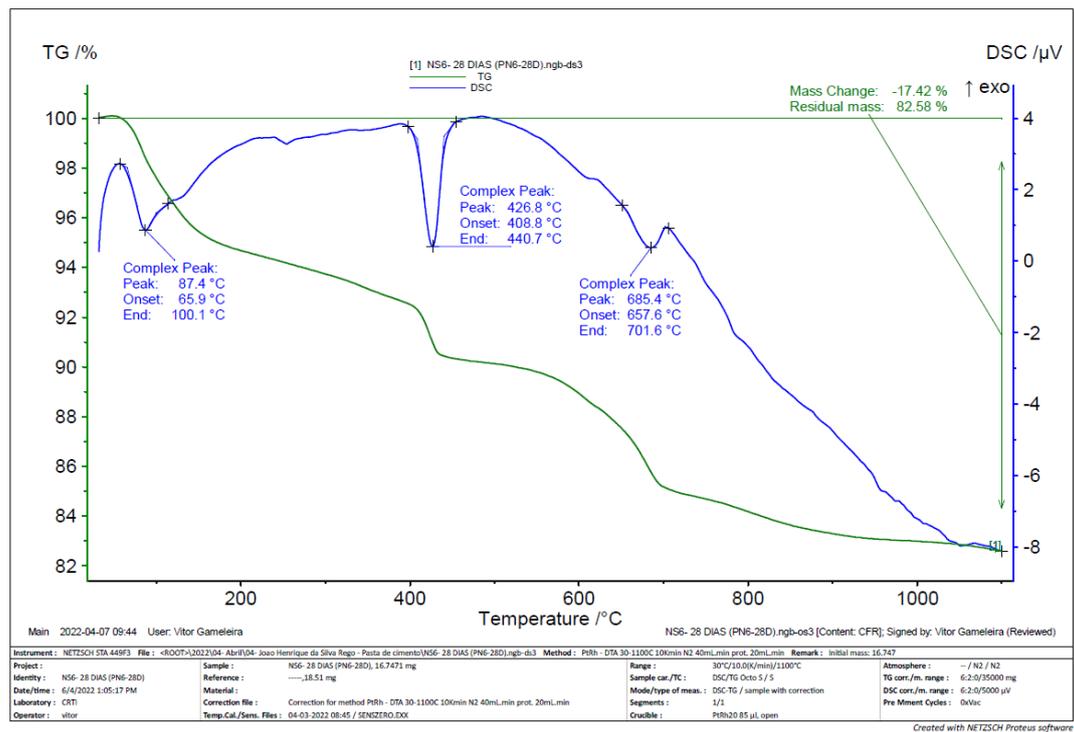


Figura 114: Análise termogravimétrica das P-NSFA 6 na idade de 28 dias.

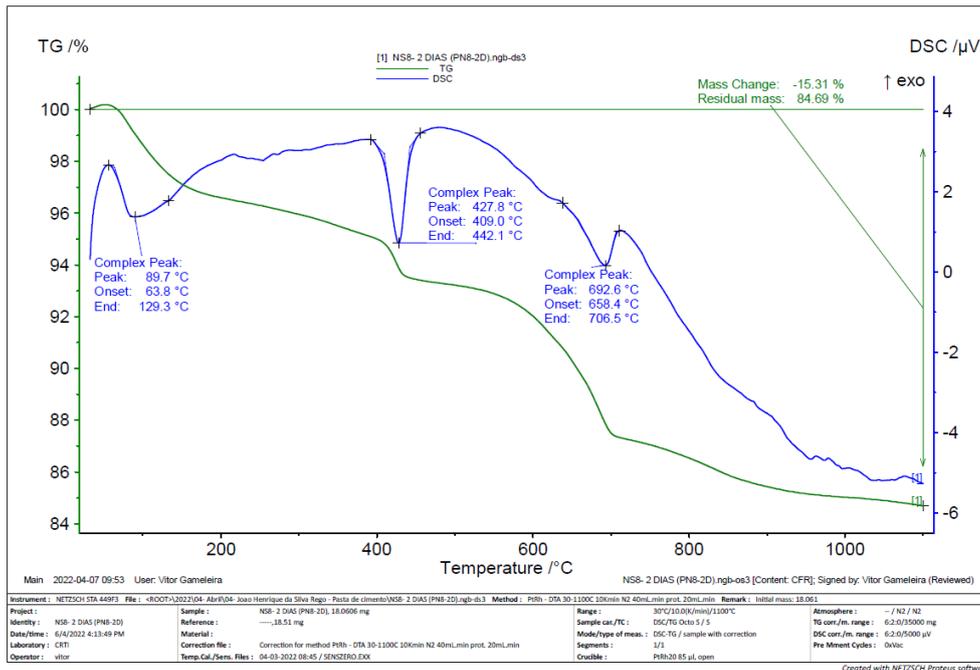


Figura 115: Análise termogravimétrica das P-NSFA 8 na idade de 2 dias.

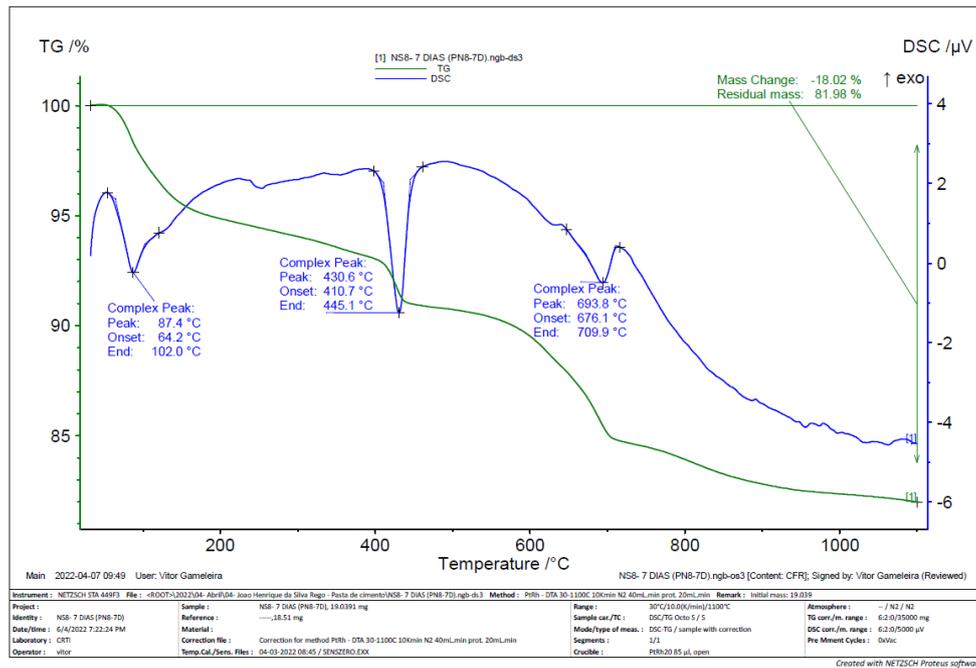


Figura 116: Análise termogravimétrica das P-NSFA 8 na idade de 7 dias.

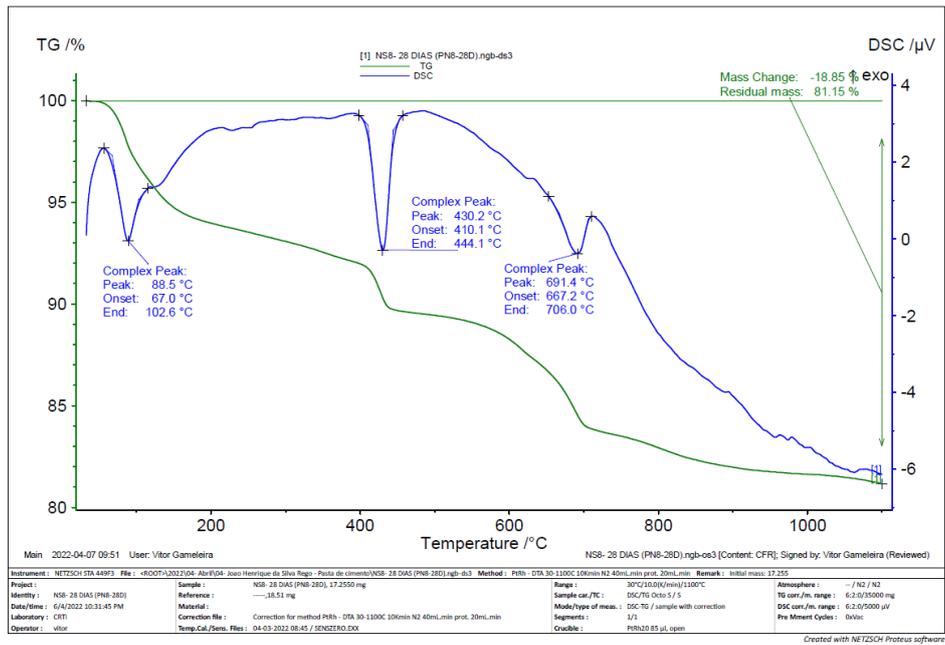


Figura 117: Análise termogravimétrica das P-NSFA 8 na idade de 28 dias.