



**ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PASTAS DE CIMENTO TERNÁRIAS
COM NANOSSÍLICA E METACALIM NAS IDADES INICIAIS**

JAYME DE MELO RIBEIRO

**SEMINÁRIO DE MESTRADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

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

ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PASTAS DE CIMENTO TERNÁRIAS COM
NANOSSÍLICA E METACAULIM NAS IDADES INICIAIS

JAYME DE MELO RIBEIRO

ORIENTADOR: DR. JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

BRASÍLIA/DF – AGOSTO/2022

JAYME DE MELO RIBEIRO

ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PASTAS DE CIMENTO TERNÁRIAS COM
NANOSSÍLICA E METACAULIM NAS IDADES INICIAIS

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

APROVADO POR:

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

Prof.^a Valdirene Maria Silva Capuzzo, Dr.^a (ENC-UnB)
(Examinadora interna)

Prof. Oscar Aurelio Mendoza Reales, Dr. (COPPE/UFRJ)
(Examinador externo)

Brasília/DF
Agosto/2022

Dedico este trabalho à minha avó,
Dona Meire, e minha mãe
Cleonice Maria

AGRADECIMENTOS

Todo bom caminho que trilhamos é feito de escolhas, algumas são fáceis, outras nem tanto. O que tornam essas escolhas menos árduas são as pessoas que acrescentam luz durante a estrada.

Inicialmente, agradeço à minha mãe, Cleonice Maria Ribeiro, que sempre me encorajou a trilhar os melhores caminhos, que sempre trouxe tranquilidade e suporte nos momentos em que eu sentia que nada iria dar certo.

À minha avó, Dona Meire (*in memoriam*), por todo carinho, incentivo e suporte que durante toda sua vida foi abundante. Queria muito que pudesse estar aqui vendo essa realização que foi graças a senhora.

Ao prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo, que sempre esteve disponível em todos os momentos desse projeto. Sua competência e organização foram fundamentais e serviram de inspiração para que esse projeto fosse concluído.

Ao Arthur Schoeire, pela parceria e flexibilidade durante toda a execução desse projeto em laboratório.

À toda equipe do UniCEUB, principalmente a prof. Dr^a. Maria José e aos técnicos Meire e Francisco, que sempre estiveram dispostos a contribuir e me auxiliar durante a estadia no laboratório de solos e materiais de construção civil para execução do programa experimental.

À minha canga, Ana Carla Lopes, que conheci durante a graduação e trago até hoje uma relação de parceria indescritível, que nos momentos de estresse esteve sempre disposta a me ouvir e me dar conselhos, pessoa que eu me inspiro e tenho um profundo respeito e admiração.

Aos amigos que fiz no mestrado, Jéssica Fall, Yuri, Arthur, Divino Gabriel, Ana Luísa e Matheus Ian, por todas as sugestões, orientações, contatos, ideias e palavras de incentivo durante esta caminhada.

À Thamires Moura e família, que forneceram suporte, principalmente, no início dessa jornada em terras brasilienses, que sempre estiveram dispostos a me fornecer todo o auxílio necessário. Meu sincero, obrigado!

À família Aviz, principalmente, Fernando (*in memoriam*) e Cleide, que sempre me acolheram e me fizeram perceber que família não é somente aquela na qual nascemos. Vou levar a amizade de todos aonde quer eu vá.

Ao meu querido grupo de amigos, Ana Lin, Lucas, Micael, Thaís e Matheus, que desde a graduação foram minha inspiração para trilhar o caminho do mestrado.

À prof. Dr.^a Eugênia, pelas palavras de incentivo e inspiração à pesquisa e à docência, mas também por todo o carinho dado dentro e fora de sala de aula.

À Metacaulim do Brasil e Guilherme Gallo, pela doação do metacaulim utilizado neste projeto.

À Basf (DF) e Igor Gois, pela doação do aditivo superplastificante utilizado nesta pesquisa.

À toda equipe Otimix, principalmente ao Fernando Montija, por toda a disponibilidade e flexibilidade.

Ao Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em especial ao prof. Dr. Fernando Pelisser e Artur Ruviano, pela realização do ensaio de calorimetria isotérmica.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (IG/UnB), laboratório de Difração de Raios-x e técnico Rafael, pelo fornecimento do espaço para preparação das amostras e realização do ensaio de difração de raios-X.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB), Central Analítica, e ao técnico Luiz Eduardo, pela realização do ensaio de ressonância magnética nuclear.

Ao laboratório de Ensaio de Materiais (LEM/UnB), por fornecer espaço para realização do ensaio de determinação do teor de sólidos da nanossílica coloidal e aditivo superplastificante.

Ao Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Regional (CRTI) – Universidade Federal de Goiás, pela realização dos ensaios de TG/DTG, DRX, FTIR e FRX.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação

de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelos apoios financeiros para a realização de pesquisas no Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC/UnB).

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração dessa dissertação de mestrado.

Finalmente, à Deus, por iluminar meus passos e minha mente para que eu pudesse trilhar essa jornada da melhor forma possível, sem que para isso eu tivesse que passar por cima dos meus princípios.

“Você pode encarar um erro como uma besteira a ser esquecida ou como resultado que aponta em uma nova direção”.

(Steve Jobs)

RESUMO

A crescente necessidade de compósitos cimentícios de alto desempenho, bem como as questões ambientais atreladas à intensa produção de cimento Portland, favoreceu o advento da utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) com alta reatividade, como o metacaulim e a nanossílica. Embora já existam estudos que abordam a interação de metacaulim (MK) e nanossílica (NS), ainda há uma lacuna de conhecimento no que tange o entendimento do efeito sinérgico desses dois materiais em idades iniciais de hidratação. Dessa maneira, este trabalho se propôs a realizar uma avaliação das alterações microestruturais de misturas ternárias de cimento Portland utilizando metacaulim e nanossílica nas idades iniciais de hidratação de 1,3 e 7 dias e também a avaliação de resistências nas idades iniciais e 28 dias a nível de comparação. Para isso, foram produzidas quatro misturas, uma de referência (REF), duas binárias (2% de nanossílica, 2NS, e 15% de metacaulim, 15MK) e uma ternária (13% de metacaulim e 2% de nanossílica, 13MK2NS). As pastas foram avaliadas a partir dos ensaios de resistência à compressão e ensaios microestruturais. A partir dos resultados de resistência à compressão, verificou-se que embora a mistura 13MK2NS tenha substituído 15% de clínquer, em todas as idades ensaiadas ela apresentou resistência mecânica equivalente à mistura 2NS, que apresentou maior resultado dentre as misturas produzidas. Ademais, observou-se também a tendência de crescimento de resistência da mistura 13MK2NS após 7 dias, enquanto a mistura 2NS tende a se estabilizar na mesma idade. Ao acompanhar o calor de hidratação das pastas a partir do ensaio de calorimetria isotérmica, verificou-se que o pico de C-S-H ocorreu de forma mais acelerada na mistura 2NS, no entanto a mistura 13MK2NS apresentou maior fluxo de calor neste pico. As análises qualitativas, semi-quantitativas e quantitativas feitas a partir dos ensaios de difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e termogravimetria (TG/DTG), respectivamente, mostraram elevado consumo de hidróxido de cálcio (CH) pela mistura 13MK2NS por meio da reação pozolânica, reflexo da ação sinérgica entre o MK e NS. Verificou-se também que, a partir dos resultados de ressonância magnética nuclear (RMN ^{29}Si), na mistura 13MK2NS ocorreu maior incorporação de alumínio na estrutura do C-A-S-H, o que levou ao maior comprimento médio da cadeia desses hidratos nas idades de 1,3 e 7 dias. De forma geral, foi observado que a interação sinérgica entre o MK e NS ocorre desde 1 dia e favorece a alteração de vários parâmetros microestruturais ao longo da hidratação do compósito cimentício.

Palavras-chave: Metacaulim, nanossílica, idades iniciais, misturas ternárias, efeito sinérgico, cimento Portland

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
1.1- IMPORTÂNCIA E JUSTIFICATIVA DO TEMA	1
1.2- MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	2
1.3- OBJETIVOS	4
1.3.1- Objetivo geral	4
1.3.2- Objetivo específico	4
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 CIMENTO PORTLAND: HIDRATAÇÃO	5
2.2 METACAULIM (MK)	5
2.3 NANOSSÍLICA (NS).....	7
2.4 MISTURAS TERNÁRIAS CONTENDO METACAULIM (MK) E NANOSSÍLICA (NS).....	11
2.4.1- Propriedades no estado fresco	12
2.4.2- Propriedades mecânicas	14
2.4.3- Avaliação microestrutural	21
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL	37
3.1- MATERIAIS	37
3.2- METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	37
3.2.1- Etapa 1 – Caracterização dos materiais	38
3.2.2- Etapa 2 – Preparação e resistência mecânica das pastas de cimento	40
3.2.3- Etapa 3 – Avaliação da microestrutura das pastas de cimento	42
3.3 VARIÁVEIS UTILIZADAS NO ESTUDO	47
4. RESULTADOS	48
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	48
4.1.1 Cimento	48
4.1.2 Metacaulim	50
4.1.3 Nanossílica	51
4.2 PASTAS DE CIMENTO NO ESTADO FRESCO	52
4.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	53
4.3.1 Análise estatística	57
4.4 AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL	59
4.4.1 Calorimetria isotérmica	59

4.4.2 Termogravimetria (TG/DTG)	62
4.4.3 Difração de raios-X	66
4.4.4 Espectroscopia no infravermelho	69
4.4.5 Ressonância magnética nuclear (²⁹Si)	75
5. SÍNTESE DAS ANÁLISES DOS RESULTADOS	83
6. CONCLUSÃO	86
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
REFERÊNCIAS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição dos MCS utilizados em conjunto com nanossílica coloidal	3
Figura 2 – Matrizes cimentícias de concreto convencional, concreto de alto desempenho e ultra-alto desempenho nanomodificado (SINGH et al. 2013)	11
Figura 3- Teor de aditivo superplastificante das pastas (Sousa, 2019)	13
Figura 4 – Teor de superplastificante das pastas para alcançar consistência (Andrade et al. 2018)	13
Figura 5- Teor de superplastificante das pastas para alcançar consistência padrão (Rêgo et al. 2019)	14
Figura 6- Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com metacaulim e nanossílica coloidal (Andrade, 2017).....	15
Figura 7- Índice de desempenho das pastas aos 1,3,7 e 28 dias (Sousa, 2019).....	16
Figura 8- Resistência à compressão aos 1,7 e 28 dias de misturas otimizadas com relação água/cimento muito baixa (a/c 0,2 – 0,3). Em destaque a mistura utilizando metacaulim e nanossílica (Mena et al. 2020).....	17
Figura 9- Resistência à compressão aos 1,7 e 28 dias de misturas otimizadas com relação água/cimento baixa (a/c 0,3 – 0,4). Em destaque mistura utilizando metacaulim e nanossílica (Mena et al. 2020)	17
Figura 10- Efeito das várias combinações de metacaulim e nanossílica na resistência à compressão do concreto (Shafiq et al. 2019)	19
Figura 11- Resistência à compressão (MPa) das patas aos 3,7, 28 e 91 dias de hidratação (Andrade et al. 2019).....	20
Figura 12 – a) Fluxo de calor de misturas ternárias (cimento Portland, escória e calcário) representando a subsulfatação, sulfatação adequada e supersulfatação (Neto et al. 2021). b) Fluxo de calor para mistura de referência e mistura com 10% de nanossíl.....	23
Figura 13- Conectividades de uma cadeia de silicatos na estrutura do C-S-H (Monasterio et al., 2015)	24
Figura 14 – Ilustração esquemática do C-A-S-H baseado no modelo de tobermorita e com enfoque nas localidades dos diferentes tipos de silício e tetraedros de alumínio (Yang et al., 2021)...	25
Figura 15 – Comprimento médio da cadeia (MCL) para todas as amostras (Jamsheer et al. 2018)	27
Figura 16 – Comprimento médio da cadeia (MCL) versus relação Ca/Si obtida pela análise de RMN (Jamsheer et al. 2018)	2828
Figura 17 – Espectro das amostras produzidas com a combinação de cimento Portland, nanossílica e metacaulim (Jamsheer et al. 2018)	29
Figura 18 – Espectros de pastas com 3NS, 10MK, 10MK3NS, 15MK e 15MK3NS aos 91 dias de hidratação: (a) região entre 3700 e 3400 cm ⁻¹ (b) região entre 1350 e 750 cm ⁻¹ (Andrade et al. 2018)	30
Figura 19 – Micrografias das diferentes misturas de concreto (a) mistura de referência, (b) mistura com 10% de metacaulim (setas apontam para a lacuna), (c) misturas com 10% de metacaulim e 1% de nanossílica (setas apontam na direção das lacunas), (d) mistura com 10% de metacaulim e 2 % de nanossílica (setas apontam as lacunas) (Shafiq et al. 2019).....	32
Figura 20 – Teor de portlandita nas pastas produzidas aos 3,7,28 e 91 dias (Andrade et al. 2019)	33
Figura 21 – Espectros de infravermelho das pastas: mistura de referencia, 10% de sílica ativa, 10% de metacaulim, 9% de sílica 1% nanossílica e 9% de metacaulim e 1% de nanossílica aos 28 dias (Rêgo et al. 2019).....	44
Figura 22 – Programa experimental resumido	38

Figura 23– Procedimento de preparação das pastas de cimento (a) Mistura dos materiais em argamassadeira (b) Ruptura de corpos de prova para futuras análises de resistência e coleta de amostras para paralisação da hidratação.	414141
Figura 24 – Procedimento de paralisação das amostras (a) Amostras imersas em isopropanol (b) Amostras secas após período em estufa	42
Figura 25- Calorímetro de condução utilizado neste ensaio	43
Figura 26 – Esquema de liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland: a) curva do fluxo de calor em estágios b) Identificação de cada parâmetro de calorimetria (Adaptado de Andrade, 2017).....	44
Figura 27 – Analisador térmico utilizado no ensaio de termogravimetria	45
Figura 28 – Difrátômetro utilizado neste estudo.....	46
Figura 29- Espectrofotômetro de infravermelho utilizado neste estudo.	46
Figura 30 – Espectrômetro utilizado no ensaio de RMN	46
Figura 31- Granulometria a laser do cimento Portland CPV utilizado na pesquisa.....	49
Figura 32- Difrátograma do cimento tipo CPV , 1- Larnita (Ca_2SiO_4); 2- Silicato de cálcio (Ca_3SiO_5); 3 – Ferroatuminato de cálcio anidro (C_4AF); 4- Gipsita.	49
Figura 33– Granulometria a laser do metacaulim utilizado na pesquisa.....	51
Figura 34- Difrátograma do metacaulim, 1- Quartzo (SiO_2); 2- Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_5$); 3- Anatase (TiO_2); 4- Muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	51
Figura 35 – Difrátograma da nanossílica, evidenciando o halo amorfo.....	52
Figura 36 – Resultado de índice de desempenho das amostras produzidas.....	54
Figura 37 - Comportamento de evolução da resistência à compressão das amostras produzidas ao longo da hidratação	57
Figura 38 – Fluxo de calor normalizado das misturas até 72h de hidratação.....	59
Figura 39 - Fluxo de calor normalizado das misturas produzidas até 24h	60
Figura 40 - Calor acumulado das misturas produzidas com a) 24h e b) 72h de hidratação.	62
Figura 41- Curvas de TG e DTG das misturas com 1 dia de hidratação.....	63
Figura 42- Curvas de TG e DTG das misturas com 3 dias de hidratação	63
Figura 43- Curvas de TG e DTG das misturas produzidas com 7 dias de hidratação.....	64
Figura 44- Comparação dos teores de CH entre as misturas produzidas, nas idades de 1, 3 e 7 dias.	65
Figura 45- Difrátograma das misturas nas idades de 1,3 e 7 dias a) de referência (REF) b) binária com nanossílica (2NS) c) binária com metacaulim (15MK) d) ternária com metacaulim e nanossílica (13MK2NS). 1.:Portlandita; 2.: Calcita; 3.: Etringita; 4.:dolomita; 5.; Larnita; 6.: Quartzo.....	67
Figura 46- Difrátograma sobrepostos das misturas produzidas com 1 dia de hidratação, em detalhe a intensidade dos picos de Portlandita.....	68
Figura 47- Difrátograma sobrepostos das misturas produzidas com 3 dias de hidratação, em detalhe a intensidade dos picos de Portlandita.	68
Figura 48- Difrátograma sobrepostos das misturas produzidas com 7 dia de hidratação, em detalhe a intensidade dos picos de Portlandita.....	69
Figura 49- Espectros na região do infravermelho das misturas com 1 dia de hidratação.	70
Figura 50- Espectros no infravermelho nas regiões do CH e C-S-H com 1 dia de hidratação	71
Figura 51- Espectros na região do infravermelho das misturas com 3 dias de hidratação.....	72
Figura 52- Espectros no infravermelho nas regiões do CH e C-S-H com 3 dias de hidratação	72
Figura 53- Espectros na região do infravermelho das misturas com 7 dias de hidratação.....	73
Figura 54- Espectros no infravermelho nas regiões do CH e C-S-H com 7 dias de hidratação	73

Figura 55- Relações de transmitância com resistência à compressão de todas as misturas produzidas nas idades de 1,3 e 7 dias.....	75
Figura 56- Deconvolução dos espectros das misturas com 1 dia de hidratação.....	76
Figura 57- Deconvolução dos espectros das misturas com 3 dias de hidratação.	77
Figura 58- Deconvolução dos espectros das misturas com 7 dias de hidratação.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físicas de nanossílica utilizada em misturas ternárias de MCS e cimento Portland em estudos recentes	8
Tabela 2 – Quantidade de aditivo superplastificante das misturas contendo metacaulim (MC) e nanossílica (NS) (ANDRADE, 2017)	12
Tabela 3- Resistência mecânica das misturas. Misturas: com 10% de sílica ativa (HS), 2% de nanossílica coloidal (COL), 8% de metacaulim (MET), 2% de nanossílica em pó (OX50), metacaulim e nanossílica coloidal (METCOL), metacaulim e nanossílica em pó A200	18
Tabela 4- Resistência à compressão (f_c), índice de desempenho, e valores dos grupos de resistência à compressão das pastas por comparação múltipla a partir do teste Duncan aos 2 e 28 dias de hidratação (REGÔ et al., 2019).....	20
Tabela 5 - Artigos recentes que avaliam a microestrutura da combinação de MK e NS e ensaios utilizados nesses estudos.	21
Tabela 6 – Parâmetros de hidratação e atividade pozolânica das amostras. Misturas: com 10% de sílica ativa (HS), 2% de nanossílica coloidal (COL), 8% de metacaulim (MET), 2% de nanossílica em pó (OX50), metacaulim e nanossílica coloidal (METCOL), metacaulim	31
Tabela 7 – Quantitativo de materiais para a moldagem de 8 CPs de pastas.....	41
Tabela 8- Variáveis independentes e dependentes das misturas realizadas	47
Tabela 9- Quantificação dos componentes químicos e caracterização física do cimento Portland utilizado na pesquisa.	48
Tabela 10- Quantificação dos componentes químicos, diâmetro de partículas e massa específica do metacaulim.	50
Tabela 11 – Quantificação dos componentes químicos e teor de sólidos da nanossílica coloidal.	52
Tabela 12 – Teor de aditivo SP e espalhamentos das pastas produzidas neste estudo.....	53
Tabela 13 – Resultados de resistência à compressão e índice de desempenho, comparado com a referência, nas idades iniciais de 1,3 e 7 dias, bem como os resultados de 28 dias para comparação.	54
Tabela 14- ANOVA para a resistência à compressão das pastas a 1,3 e 7 dias.	58
Tabela 15- Classificação da resistência à compressão das pastas a 1,3 e 7 dias.	58
Tabela 16 – Parâmetros de análise de calorimetria isotérmica.....	59
Tabela 17 – Resultados de teor e índice de hidróxido de cálcio de todas as misturas produzidas, a partir das curvas de TG/DTG	64
Tabela 18 – Comprimento médio da cadeia (MCL) de C-S-H/C-A-S-H das pastas a 1 dia.	80
Tabela 19 – Comprimento médio da cadeia (MCL) de C-S-H/C-A-S-H das pastas aos 3 dias..	81
Tabela 20 – Comprimento médio da cadeia (MCL) de C-S-H/C-A-S-H das pastas aos 7 dias..	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a/agl – água/aglomerante
- ABNT – Associação Brasileiras de Normas Técnicas
- Al_2O_3 – Óxido de alumínio
- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Metacaulim
- B.E.T – Brauner, Emmet, Teller
- C_2S – Silicato dicálcico
- C_3A – Aluminato tricálcico
- C_3S – Silicato tricálcico
- C_4AF – Ferroaluminato tetracálcico
- Ca^{2+} - Íon cálcio
- CAD- Concreto de alto desempenho
- C-A-H- Aluminato de cálcio
- CaO – Óxido de cálcio
- C-A-S-H – Aluminossilicato de Cálcio Hidratado
- CCA - Cinzas de Casca de Arroz
- CH – Hidróxido de Cálcio
- CO_2 – Dióxido de carbono
- COL- Nanossílica coloidal
- CPV – Cimento Portland de alta resistência inicial
- Crti - Centro Regional de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação
- C-S-H – Silicato de cálcio hidratado
- CUAD- Concreto de ultra alto desempenho
- DRX – Difração de raios-X
- EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
- fc – Resistência à compressão media
- Fe_2O_3 – Óxido de ferro
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho pela transformada de Fourier.
- I.D. – Índice de desempenho
- ID- Índice de desempenho
- K_2O – Óxido de potássio

MCL – Tamanho Médio de Cadeia
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO – Óxido de magnésio
MK – Metacaulim
MnO – Óxido de manganês
Na₂O – Óxido de sódio
NBR – Norma Brasileira Regulamentadora
NM – Norma Mercosul
NS – Nanossílica
OPC – Ordinary Portland Cement
ppm – parte por milhão
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
SCM – Materiais Cimentícios Suplementares
SF- Sílica ativa
SiO₂ – Óxido de silício
SO₃ – Óxido sulfúrico
SP – Superplastificante
SSA – Área superficial específica
TG – Termogravimetria
TGA – Análise Termogravimétrica
TiO₂ – Óxido de titânio
UHPC – *Ultra high performance concrete*
WDS - Espectroscopia de raios X de dispersão por comprimento de onda
δ – Descolamento químico

1- INTRODUÇÃO

1.1- IMPORTÂNCIA E JUSTIFICATIVA DO TEMA

Fatores como a crescente necessidade em aumentar o desempenho dos compósitos cimentícios e o aprimoramento de técnicas para caracterização de materiais favoreceram o advento dos materiais cimentícios suplementares (MCS) em matrizes de cimento Portland. Dessa forma, uma série de MCS foram descobertos e produzidos, tanto em escala micro quanto nanométrica, contribuindo para o desenvolvimento de concretos com propriedades mecânicas e de durabilidade substancialmente superiores aos concretos convencionais, com os chamados concretos de alto desempenho (CAD) e concretos de ultra alto desempenho (CUAD).

Embora a necessidade por estruturas mais duráveis e com maior desempenho seja uma realidade, questões econômicas e ambientais atreladas à intensa produção de cimento Portland se fazem cada vez mais presentes em estudos da área, tendo em vista que a indústria cimenteira é responsável por até 8% das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) (VIZCAÍNO-ANDRÉS *et al.*, 2015; ANDREW, 2019). Com isso, dentre as alternativas que possibilitam a atenuação desta problemática, Scrivener *et al.* (2018) citam que a maior eficiência é alcançada com a incorporação de adições ou substitutos de clínquer, destacando assim a importância de estudar progressivamente os efeitos dos MCS em misturas cimentícias.

Nesse contexto, alguns materiais como sílica ativa, cinza da casca de arroz com queima controlada e metacaulim, são estudados e utilizados cada vez mais no setor como MCS altamente reativos. Dentre as alternativas de MCS para a produção de CAD e CUAD, a utilização do metacaulim é uma opção que permite proporcionar aumento de desempenho mecânico e boa durabilidade em condições ambientais severas (DUAN *et al.*, 2013), devido a sua elevada reatividade em matrizes à base de cimento (MO, WANG E GAO, 2020) aliado à grande área superficial, o que garante reações químicas de formação de géis de C-S-H/C-A-S-H adicionais e de mais locais de nucleação para a hidratação do cimento Portland (KOCAK, 2020).

Paralelamente a isto, o ramo da nanotecnologia vem se desenvolvendo de forma contínua, haja vista que nanoestruturas e nano modificações podem gerar compósitos cimentícios completamente distintos em escala macroscópica. Sendo assim, com a possibilidade de benefícios ao concreto, muitos nanomateriais estão sendo desenvolvidos e aplicados em

matrizes cimentícias, sendo os mais efetivos: nanossílica, dióxido de titânio, óxido de ferro III, óxido de cromo III, nano argilas, carbonato de cálcio, alumina, nanotubo de carbono e óxido de grafeno (SILVESTRE, SILVESTRE e BRITO, 2016).

Dentre os nanomateriais disponíveis, Roychand *et al.* (2018) consideram a nanossílica (NS) como o mais eficaz e com maior potencial de melhoria das propriedades dos compósitos de cimento Portland. Desse modo, este material, que está disponível tanto em pó quanto na forma coloidal, apresenta reação pozolânica cerca de 40 a 60 vezes maior do que sílica ativa (VARGHESE *et al.* 2017), possibilitando a formação de uma microestrutura mais densa e também de um sistema cimentício mais estável (YILDIRIM *et al.*, 2018), o que contribui para que este material seja alvo de estudos em maior quantidade.

Estudos que aliam as propriedades do metacaulim (MK) e nanossílica (NS) em misturas ternárias estão presentes na literatura atualmente (JAMSHEER *et al.*, 2018; ANDRADE *et al.*, 2018; RÊGO *et al.*, 2019; SHAFIQ *et al.*, 2019; ANDRADE *et al.*, 2019; SOUSA *et al.*, 2020; GARCIA *et al.*, 2020; MENA *et al.*, 2020). Estas pesquisas mostram que existe um melhor efeito sinérgico entre o MK e NS, reflexo de alterações químicas como aumento do comprimento médio da cadeia de C-S-H/C-A-S-H, e também alterações físicas como aumento da resistência à compressão, quando comparada a interação de NS com outros MCS. Contudo, é necessária uma compreensão mais aprofundada no que tange misturas incorporando MK e NS nas idades iniciais de hidratação, visando a avaliação da forma e o período no qual ocorre as interações químicas entre estes dois componentes, tendo em vista a escassez desse tipo de abordagem na literatura. Portanto, este trabalho se propõe a complementar as pesquisas realizadas acerca da temática de misturas ternárias de cimento, trazendo um estudo que avalia a hidratação nas idades iniciais de misturas ternárias de cimento Portland contendo metacaulim (MK) e nanossílica (NS).

1.2- MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Este trabalho segue a linha de pesquisa “Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção” do Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil (PECC) da Universidade de Brasília (UnB). Ao longo dos últimos anos, trabalhos utilizando MCS e nanomateriais têm sido desenvolvidos dentro do PECC, abordando análises a respeito das propriedades mecânicas, durabilidade e microestrutura, sendo alguns destes avaliando

o desempenho de misturas ternárias utilizando MCS altamente reativos em conjunto com nanomateriais (ANDRADE, 2017; SOUSA, 2019). Levando em consideração a tendência de aprimorando do desempenho de compósitos cimentícios e diante do contexto econômico e ambiental já abordado, o interesse em aprofundar o conhecimento na utilização de MCS torna-se fundamental no meio científico, visando assegurar o desenvolvimento de compósitos de alto desempenho de forma mais sustentável.

Com intuito de avaliar a importância atual da temática envolvendo o uso de NS em conjunto com MCS, realizou-se uma busca da literatura por meio da base de dados *Scopus*, verificando quais materiais estão sendo mais utilizados em conjunto com este nanomaterial. A nanossílica foi pesquisada com os termos *Ternary Mixtures* e *Cement* e os resultados foram delimitados de 2016 até 2022. Foram obtidos 127 artigos aderentes à temática e verificou-se que estão sendo utilizados pelo menos 10 tipos de MCS em conjunto com nanossílica, como mostrado na figura 1. A utilização do metacaulim com a nanossílica representa 9,03% dos resultados obtidos, sugerindo um cenário de poucos estudos que avaliam a utilização desses dois MCS associados.

Figura 1– Distribuição dos MCS utilizados em conjunto com nanossílica coloidal



A combinação de NS e MK causa alterações físico-químicas que favorece tanto as propriedades mecânicas quanto a durabilidade das misturas, evidenciando assim cada vez mais um efeito sinérgico em sistemas cimentícios. Embora os estudos encontrados na busca sistematizada apresentassem análises de misturas contendo metacaulim e

nanossílica (ANDRADE *et al.*, 2018; RÊGO *et al.*, 2019; SOUSA *et al.*, 2020; GARCIA *et al.*, 2020; SHAFIQ *et al.*, 2019; MENA *et al.*, 2020; ANDRADE *et al.*, 2019; JAMSHEER *et al.*, 2018), nenhum destes estudos se propuseram a compreender a idade de início da sinergia já verificada entre estes dois componentes de forma aprofundada. Tendo em vista que não existem trabalhos com enfoque na hidratação de misturas contendo metacaulim (MK) e nanossílica (NS) nas idades iniciais, esta dissertação se justifica para aprofundar o conhecimento da ação desses dois materiais em conjunto e complementar o conhecimento científico já existente.

1.3- OBJETIVOS

1.3.1- Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar as alterações microestruturais de pastas binárias e ternárias de cimento Portland contendo metacaulim (MK) e nanossílica (NS) nas idades iniciais de hidratação, bem como avaliar o reflexo destas alterações na propriedade mecânica das misturas produzidas.

1.3.2- Objetivo específico

- Avaliar o efeito da nanossílica (NS) combinada com metacaulim (MK) nas propriedades mecânicas, por meio do ensaio de resistência à compressão em pastas nas idades iniciais, sendo 1,3, 7 e 28 dias, para comparação, nas misturas binárias e ternárias;
- Avaliar o período de hidratação e como ocorrem as alterações microestruturais incorporando metacaulim (MK) e nanossílica (NS) em matrizes cimentícias, a partir do consumo de CH e da formação da C-S-H, por meio dos ensaios microestruturais nas idades iniciais de 1,3 e 7 dias.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo se propõe a apresentar conceitos a respeito do MCS utilizados nesta dissertação e também informações de estudos realizados na temática das misturas contendo metacaulim e nanossílica, seja em misturas binárias quanto em ternárias.

2.1 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

As reações químicas associadas aos processos de fabricação do cimento Portland formam, principalmente, compostos denominados de silicatos (C_3S e C_2S) e aluminatos (C_3A e C_4AF). Os silicatos compõem cerca de 75% do cimento Portland comum, e têm um papel dominante na determinação das características de endurecimento (MEHTA E MONTEIRO, 2014). Com início da hidratação desse composto, em geral, é formado um material pouco cristalino sólido que apresenta características de um gel rígido, o chamado silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Da mesma forma, é formado um composto altamente solúvel que possui estrutura em camadas, o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), com átomos de cálcio em forma octaédrica e os átomos oxigênio em forma de tetraedro, sendo este o composto responsável pela basicidade das estruturas de concreto armado, podendo assim agir como agente mitigador da corrosão.

Os aluminatos distinguem-se, principalmente, em aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). Destaca-se que as estruturas desses compostos são bastante complexas e, dessa forma, se caracterizam por grandes interstícios estruturais que contribuem para a alta reatividade. No que tange a hidratação dos aluminatos, a reação do C_3A com água é imediata, formando compostos sulfoaluminosos, monossulfato e etringita. Inicialmente, ocorre a formação das agulhas de etringita na solução e, posteriormente, a transformação em monossulfato, com o aumento da idade de hidratação, contribuindo como um fator que possibilita o ataque por sulfato no concreto. (PAULON e KIRCHHEIN, 2011). A nível tecnológico, devido a rapidez de reação do C_3A é necessário que medidas como o emprego de uma quantidade de gipsita adequada seja realizada, de forma a evitar que a pega imediata do cimento Portland ocorra, evitando problemas durante a aplicação do material cimentício (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

2.2 METACAULIM (MK)

A utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) tem ganhado importância significativa na indústria cimenteira, tendo em vista os requisitos de proteção ambiental e sustentabilidade presentes nessa indústria. Dentre as diversas alternativas de materiais cimentícios suplementares (MCS), a utilização do metacaulim é uma que permite mitigar

os efeitos ambientais decorrentes da fabricação do cimento Portland bem como proporcionar bom desempenho frente a condições ambientais severas (DUAN *et al.*, 2013). Ressalta-se que a incorporação de metacaulim, como uma substituição parcial ao cimento, causa uma mudança substancial na composição química da solução dos poros do material hidratado, sendo este um dos fatores que favorecem a melhora do desempenho do compósito (SIDDIQUE E KLAUS, 2009; BAHMANI E MOSTOFINEJAD, 2022).

O metacaulim ($Al_2Si_2O_7$) é um material pozolânico obtido a partir da calcinação de argila caulinítica a temperaturas que variam entre 500°C e 800°C (MAJSTOROVIĆ *et al.* 2022). O caulim presente na composição da argila é desidroxilizado a partir da ativação térmica, que proporciona a quebra total ou parcial da estrutura cristalina, formando uma fase amorfa de transição com alta reatividade, avaliadas a partir de ensaios microestruturais como difração de raios-x (DRX). Com isso, as reações de hidratação dependerão das condições de fabricação e da pureza da argila utilizada no processo de calcinação (SIDDIQUE E KLAUS, 2009). De acordo com Kirchheim *et al.* (2011), o metacaulim pode ser produzido de duas formas diferentes, levando em consideração que o processo de calcinação seja realizado para atribuir pozolanicidade ao material:

- a) Pela reutilização dos rejeitos da indústria de papel;
- b) A partir de argilas cauliníticas (mais comum).

A composição do metacaulim varia tipicamente em 50% a 55% de SiO_2 e 40 a 45% de Al_2O_3 , sendo altamente reativo. Além das variações químicas, Medina (2011) ainda descreve que o metacaulim pode apresentar variações em sua coloração, a depender da presença do óxido de ferro. Uma diferença importante entre outras pozolanas e o metacaulim é que o último é um produto primário, enquanto os demais são produtos secundários ou subprodutos industriais, assim, o metacaulim pode ser produzido com um processo controlado para alcançar as propriedades desejadas (BARBHUIYA *et al.*, 2015).

Ferreira (2017) cita que a reatividade do metacaulim (MK) é influenciada diretamente pela sua finura e sua superfície específica. Dessa forma, quanto maior a superfície específica do MK maior será o teor de hidróxido de cálcio consumido na reação e maior será a reatividade e em consequência a qualidade do concreto. Ademais, a reação do metacaulim com $Ca(OH)_2$ forma produtos cimentícios adicionais, como silicato de cálcio hidratado (C-S-H), aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) e aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) (SIDDIQUE E KLAUS, 2009; MAJSTOROVIĆ *et al.* 2022).

No início dos anos 2000, houve uma tendência de produção de estudos que abordaram os efeitos do metacaulim em matriz cimentícias. Badogiannis *et al.*, (2005) citam que os trabalhos que envolveram o metacaulim focavam em duas áreas principais. A primeira, relacionada à estrutura do caulim, à conversão de caulinita em metacaulinita e ao uso de técnicas analíticas para o exame minucioso do tratamento térmico do caulim. A segunda, diz respeito ao comportamento pozolânico do metacaulim e seu efeito nas propriedades do cimento e concreto, e também a avaliações dos teores de utilização mais adequados. Cabrera (2001), não descreve um valor exato, mas constatou que adições de 15% de metacaulim de alta reatividade, com área específica BET de 15 m²/g, podem absorver todo o CH acessível em concretos. Independente do teor de substituição, Barata e Angélica (2012) citam a atividade pozolânica máxima do metacaulim ocorre entre 7 e 14 dias.

Dessa forma, existem muitos estudos que avaliam tanto o desempenho mecânico dos materiais cimentícios (CASSAGNABÈRE *et al.*, 2010; BARATA E ANGÉLICA, 2012; BARBUHIYA, CHOW, MEMON, 2015; Andrade, 2017; Sousa, 2020) quanto a durabilidade (DINAKAR; PRADOSH; SAHOO, E SRIRAM, 2013; BARBUHIYA, CHOW, MEMON, 2015; FERREIRA, CASTRO-GOMES, COSTA, MALHEIRO, 2016) associada à incorporação desse MCS. Portanto, o metacaulim vem sendo estudado e adotado em muitos países, por sua vez, no Brasil há uma norma que entrou em vigor em novembro de 2010, que versa suas propriedades para usos com cimento Portland, a ABNT NBR 15894, partes 1, 2 e 3.

2.3 NANOSSÍLICA (NS)

A necessidade de elementos mais duráveis e resistentes se faz presente cada vez mais no setor da construção mundial, podendo ser alcançada com a utilização de materiais altamente reativos e em escala nanométrica. Recentemente, o desenvolvimento de nanotecnologia e o advento de nanopartículas tem atraído grande interesse em diversas aplicações avançadas. Ademais, devido à alta reatividade desses materiais em escala nanométrica e elevada superfície específica, eles se tornaram o foco de diversos estudos. Norhasri *et al.*, (2017) citam que a nanossílica (NS) é uma das mais novas tecnologia no processo da nano escala e pode ser usada em substituição a sílica ativa, devido a isso, o uso de nano materiais em sistemas baseados em cimento Portland, como pastas, argamassas e concreto tem se tornado mais popular. A nanossílica (NS) tem particular importância e tem sido recentemente introduzida como uma pozolana avançada para

promover melhorias na microestrutura da matriz, bem como estabelecer um sistema cimentício mais estável (YILDIRIM *et al.*, 2018).

A nanossílica é uma partícula de sílica amorfa, com diâmetro variando entre 10 nm a 200 nm, e pode ser encontrada comercialmente na forma de pó ou dispersa em solução coloidal (NOURYON, 2021), sendo muito utilizada em misturas cimentícias (RONG *et al.* 2020). Em soluções coloidais, a nanossílica podem apresentar dimensões entre 1nm e 1000nm, em movimento aleatório ou browniano, que é o movimento que ocorreu entre as nanopartículas e as moléculas do dispersante (VASCONCELLOS, 2021). No mercado, é comumente encontrado nanossílica com teor de sólidos variando em massa entre 5% e 50%, superfície específica entre 30 m²/g e 1100 m²/g, pH entre 2 e 12, densidades entre 0,04 e 2,3 g/cm³ (DANTAS, 2013; ROYAL, 2019; NOURYON, 2021). Na literatura são encontrados valores de superfície específica de NS entre 50.000 e 64.000 m²/kg, para uso em concreto e 50.000 a 300.000 m²/kg para uso em argamassas (OLIVEIRA, 2019)

Muitos autores têm avaliado o desempenho de compósitos cimentícias ao incorporar nanossílica em matrizes ternárias de cimento Portland. As características físicas desse nanomaterial utilizando nesses estudos recentes são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Características físicas de nanossílica utilizada em misturas ternárias de MCS e cimento Portland em estudos recentes

Autores	Densidade das nanossílicas (g/cm ³)	SSA das nanossílicas (m ² /g)	Teor de sólidos das nanossílicas coloidais (%)	Diâmetro médio das nanossílicas (nm)
Jalal <i>et al.</i> (2012)	<0.15	165	-	12 a 18
Najigivi <i>et al.</i> (2013)	<0.14	160 a 560	-	15 a 80
Zahedi <i>et al.</i> (2015)	-	100 e 300	25 e 40	-
PellegrinixCervantes <i>et al.</i> (2015)	-	777.7	-	15
ZapataxOruz e Suárez (2016)	2.1	109	50	25
Gesoglu <i>et al.</i> (2016)	2.2	150	-	-
Garg <i>et al.</i> (2016)	1.31	140	30	-
Hendi <i>et al.</i> (2017)	-	-	-	25
Li <i>et al.</i> (2017)	1,94	-	-	5 a 20
Kaarthikeyan <i>et al.</i> (2017)	-	-	-	-
Prasath <i>et al.</i> (2017)	1.31	-	-	5 a 30
Li <i>et al.</i> (2017)	1.94	-	-	5 a 20
Stefanidou <i>et al.</i> (2017)	-	250	-	14
Ghafoori <i>et al.</i> (2018)	-	640	-	15 a 20
Bernal <i>et al.</i> (2018)	1.29	200	40	15
Amin e Bassuoni (2018)	1.4	80	-	35

Ghoddousi <i>et al.</i> (2018)	2.3	200	-	11 a 13
Sharkawi <i>et al.</i> (2018)	-	-	-	8 a 20
Massana <i>et al.</i> (2018)	1.29	200	40	15
Naniz e Mazloom (2018)	1.2	-	30	10 a 20
Li <i>et al.</i> (2018)	1.94	-	-	5 a 20
Jamsheer <i>et al.</i> (2018)	-	-	-	60
Andrade <i>et al.</i> (2019)	-	80	30	27
Li <i>et al.</i> (2019)	1.94	-	-	5 a 10
Wang <i>et al.</i> (2019)	-	300	-	7 a 40
Arif <i>et al.</i> (2019)	2.20 a 2.40	640	-	17
Rêgo <i>et al.</i> (2019)	-	80	30	27
Afzali-Naniz e Mazloom (2019)	1.2	-	30	10 a 20
Shafiq <i>et al.</i> (2019)		75 a 125	-	10 a 25
Mena <i>et al.</i> (2020)	1.4	53.1	50	-
Krishna e Rao (2020)	2.2 a 2.6	200	-	1500
Mohammed <i>et al.</i> (2020)	2.2	150	-	-
Garcia <i>et al.</i> (2020)	-	50 a 200	-	-
Sousa e Rêgo (2020)	-	-	30	-
Sousa e Rêgo (2020)	1.2	80	30	22
Andrade <i>et al.</i> (2020)	-	80	30	27

Os valores médios de tamanho de partícula destes estudos estão entre 5 e 80 nm e os valores de área superficial específica (SSA), obtidos pelo método B.E.T, se encontram entre 53,1 e 777,7m²/g. Esses dados mostram o alto potencial de reatividade, devido a valores muito altos de SSA, mas também mostram que há alta variabilidade entre diferentes nanossílicas. Essa variabilidade deve ser levada em consideração ao dosar concretos, pois a SSA afetará a demanda de água e a trabalhabilidade. Em relação aos trabalhos que utilizaram soluções coloidais (53% dos estudos apresentados na Tabela 1, os valores de densidade variaram entre 1,2 e 2,6 g/cm³, enquanto o teor de sólidos variou entre 25 e 40%. Destaca-se que o teor de sólidos é particularmente relevante no processo de dosagem, pois o teor de água afetará a hidratação do cimento e, portanto, deve ser levado em consideração nas relações água/aglomerante.

A possibilidade do uso de nanossílica na construção civil torna-se um tópico de pesquisa extremamente relevante, tendo em vista que o uso adequado deste material pode levar a melhorias nas propriedades físico-químicas, nas propriedades mecânicas e na durabilidade do concreto (LI *et al.*, 2017). Foi relatado que o concreto à base de nanossílica resulta em maiores quantidades de C-S-H com maior estabilidade química, em comparação com o concreto convencional (LIM E MONDAL, 2015; VARGHESE

et al., 2017). Com isso, muitos autores demonstram que as reações provenientes da nanossílica permitem a formação de produtos de hidratação mais densos, fazendo com que ajam como pontos de nucleação de forma a melhorar a zona de transição do compósito (*VARGHESE et al.*, 2017; *YILDIRIM et al.*, 2018; *SASTRI et al.*, 2019). Esta formação de produtos de hidratação favorece o estabelecimento de uma matriz mais compacta, impedindo o transporte de fluidos e contribuindo para maior resistência mecânica. (*YILDIRIM et al.*, 2018; *LU E POON*, 2018).

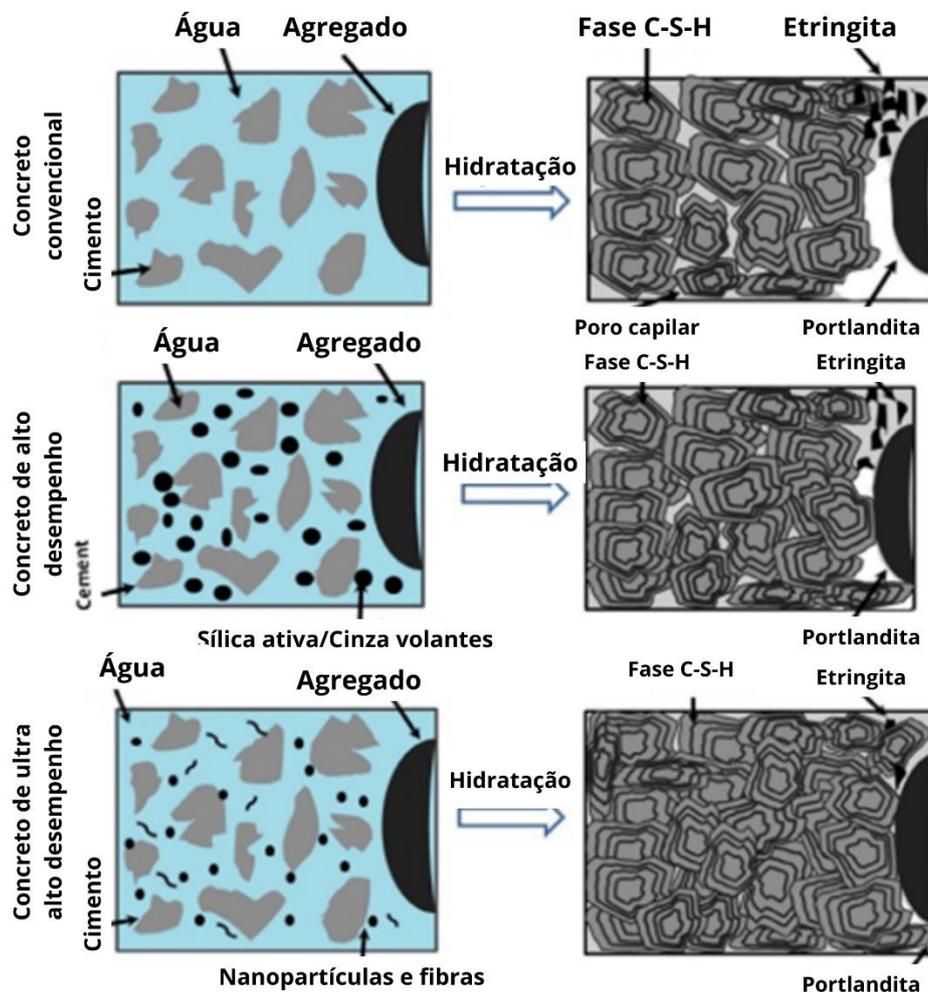
A adição de NS produz atividade pozolânica e resistência de aderência muito maiores do que a sílica ativa (SF) (*WANG et al.* 2019) e sabe-se que a nanossílica, quando corretamente dosada e dispersa, melhora as propriedades do concreto por três mecanismos (*GARCÍA- TAENGUA et al.* 2015):

- (i) Efeito filer: onde partículas de nanossílica aumentam a densidade de empacotamento ao preencher os poros finos da matriz cimentícia;
- (ii) Efeito de nucleação: onde partículas de nanossílica atuam como pontos de nucleação para precipitação de hidratos. Este processo acelera a hidratação nas primeiras idades e ajuda a dispersar a formação de C-S-H, preenchendo os espaços na solução dos poros de forma mais eficiente, resultando em uma matriz compacta em geral;
- (iii) Efeito pozolânico: no qual a nanossílica reage com a Portlandita (CH) para formar C-S-H adicional, a uma taxa maior do que a maioria dos MCS.

Quando a nanossílica é adicionada aos grãos de cimento, H_2SiO_4 forma e reage com o Ca^{2+} disponível que forma um cálcio-silicato-hidrato adicional (C-S-H) e essas partículas C-S-H são espalhadas na água entre as partículas de cimento e servem como “sementes” para a formação da fase C-S-H mais compacta. A formação da fase C-S-H não é mais limitada apenas na superfície do grão, como no C_3S puro, mas também ocorre no espaço poroso. A formação de grande número de “sementes” provoca, assim, uma aceleração da hidratação precoce do cimento (*SINGH, et al.*, 2013), onde o uso de NS promove maior densificação na estrutura porosa, como pode ser visualizado na Figura 2, exemplificado pela matriz de um concreto de alto desempenho. Além disso, o uso de NS aumenta o comprimento médio da cadeia de silicato de cálcio hidratado (*VASCONCELLOS et al.*

2020), conferindo também uma estrutura de ligação mais sólida e estável (HOU *et al.*, 2013; MONASTERIO *et al.*, 2015).

Figura 2– Matrizes cimentícias de concreto convencional, concreto de alto desempenho e ultra-alto desempenho nanomodificado (SINGH *et al.* 2013)



2.4 MISTURAS TERNÁRIAS CONTENDO METACAULIM (MK) E NANOSSÍLICA (NS)

Os materiais cimentícios suplementares (MCS) podem ser utilizados em teores de substituição variados e em diversas combinações com cimento Portland, sejam elas binárias, ternárias (DU, GE E SHI, 2019; REDDYA E MEENA, 2019; ANDRADE *ET AL.*, 2019; LI *ET AL.*, 2020), quaternárias (SHE *ET AL.*, 2018; GÜLŞAN *ET AL.*, 2019; MENA *ET AL.*, 2020) e quinárias (PAPATZANI E PAINE, 2019; JALAL, TEIMORTASHLU E GRASLEY, 2019; HAMEED, ABBAS E ALI AL-AHMED, 2020). Embora a associação de MCS possa trazer muitos benefícios ao composto cimentício final, questões como a trabalhabilidade e os elevados teores de MCS devem ser levadas em consideração ao utilizar estes componentes em conjunto, sendo

fundamental a avaliação prévia de parâmetros como propriedades no estado fresco, estado endurecido e microestrutura da matriz, para que as misturas sejam bem proporcionadas e apresentem reações em conjunto.

Nesta seção, será realizado uma revisão de estudos que abordam o comportamento de misturas ternárias de cimento Portland contendo metacaulim e nanossílica, de modo a destacar os principais resultados no que tange a microestrutura, o estado fresco e endurecido.

2.4.1- Propriedades no estado fresco

Andrade (2017), ao avaliar a microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal (NS) e MCS altamente reativos, verificou que a adição de NS alterou as propriedades das argamassas no estado fresco, devido a tendência de retenção da água de amassamento pelas finas partículas de NS. Ao utilizar aditivo superplastificante para manter o índice de consistência de ± 10 mm da argamassa de referência, as misturas com 15% de metacaulim e 1% de nanossílica (MK15%/NS-1%), 15% de metacaulim e 2% de nanossílica (MK15%/NS-2%), 15% de metacaulim e 3% de nanossílica (MK15%/NS-3%) apresentaram teor de aditivo de 0,6; 0,8; 1,3 %, respectivamente, como mostrado na tabela 2. O autor constatou que as misturas com MK necessitaram de maior quantidade de superplastificante em relação às outros MCS e também que a medida que se aumentou o teor de substituição da nanossílica nas misturas ternárias ocorreu um aumento no teor de superplastificante.

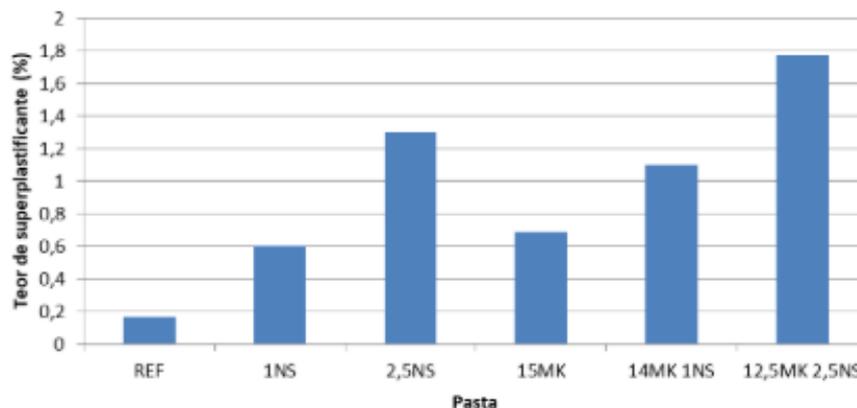
Tabela 2 – Quantidade de aditivo superplastificante das misturas contendo metacaulim (MK) e nanossílica (NS) (ANDRADE, 2017)

MISTURAS	TEOR DE ADITIVO (%)
Referência	0
MC 15%	0,3
MK15%/NS-1%	0,6
MK15%/NS-2%	0,8
MK15%/NS-3%	1,3

Sousa (2019) em seu estudo avaliou a microestrutura de pastas de cimento ternárias com metacaulim e nanossílica. Com o intuito de alcançar a consistência de 94 ± 4 mm, o autor variou o teor de aditivo superplastificante nas misturas com metacaulim e nanossílica (Figura 3). O autor verificou que o teor de aditivo superplastificante necessário para manter a consistência citada aumentou com o uso de metacaulim (MK), justificado pela

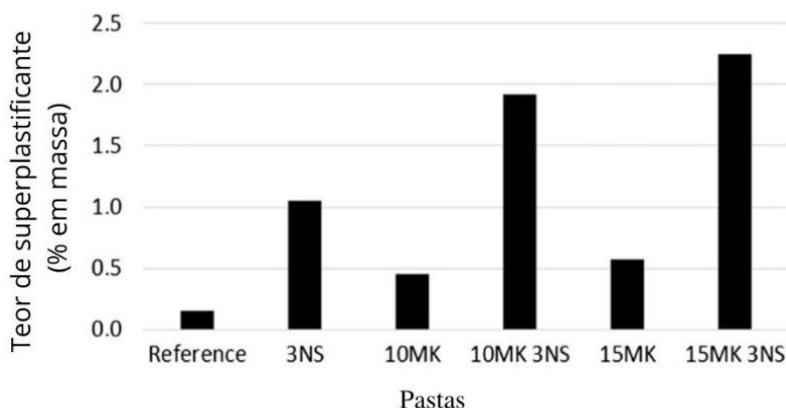
elevada área superficial desses materiais. Os teores de aditivo utilizados para as misturas de 15% de metacaulim (15MK), 14% metacaulim 1% nanossílica (14MK 1NS) e 12,5% metacaulim e 2,5% nanossílica (12,5MK 2,5NS) foram 0,69%, 1,1%, 1,77%, respectivamente.

Figura 3- Teor de aditivo superplastificante das pastas (Sousa, 2019)



Andrade *et al.* (2018) realizaram uma caracterização química e mecânica de pastas ternárias de cimento contendo metacaulim e nanossílica. Ao avaliar misturas ternárias de 10% de metacaulim com 3% de nanossílica (10MK 3NS) e 15% metacaulim com 3% nanossílica (15MK 3NS), verificaram que as pastas requeriam mais aditivo superplastificante quando MCS eram empregados, principalmente nas misturas contendo nanossílica e com teores crescentes de metacaulim. Os autores destacaram que as pastas produzidas com 3% de nanossílica (3NS) demandaram mais aditivo do que a mistura com 15% de metacaulim (15MK) (Figura 4).

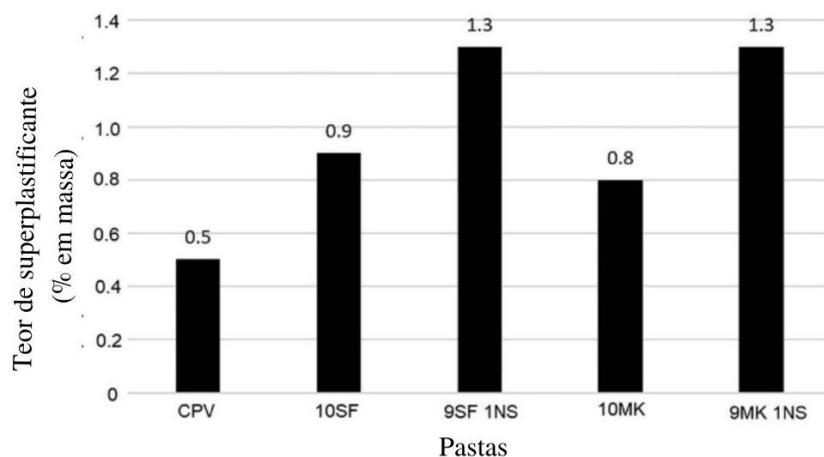
Figura 4 – Teor de superplastificante das pastas para alcançar consistência (Andrade et al. 2018)



Rêgo *et al.* (2019) avaliaram o efeito da substituição parcial de MCS altamente reativos por nanossílica em pastas de cimento. Ao utilizar metacaulim e nanossílica como MCS, os autores ajustaram a dosagem de aditivo de modo a produzir pastas com consistência

de 94 mm. As pastas contendo 10% de sílica ativa (10SF) e 10% de metacaulim (10MK) demandaram mais aditivo do que a mistura de referência, devido principalmente à elevada superfície específica (Figura 5). Os autores destacam que com o aumento do teor de metacaulim, sílica ativa e nanossílica, existiu uma tendência de aumento do teor de superplastificante.

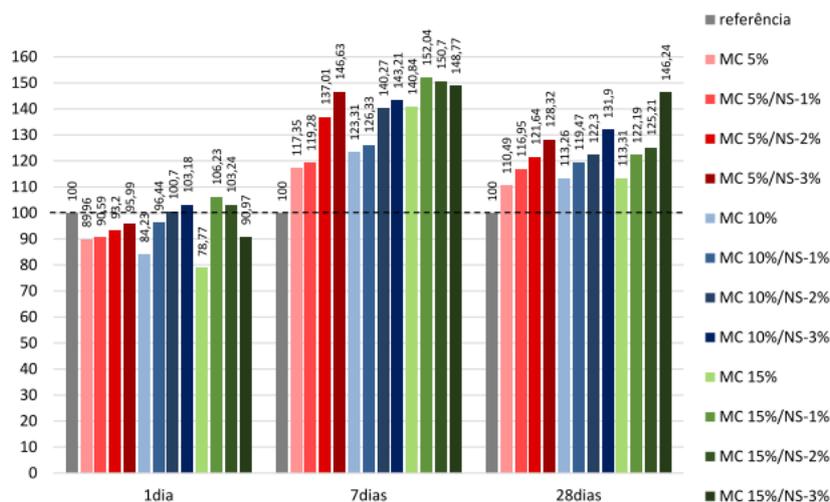
Figura 5- Teor de superplastificante das pastas para alcançar consistência padrão (Rêgo *et al.* 2019)



2.4.2- Propriedades mecânicas

Andrade (2017) avaliou a microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e MCS altamente reativos, analisando as misturas no estado endurecido por meio do Índice de Desempenho (ID) com cimento Portland, o qual é determinado considerando a relação entre uma argamassa com MCS e uma argamassa referência. As argamassas produzidas foram rompidas nas idades de 1, 7 e 28 dias. Os resultados do índice de desempenho para as misturas ternárias com cimento Portland, 5%, 10% e 15% de metacaulim e 1%, 2%, 3% de nanossílica coloidal são apresentados na figura 6.

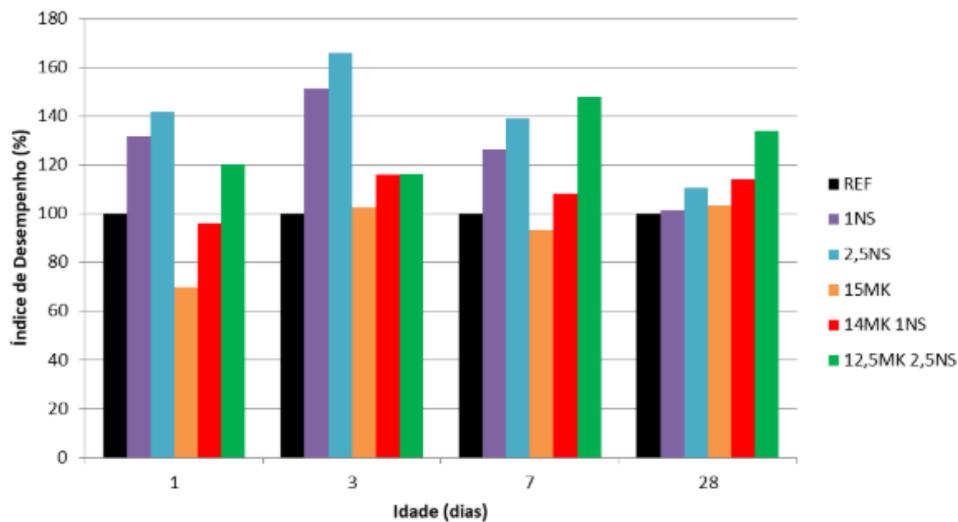
Figura 6- Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com metacaulim e nanossílica coloidal (Andrade, 2017)



O autor verificou diferentes comportamentos nas três idades de ensaio. Com 1 dia, a maioria das misturas com metacaulim e nanossílica coloidal apresentaram ID menor que 100, tendo em vista que a reação pozolânica dessas misturas, oriunda da sílica reativa dos MCS e do hidróxido de cálcio, ainda não ocorreu na idade do ensaio. Aos 7 dias, as misturas com metacaulim e nanossílica coloidal tiveram ID maior que 100. O autor destaca que o aumento do teor de substituição de nanossílica nas misturas com 5% e 10% de metacaulim proporcionou o aumento no ID e as misturas com 15% de metacaulim e 1% de nanossílica apresentaram os maiores resultados. Aos 28 dias, as misturas com metacaulim e nanossílica também apresentaram índice de desempenho maior que 100, sendo possível observar o aumento do índice de desempenho à medida que se aumentou os teores de substituição de nanossílica coloidal.

Sousa (2019) avaliou a resistência mecânica e microestrutura de pastas de cimento ternárias com metacaulim e nanossílica. O autor realizou o ensaio de resistência à compressão nas idades de 1,3,7 e 28 dias, utilizando também métodos estatísticos como análise de variância (ANOVA) e o Teste de Duncan para validação dos resultados. Os resultados expressos em forma de Índice de Desempenho são mostrados na Figura 7.

Figura 7- Índice de desempenho das pastas aos 1,3,7 e 28 dias (Sousa, 2019).



O autor verificou que em 1 e 3 dias, as misturas binárias contendo nanossílica (2,5NS) foram as que obtiveram os maiores resultados de resistência à compressão. Ele destaca que aos 7 dias as pastas binárias de nanossílica mantiveram valores superiores à referência, com resistências 26% e 39% maiores que a referência (REF), para pastas com 1% de nanossílica (1NS) e 2,5% (2,5NS), respectivamente. Os resultados das misturas ternárias mostram que com 1 dia de hidratação, a pasta com 14% de metacaulim e 1% de nanossílica (14MK1NS) teve desempenho de 96,1% em relação à referência. Já a pasta com 12,5% de metacaulim e 2,5% de nanossílica (12,5MK2,5NS) teve desempenho 20% superior à referência e 50% superior ao da pasta com 15% de metacaulim (15MK). O autor cita que aos 28 dias, a diferença entre as pastas de 14MK1NS e 15MK foi de 10% e entre as pastas 12,5MK2,5NS e 15MK foi de 30%, indicando assim que existe um efeito sinérgico entre a nanossílica e o metacaulim, como proposto por Andrade *et al.* (2018).

Ao realizar um estudo com concreto de agregado leve estrutural, Mena *et al.* (2020) comentam que este concreto requer uma matriz cimentícia de alta resistência para neutralizar a baixa resistência dos agregados leves. Com isso, os autores combinaram MCS (sílica ativa, metacaulim e cinza volantes) e NS, realizando também empacotamentos otimizados de forma a obter simultaneamente alta resistência e baixa emissão de CO₂. Dentre as misturas ternárias, os autores verificaram que as misturas combinando metacaulim e nanossílica (T29-19, relação água/cimento 0,29) e metacaulim e sílica ativa (T30-17, relação água/cimento 0,30) promoveram os melhores resultados de resistência à compressão nas idades de 1,7 e 28 dias (Figura 8). Dentre as demais misturas com relação água/cimento baixa, a T29-19 (metacaulim e nanossílica) apresentou os

maiores resultados de resistência à compressão aos 1,7 e 28 dias (Figura 9), evidenciando uma boa interação entres estes dois componentes.

Figura 8- Resistência à compressão aos 1,7 e 28 dias de misturas otimizadas com relação água/cimento muito baixa (a/c 0,2 – 0,3). Em destaque a mistura utilizando metacaulim e nanossílica (Mena et al. 2020)

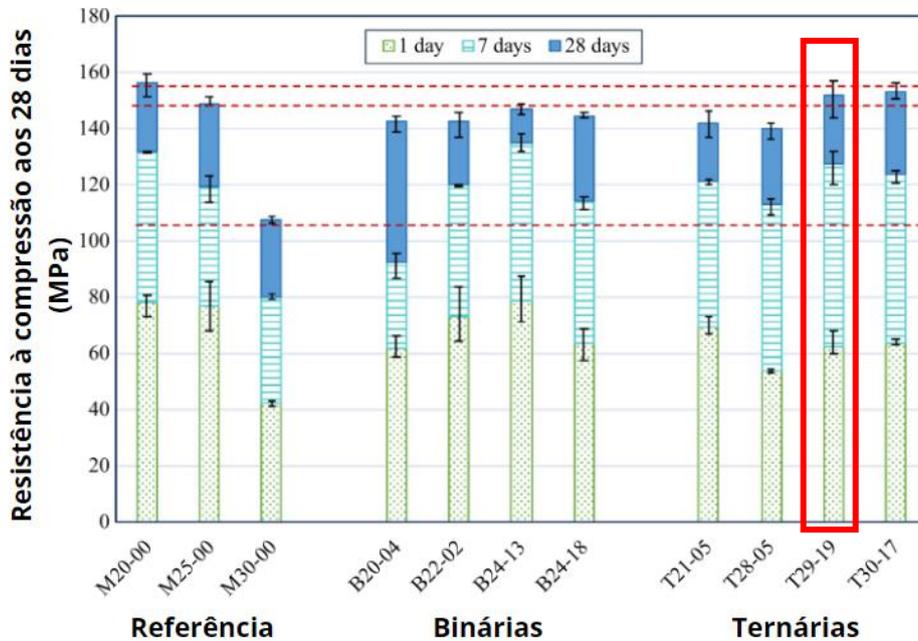
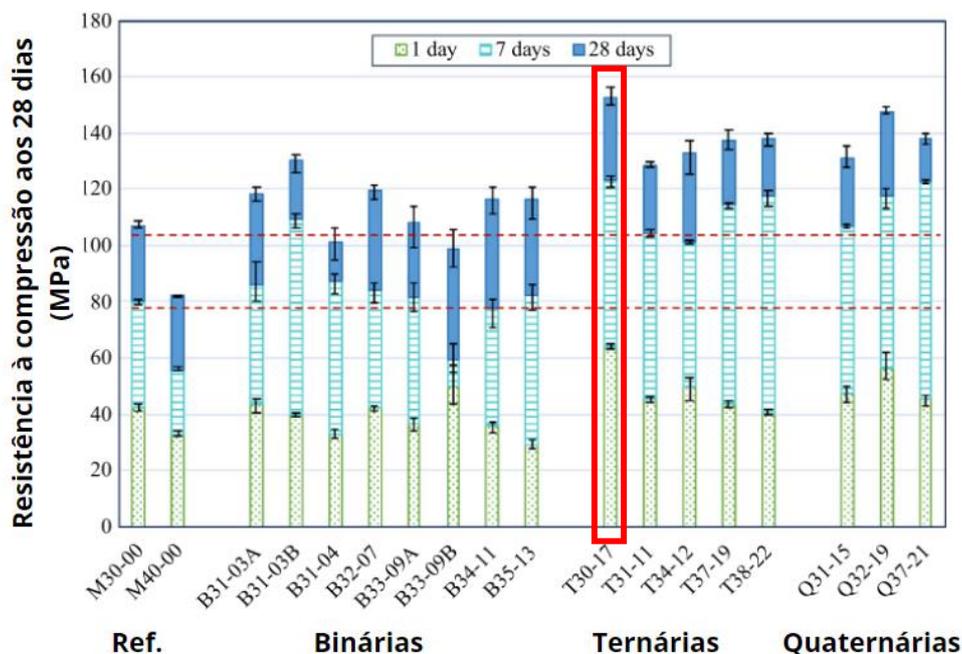


Figura 9- Resistência à compressão aos 1,7 e 28 dias de misturas otimizadas com relação água/cimento baixa (a/c 0,3 – 0,4). Em destaque mistura utilizando metacaulim e nanossílica (Mena et al. 2020)



Garcia *et al.* (2020) em seu estudo avaliaram a resistência mecânica e os benefícios na durabilidade de matrizes cimentícias utilizando nanomateriais nas idades iniciais. Ao utilizar metacaulim e três diferentes tipos de nanossílica, uma do tipo coloidal e as demais

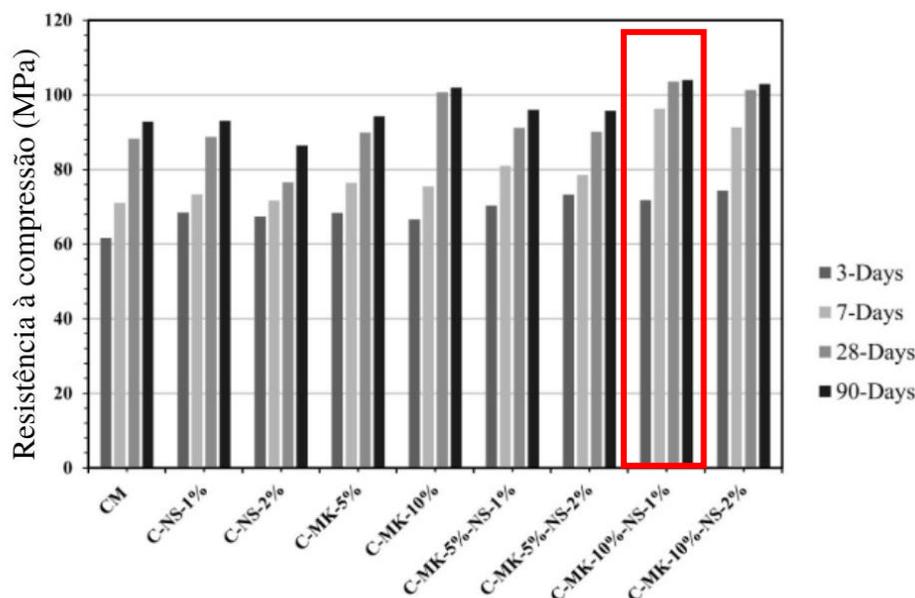
na forma de pó, os autores realizaram a caracterização das misturas quanto a resistência à compressão nas idades de 7 e 28 dias (Tabela 3). Os resultados mostraram que, com exceção da mistura COL (2% de nanossílica coloidal), cada mistura apresentou uma melhora na resistência mecânica, quando comparada à referência. Os autores destacam que embora a nanossílica NS A200 apresente maior superfície específica, a mistura a qual este material foi incorporado não apresentou melhor contribuição na resistência nas idades de 7 e 28 dias.

Tabela 3- Resistência mecânica das misturas. Misturas: com 10% de sílica ativa (HS), 2% de nanossílica coloidal (COL), 8% de metacaulim (MET), 2% de nanossílica em pó (OX50), metacaulim e nanossílica coloidal (METCOL), metacaulim e nanossílica em pó A200

AMOSTRAS	RC(MPa)	
	7d	28d
III/A (referência)	39	50
HS	35	56
COL	38	47
MET	51	63
A200	45	55
OX 50	48	62
METCOL	45	53
META	49	56
METOX	59	71
METAOX	43	56

Shafiq *et al.* (2019) discutem em seu trabalho os efeitos do metacaulim modificado (MK) com nanossílica (NS) como substituição parcial ao cimento, avaliando as propriedades mecânicas e as características de durabilidade do concreto. Os efeitos de diferentes combinações do teor NS e MK na resistência à compressão determinada aos 3, 7, 28 e 90 dias de idade são apresentados na figura 10. Uma combinação de 1% de nanossílica e 10% de metacaulim (C-MK-10%-NS-1%) mostrou a maior resistência à compressão em todas as idades, em comparação com todas as outras misturas de concreto. Essa combinação exibiu 103,60 MPa e 104,02 MPa de resistência à compressão aos 28 dias e 90 dias, respectivamente, 15,2% e 11,9% superior à mistura de controle relevante.

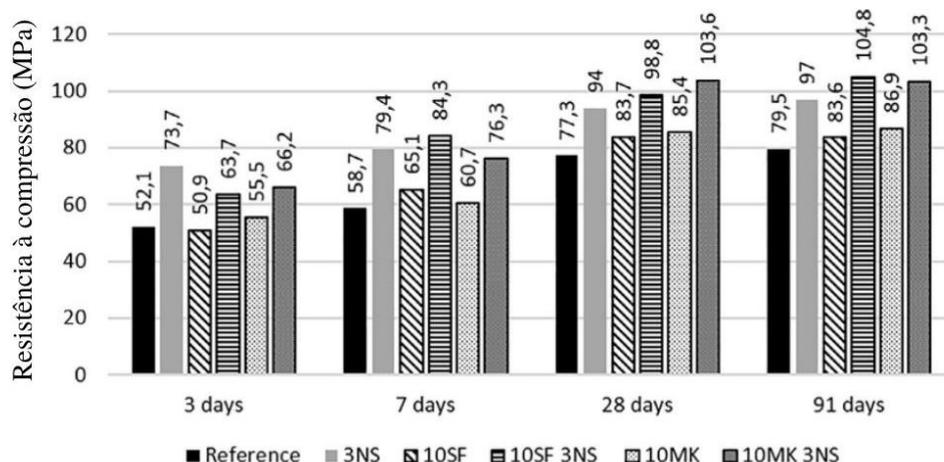
Figura 10- Efeito das várias combinações de metacaulim e nanossílica na resistência à compressão do concreto (Shafiq et al. 2019)



Detalhes das proporções das misturas

Andrade *et al.* (2019) realizaram uma caracterização do C-S-H em pastas de cimento ternárias incorporando NS com MCS altamente reativos (sílica ativa e metacaulim). Foram produzidas diferentes pastas de cimento incorporando 3% de NS e 10% de MCS. A partir das análises dos resultados, os autores destacam que em todas as idades as pastas produzidas com o nanossílica (3NS, 10SF-3NS e 10MK-3NS) apresentaram uma resistência à compressão aumentada em comparação com a pasta de referência, como mostrado na figura 11. As maiores resistências à compressão aos 7, 28 e 91 dias de idade foram atingidas pelas pastas 10SF-3NS (84,3 MPa), 10MK-3NS (103,8 MPa) e 10SF-3NS (104,8 MPa), respectivamente. Após 91 dias de hidratação, as pastas 10SF-3NS e 10MK-3NS apresentaram um ganho de cerca de 30% na resistência compressiva em relação à referência.

Figura 11- Resistência à compressão (MPa) das patas aos 3,7, 28 e 91 dias de hidratação (Andrade et al. 2019).



Rêgo *et al.* (2019) em seu estudo avaliam o efeito da substituição parcial de MCS reativos por nanossílica em pastas de cimento. Após a realização do ensaio de resistência à compressão nas idades de 2 e 28 dias, os autores analisaram estatisticamente os dados, por meio da análise de variância (ANOVA) e teste de Duncan, visando separar as variáveis aplicadas ao estudo em grupos homogêneos. De acordo com o teste de Duncan, as pastas aos 2 dias de hidratação foram agrupadas em três grupos de resistência à compressão, como mostrado na tabela 4. Já as pastas aos 28 dias de hidratação foram agrupadas em quatro grupos de resistência à compressão, sendo a pasta 9% de metacaulim (MK) – 1% de nanossílica (NS) com a maior resistência compressiva isolada no quarto grupo. Aos 28 dias, todas as pastas apresentaram maiores valores de resistência à compressão que a pasta de referência, principalmente as pastas feitas com 1% de nanossílica.

Tabela 4- Resistência à compressão (f_c), índice de desempenho, e valores dos grupos de resistência à compressão das pastas por comparação múltipla a partir do teste Duncan aos 2 e 28 dias de hidratação (REGÓ *et al.*, 2019).

IDADE	PASTAS	f_c (Mpa)	I.D	GRUPO I	GRUPO II	GRUPO III	GRUPO IV
2 dias	CPV	47,33	100	-	x	-	-
	10SF	44,25	93,5	x	-	-	-
	9SF 1NS	47,71	100,8	-	x	-	-
	10MK	47	99,3	-	x	-	-
	9MK 1NS	53,65	113,3	-	-	x	-
28 dias	CPV	65,61	100	x	-	-	-
	10SF	75,81	115	-	x	-	-
	9SF 1NS	79,5	121,1	-	-	x	-
	10MK	74,74	114	-	x	-	-
	9MK 1NS	86,39	131,7	-	-	-	x

2.4.3- Avaliação microestrutural

Alguns estudos têm como temática a avaliação microestrutural de misturas de cimento Portland combinadas com metacaulim e nanossílica, evidenciando as principais alterações decorrentes da ação conjunta desses dois MCS. Vários métodos são utilizados para caracterizar essa matriz cimentícia, como mostrado na tabela 5.

Tabela 5 - Artigos recentes que avaliam a microestrutura da combinação de MK e NS e ensaios utilizados nesses estudos.

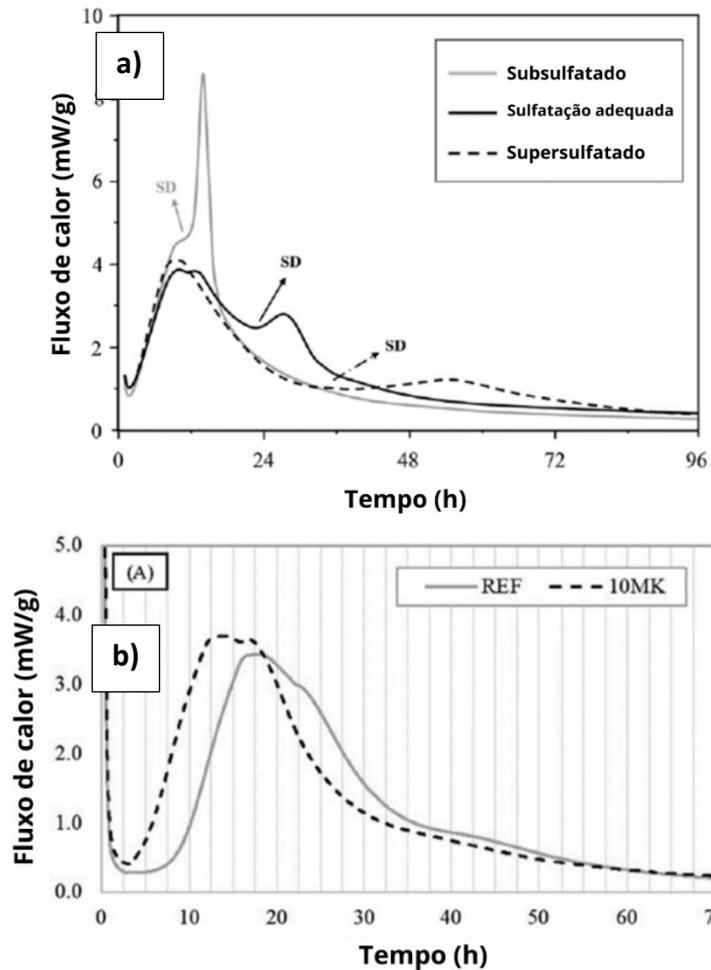
Autores	Calor. isotérmica	Calor. semi-adia.	DRX	DRX Sync	MET	MEV	EDS	PIM	TGA	FTIR	RMN
Stefanidou <i>et al.</i> (2017)			x			x			x		
Alonge <i>et al.</i> (2017)								x			
Jamsheer <i>et al.</i> (2018)				x		x	x			x	x
Andrade <i>et al.</i> (2018)			x					x	x	x	
Andrade <i>et al.</i> (2019)						x	x	x	x	x	x
Rêgo <i>et al.</i> (2019)		x	x					x	x	x	
Shafiq <i>et al.</i> (2019)						x		x			
Mena <i>et al.</i> (2020)	x				x	x			x		
Garcia <i>et al.</i> (2020)								x	x		
Sousa e Rêgo (2020)		x							x		
Andrade <i>et al.</i> (2020)								x	x	x	
Sousa e Rêgo (2020)		x							x		
Sousa e Rêgo (2021)					x		x		x	x	x

O acompanhamento do calor de hidratação de misturas cimentícias é fundamental, tendo em vista que ao incorporar MCS na matriz de cimento Portland as reações de hidratação e a liberação de calor que as caracterizam são alteradas, de forma a acelerar, retardar ou deslocar picos característicos nas curvas calorimétricas. Dessa a forma, a calorimetria por condução isotérmica é aplicada de forma a quantificar o calor de hidratação liberado, por

meio do fluxo de calor das pastas produzidas nos diferentes estágios de hidratação, estágio inicial (minutos), período de indução (de minutos a horas), período de aceleração (em horas) e período de desaceleração (em dias).

Um outro aspecto que pode ser avaliado nas curvas calorimétricas é a quantidade de gipsita, verificando o estado de supersulfatação e subsulfatação da mistura produzida, como visto por Neto *et al.* (2021) na figura 12a. Neto *et al.* (2021), verificaram que a utilização de 10% de metacaulim de forma binária favoreceu a ocorrência precoce do pico relacionado à exaustão de sulfatos e a retomada das reações de aluminatos, como mostrado na Figura 12b. Esse cenário pode indicar que a substituição do metacaulim afetou a otimização dos sulfatos, modificando a quantidade de metacaulim e sulfatos usados na mistura, o que pode acarretar prejuízo no desempenho mecânico, principalmente em idades iniciais.

Figura 12 – a) Fluxo de calor de misturas ternárias (cimento Portland, escória e calcário) representando a subsulfatação, sulfatação adequada e supersulfatação (Neto *et al.* 2021). b) Fluxo de calor para mistura de referência e mistura com 10% de nanossílica



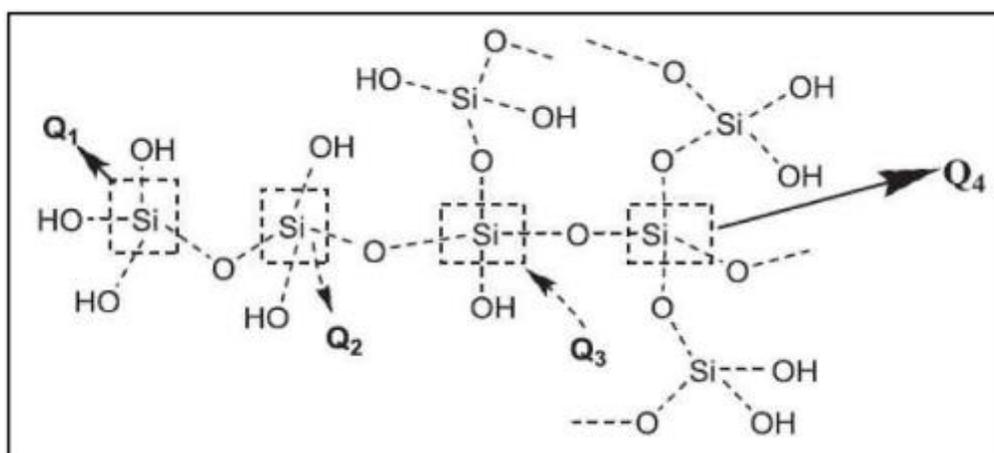
Outra caracterização encontrada em trabalhos na área é a análise térmica, utilizada por grande parte dos autores presentes na tabela 5, a qual permite quantificar as alterações de massa da amostra ensaiada com acréscimo gradual de temperatura. A técnica de termogravimetria (TG/DTG) é aplicada em estudos de MCS, principalmente, com o intuito de estabelecer uma avaliação do teor de hidróxido de cálcio (CH), tendo em vista que esse teor se altera a partir do seu consumo pela reação pozolânica promovidas pelos MCS.

Adicionalmente, é possível realizar avaliações qualitativas e semi-quantitativas da formação do hidróxido de cálcio (CH) dessas matrizes cimentícias. Para a primeira avaliação, é comumente utilizado o ensaio de difração por raios-X, onde a estrutura cristalina da amostra é caracterizada para verificar a presença e intensidade relacionados aos picos portlandita (CH). Outro ensaio utilizado para caracterizar esse hidrato, é a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A

espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho (4000cm^{-1} - 400cm^{-1}), podendo ser utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra de forma semi-quantitativa, a partir do método proposto por Andrade (2017). Neste caso, para a avaliação do CH é região de interesse é do comprimento de onda próximo a 3643cm^{-1} . O autor destaca que para realizar este procedimento, é necessário que tanto o brometo de potássio (KBr) como o material que se deseja analisar seja pesado com precisão para produção da pastilha de ensaio. Análises na estrutura do C-S-H poderão ainda ser realizadas no FTIR, por meio da avaliação das posições do tetraedro de SiO_4 , que se encontram no comprimento de onda próximo a 971cm^{-1} .

A ressonância magnética nuclear (RMN) no átomo de silício é uma importante técnica que visa caracterizar materiais cimentícios. A partir da deconvolução das curvas espectrais de RMN resultantes do ensaio, é possível obter-se dados quantitativos sobre a concentração relativa de silício na estrutura molecular do C-S-H. No que tange, o quantificação de tetraedros de SiO_4 em diferentes posições dentro do arranjo molecular, a posição Q_0 indica um tetraedro isolado, Q_1 é um tetraedro ligado a apenas um tetraedro (extremidade de cadeia), Q_2 é um tetraedro ligado a outros dois (meio de cadeia), enquanto Q_3 e Q_4 são ligados a três e quatro outros tetraedros, respectivamente. (SOUZA, 2019; MONASTERIO *et al.*, 2015; FRAGA, 2019), como mostrado na Figura 13.

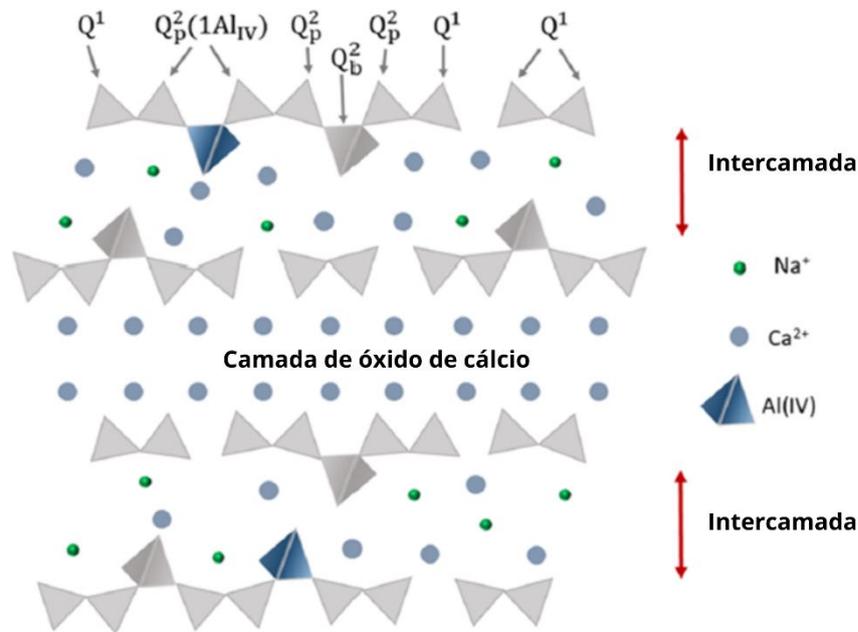
Figura 13- Conectividades de uma cadeia de silicatos na estrutura do C-S-H (Monasterio et al., 2015)



Ademais, as conectividades de Si supracitadas podem ainda ser ligadas ao elemento alumínio (Al). A conectividade Q_n que não possui ligação com o Al é representada por

Qn(0Al), no entanto, caso haja ligação, ela deve ser representada por Qn (1Al), como citado por Fraga (2019) e mostrado na figura 14 de Yang *et al.* (2021).

Figura 14 – Ilustração esquemática do C-A-S-H baseado no modelo de tobermorita e com enfoque nas localidades dos diferentes tipos de silício e tetraedros de alumínio (Yang *et al.*, 2021).



Dessa forma, Richardson (1999) propôs que se utilizasse uma fórmula para o C-A-S-H, na qual deve-se levar em consideração os diferentes tipos de grupos Q2, em relação à sua ligação com o alumínio, resultando na Equação 1. O grupo Q2 (0Al) trata-se de um tetraedro de silício ligado a outros dois tetraedros de silício, enquanto o Q2 (1Al) é um tetraedro de silício ligado a um de alumínio e a um de silício.

$$MCL = \frac{2}{\left(\frac{Q1}{Q1 + Q2(0Al) + \frac{3}{2}Q2(1Al)} \right)} \quad \text{Equação 1}$$

Richardson (2014) propôs uma adaptação ao cálculo de tamanho médio de cadeia já realizado por Richardson (1999), considerando também os grupos Q3 (1Al) e Q3 (0Al) (Equação 2). O primeiro se trata de um tetraedro de silício ligado a dois de silício e um de alumínio, enquanto o segundo se trata de um tetraedro de silício ligado a outros três tetraedros de silício. Nesse caso, com cadeias duplas, o MCL corresponde ao número médio de tetraedros ligados ao longo da cadeia, separados por dois espaços vazios (sem tetraedros).

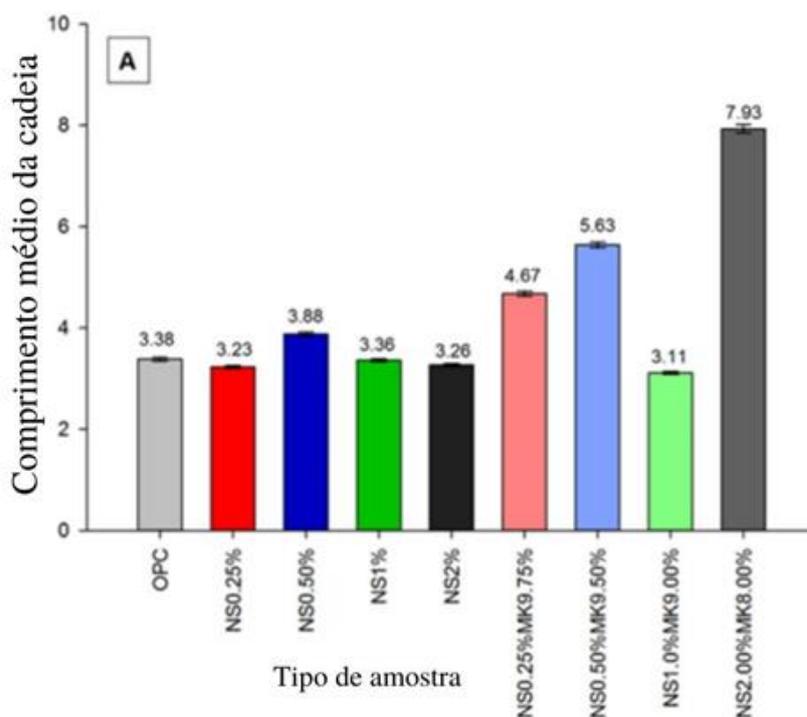
$$MCL = \frac{2}{\left(\frac{Q1}{Q1 + Q2(0Al) + \frac{3}{2}Q2(1Al) + Q3(0Al) + Q3(1Al)} \right)} \quad \text{Equação 2}$$

Adicionalmente, de forma compreender a estrutura do C-A-S-H, o autor supracitado propôs a Equação 3, na qual é calculado o índice f. Este índice é considerado um parâmetro que representa a fração de espaços de tetraedros ocupados por alumínio dentro da estrutura molecular do C-A-S-H, como visto na figura 14, ou seja, considera-se que quanto maior for este valor, mais alumínio presente na matriz foi incorporado à estrutura molecular do C-S-H.

$$f = \frac{\frac{1}{2}Q2(1Al)}{\frac{3}{2}Q1 + Q2(0Al) + \frac{3}{2}Q2(1Al) + Q3(0Al) + Q3(1Al)} \quad \text{Equação 3}$$

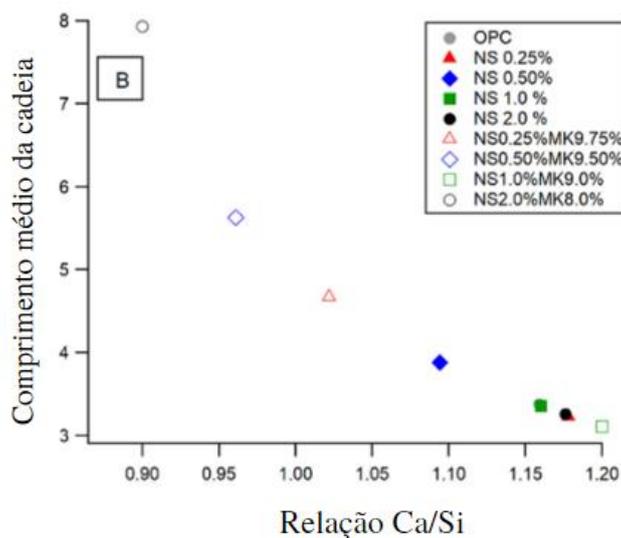
Levando em consideração as técnicas de análises microestruturais supracitadas, o trabalho de Jamsheer *et al.* (2018) investiga o efeito sinérgico da nanossílica (NS) (até 2% em massa) e metacaulim (MK) (até 9,75% em massa) na porosidade e microestrutura em pastas de cimento Portland após 28 dias de tempo de cura. Com adição de nanossílica, os autores observaram a formação de porosidade ultrafina da matriz cimentícia e que a inclusão de metacaulim junto com nanossílica facilitou a formação de uma estrutura cristalina à base de alumínio-silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H). Por meio do ensaio de ressonância magnética nuclear (RMN), a mistura com 2% de nanossílica e 8% de metacaulim (NS2%MK8%) apresentou o comprimento médio de cadeia (MCL) de C-A-S-H mais alto (7,8) em comparação com todas as amostras, como mostrado na figura 15. Sousa e Rêgo (2021), ao avaliarem o efeito da relação nanossílica/metacaulim no C-A-S-H formado em misturas ternárias e por meio da análise do parâmetro f, verificaram que para misturas com 12,5% de metacaulim e 2,5% de nanossílica, cerca de 1/5 dos locais de tetraedros de ligação são ocupados por tetraedro de alumínio.

Figura 15 – Comprimento médio da cadeia (MCL) para todas as amostras (Jamsheer et al. 2018)



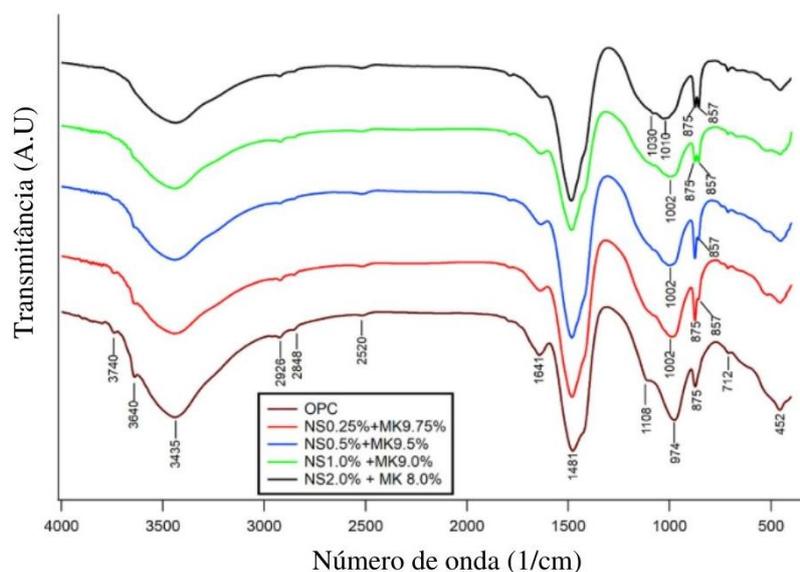
Os autores ao utilizarem a espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS) para quantificar os compostos químicos das amostras, evidenciaram que ocorreu uma diminuição da relação Ca/Si, quando incorporado metacaulim e nanossílica, exceto na mistura NS1% MK9%. Dessa forma, foi possível relacionar os resultados de MCL com a relação Ca/Si. A Figura 16 mostra um aumento no MCL e uma diminuição no Ca / Si com a adição de NS com MK (exceto NS1.0% MK9.0%), sugerindo que a fase C-S-H pode ser projetada variando o conteúdo de nanossílica e metacaulim.

Figura 16 – Comprimento médio da cadeia (MCL) versus relação Ca/Si obtida pela análise de RMN (Jamsheer et al. 2018)



Os resultados de espectrometria no infravermelho (FTIR) do estudo supracitado são apresentados na Figura 17. O pico de C-S-H foi determinado em 970 cm^{-1} para a mistura referência, indicando a presença do comportamento de alongamento assimétrico das bandas de ligações Si-O. Os autores verificaram que a adição de NS com MK resultou em uma mudança de pico de 974 cm^{-1} para 1002 cm^{-1} , sugerindo uma ampliação da banda Si-O. Essa diferença reflete o aumento na polimerização média do silicato devido à formação do gel de SiO_2 . Além disso, a mudança também sugere que a adição de metacaulim, que tinha maior teor de alumina (44% em massa), influenciou o gel de C-S-H no estágio inicial da hidratação, formando géis C-A-S-H associados a ligações Si-O-Al.

Figura 173 – Espectro das amostras produzidas com a combinação de cimento Portland, nanossílica e metacaulim (Jamsheer et al. 2018)

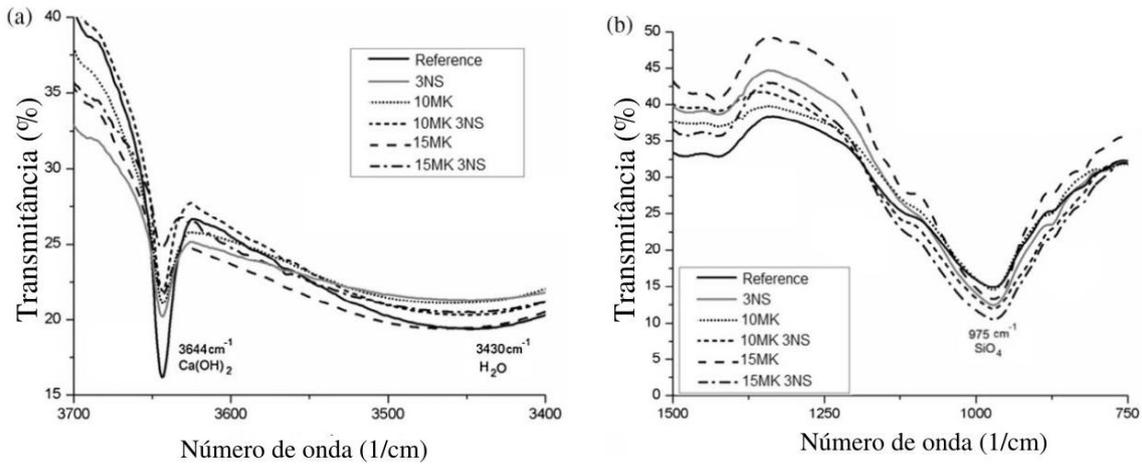


O estudo de Andrade *et al.* (2018) concentrou-se na caracterização das propriedades químicas e mecânicas de pastas ternárias de cimento com a adição de até 18% de metacaulim e nanossílica coloidal. Neste estudo, aferiu-se o teor de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) das misturas produzidas a partir do ensaio de termogravimetria onde pôde-se observar que na pasta com 3% de nanossílica, a intensidade dos picos de portlandita foi menor do que na pasta de referência aos 3 dias, representando a rápida reação pozolânica pelo consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ deste nanomaterial. Ademais, a adição de 3% de nanossílica com metacaulim, tanto com 10% quanto 15% de MK, produziu uma redução significativa nos valores de consumo de hidróxido de cálcio (I.CH) em todas as idades, em relação aos cimentos de referência e misturas binárias. Os autores explicam que esse comportamento está relacionado aos dois estágios da atividade pozolânica nessas pastas: a nanossílica que reage principalmente até 3 dias de hidratação devido à sua alta área superficial e a atividade pozolânica do metacaulim que predomina a partir de 7 dias.

A partir do ensaio de espectrometria no infravermelho referente ao estudo de Andrade *et al.* (2018), observou-se que o pico da pasta com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica (15MK 3NS) foi o menos intenso, região de 3645 cm^{-1} , demonstrando que esta pasta contém a menor quantidade de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em todas as amostras analisadas (Figura 18a). Já a maior intensidade de pico na região de 975 cm^{-1} foi observada nas pastas 10% de metacaulim com 3% de nanossílica (10MK 3NS) e 15% de

metacaulim com 3% de nanossílica (15MK 3NS), o que indica que essas amostras contêm maior quantidade de C-A-S-H (Figura 18b).

Figura 18 – Espectros de pastas com 3NS, 10MK, 10MK3NS, 15MK e 15MK3NS aos 91 dias de hidratação: (a) região entre 3700 e 3400 cm^{-1} (b) região entre 1350 e 750 cm^{-1} (Andrade et al. 2018)



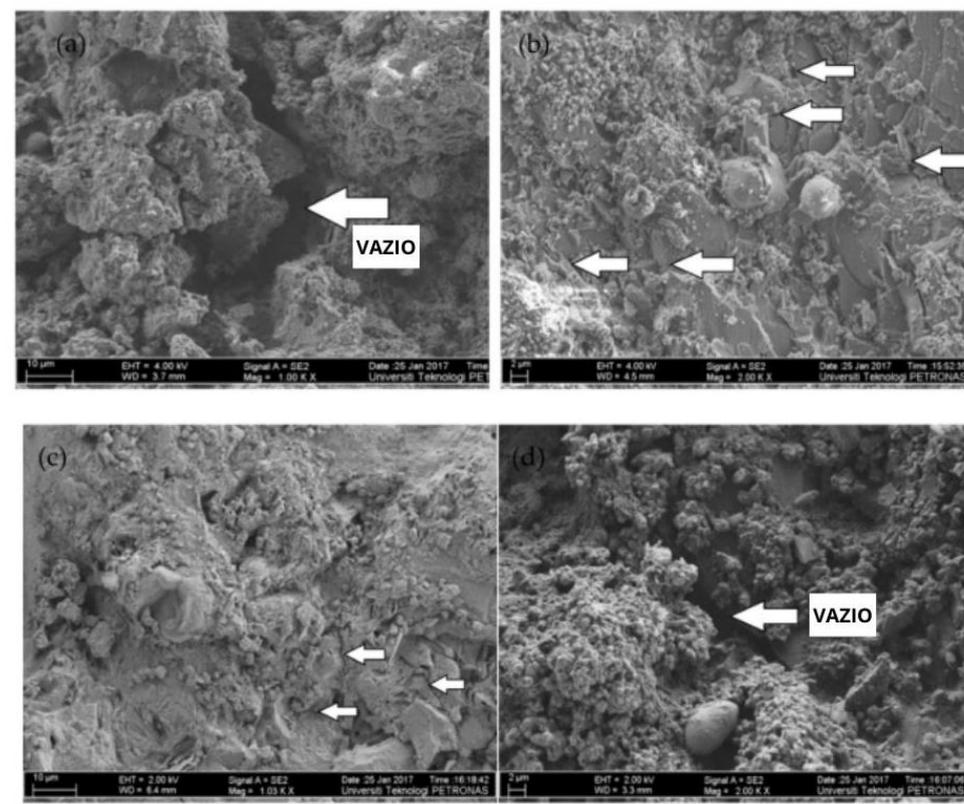
Garcia *et al.* (2020) realizaram o ensaio termogravimetria (TG/DTG), para analisar as três contribuições endotérmicas típicas que ocorrem nas pastas de cimento quando submetidas a um aumento progressivo da temperatura. O primeiro é atribuído à desidratação dos géis de C-S-H (Dhd), entre 105 e 140°C, o segundo é correspondente a desidroxilação do hidróxido de cálcio (DHx), em torno de 410°C, e último correspondente à perda de CO_2 gerado pela descarboxilação de amostras (DC), entre 700 e 1100°C. Adicionalmente, a perda de água ($\text{W\%}(\text{CH tot eq})$) devido à perda de massa da portlandita total equivalente foi calculada. A tabela 4 condensa todos esses parâmetros das misturas, incluindo a relação desidratação de C-S-H/perda de água da portlandita ($\text{DHd}/\text{W}(\text{CHtot eq})$), utilizada principalmente para estimar a evolução da reação pozolânica para as misturas estudadas. Os autores citam também que a combinação de nanossílica e metacaulim resulta em uma maior proporção de $\text{DHd}/\text{W}(\text{CHtot.eq})$ aos 7 dias (em destaque na tabela 6), sugerindo um aumento na reação pozolânica devido a inclusão de nanossílica na matriz. A reação pozolânica entre estes MCS resulta em uma quantidade maior de gel de C-S-H secundário e uma redução na quantidade de hidróxido de cálcio e, portanto, um aumento na razão DHd/CH .

Tabela 6 – Parâmetros de hidratação e atividade pozolânica das amostras. Misturas: com 10% de sílica ativa (HS), 2% de nanossílica coloidal (COL), 8% de metacaulim (MET), 2% de nanossílica em pó (OX50), metacaulim e nanossílica coloidal (METCOL), metacaulim

AMOSTRAS	DHd (%)	DHx(%)	0,41 DC(%)	W (CH tot eq)(%)	DHd/W(CHtot eq)
IIIA 42,5 4d	7,2	2,1	3,2	5,3	1,36
IIIA 42,5 7d	7,9	2	2,9	4,9	1,61
IIIA 42,5 28d	9,7	2,4	3,6	6	1,62
MET 4d	8,7	1,9	3,2	5,1	1,71
MET 7d	9,2	1,9	3	4,9	1,88
MET 28d	10,1	1,7	3,5	5,2	1,94
META 4d	9,1	1,7	2,9	4,6	1,98
META 7d	9,8	1,7	3	4,7	2,09
META 28d	10	1,4	3,6	5	2
METAOX 4d	10,7	1,5	2,7	4,2	2,55
METAOX 7d	11	1,5	2,5	4	2,75
METAOX 28d	10,7	1,6	2,9	4,5	2,38

Shafiq *et al.* (2019) discutem em seu trabalho os efeitos do metacaulim modificado (MK) com nanossílica (NS) como substituição parcial ao cimento, avaliando as propriedades mecânicas e as características de durabilidade do concreto. A figura 19a mostra as imagens da mistura de referência, na qual indicam os vazios presentes na zona de transição interfacial, com uma largura maior que 6,84 micrômetros. Com 10% de metacaulim pode-se observar que a microestrutura é bastante refinada, como mostrado na figura 19b. As setas marcadas no espaço estreito estão representando a zona de transição mais refinada, devido ao tamanho da partícula fina de metacaulim, que consegue preencher o vazio. A figura 19c mostra uma mistura contendo 10% de metacaulim e 1% de nanossílica, no qual os efeitos são encontrados semelhantes a figura b. Os autores destacam que o espaço marcado como vazio mostra-se maior do que o observado da Figura 19a e 19b.

Figura 19 – Micrografias das diferentes misturas de concreto (a) mistura de referência, (b) mistura com 10% de metacaulim (setas apontam para a lacuna), (c) misturas com 10% de metacaulim e 1% de nanossílica (setas apontam na direção das lacunas), (d) mistura com 10% de metacaulim e 2 % de nanossílica (setas apontam as lacunas) (Shafiq et al. 2019).

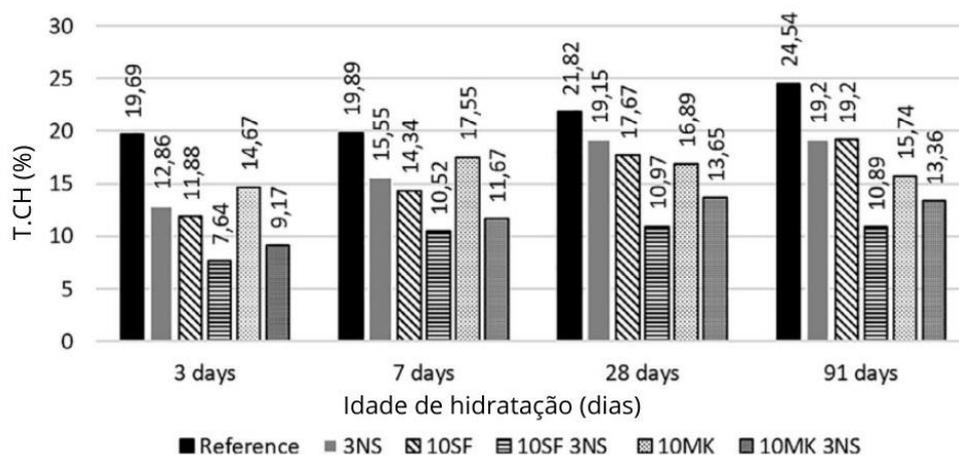


Andrade *et al.*, (2019) realizaram uma caracterização do C-S-H em pastas de cimento ternárias incorporando nanossílica com materiais cimentícios suplementares altamente reativos (sílica ativa e metacaulim). Ao realizar a análise com MEV/EDS das pastas produzidas, a menor relação Ca/Si (1.6) foi encontrada nas pastas de 10% de sílica ativa com 3% de nanossílica e na mistura de 10% metacaulim com 3% de nanossílica. A partir do ensaio de ressonância magnética nuclear (RMN), a pasta com 10% de sílica ativa apresentou aumento no comprimento médio da cadeia (MCL) de C-S-H (9,33). Os autores destacam que o aumento do MCL do C-S-H é potencializado na pasta com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica, atingindo o valor mais alto de 11,12, provavelmente devido a um efeito sinérgico desses dois materiais.

Os autores ainda realizaram uma análise do teor total de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) das pastas, obtidas a partir das curvas termogravimétricas. Os valores do teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ das pastas produzidas nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias são apresentadas na figura 20. Neste estudo, as pastas com 10% de sílica ativa – 3% de nanossílica (10SF-3NS) e 10% de metacaulim – 3% de nanossílica (10MK-3NS) mostraram dois estágios de atividade

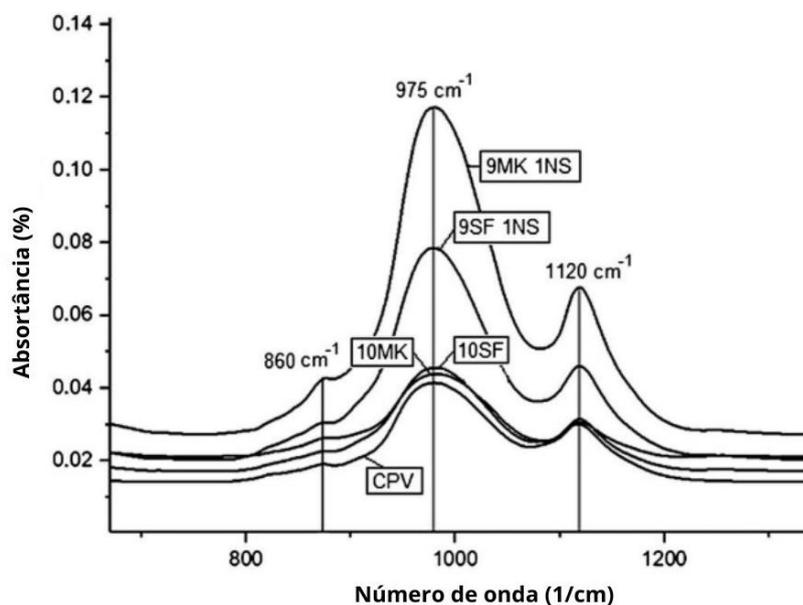
pozolânica. Enquanto a nanossílica reagiu principalmente até 3 dias de hidratação, devido à área superficial aprimorada, a atividade pozolânica da sílica ativa (SF) e do metacaulim (MK) predomina a partir de 7 dias. Além disso, os MCS, como o SF ou MK, apresentaram atividade pozolânica mais lenta, revelando sua atividade máxima de 7 a 28 dias de hidratação.

Figura 20– Teor de portlandita nas pastas produzidas aos 3,7,28 e 91 dias (Andrade et al. 2019)



Rêgo *et al.* (2019) em seu estudo avaliaram o efeito da substituição parcial de MCS altamente reativos por nanossílica (NS) em pastas de cimento. A partir dos resultados do ensaio de espectrometria no infravermelho (FTIR) (figura 21), os autores verificaram que a inserção de 1% de nanossílica promoveu um aumento no pico 975 cm^{-1} , característico de C-S-H. Os autores destacam que ocorreu uma melhor sinergia nas pastas de metacaulim com nanossílica, devido ao uso da nanossílica promover a incorporação de alumínio na estrutura de C-S-H. No caso da pasta 9% de metacaulim – 1% de nanossílica (9MK 1NS), além de aumentar a hidratação do cimento, o metacaulim contribuiu com mais fases de aluminato para o sistema, gerando picos mais altos nas fases de aluminato hidratado. Ademais, a partir do ensaio de RMN, os resultados deste estudo indicaram um aumento no comprimento da cadeia de C–S–H nas pastas com 9% de sílica ativa com 1% de nanossílica (9SF1NS) e com 9% de metacaulim com 1% de nanossílica (9MK1NS), devido à reação pozolânica da NS e aumento do grau de hidratação do cimento Portland.

Figura 21 – Espectros de infravermelho das pastas: mistura de referência, 10% de sílica ativa, 10% de metacaulim, 9% de sílica 1% nanossílica e 9% de metacaulim e 1% de nanossílica aos 28 dias (Rêgo et al. 2019).



Os autores também realizaram uma avaliação do consumo de CH a partir do ensaio de difração de raios-X. Rêgo *et al.* (2019) verificaram que não houveram mudanças significativas nos picos de Ca(OH)_2 nas pastas com metacaulim e nanossílica aos 2 dias de hidratação. No entanto, aos 28 dias, houve uma redução na intensidade dos picos de CH, evidenciando o efeito da reação pozolânica nessas pastas. Foi observado impurezas das matrizes cimentícias relacionadas aos picos de calcita e quartzo (presentes no cimento), como no estudo de Stefanidou *et al.* (2017), e bem como a presença de caulinita nas pastas contendo metacaulim, impureza que se relaciona a ineficiência da queima da argila. Já Andrade *et al.* (2018) verificaram que ocorreu uma diminuição dos picos de CH, principalmente, nas misturas ternárias que utilizaram nanossílica na composição até os 3 dias de hidratação.

2.5 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este tópico tem o objetivo de sintetizar as principais discussões acerca da temática de misturas ternárias com metacaulim e nanossílica, dentro da revisão bibliográfica citada apresentada.

O material metacaulim como material cimentício suplementar (MCS) possui cerca grande quantidade de alumínio (Al_2O_3) em sua composição, possuindo elevada reatividade. Durante o período de hidratação do cimento e paralelamente à formação dos hidratos na matriz cimentícia, a reação do metacaulim com o hidróxido de cálcio (CH) a partir da

reação pozolânica, origina não somente géis de C-S-H adicionais, mas também a formação de hidratos de aluminossilicato (C-A-S-H), cenário que origina modificações da estrutura porosa para, conseqüentemente, melhora da resistência mecânica do compósito cimentício. Ademais, ao incorporar nanomateriais, como a nanossílica, à essa matriz cimentícia com metacaulim, é possível verificar um efeito combinado entre as características destes MCS. É sabido que a nanossílica melhora as propriedades do concreto por meio de três efeitos: filler, nucleação e pozolânico, como citado por García-Taengua *et al.* (2015), no entanto, ao incorporar esse nanomaterial com o metacaulim, ocorre uma facilitação da entrada de alumínio da cadeia de C-A-S-H, causada pela diminuição da relação Ca/Si dos hidratos de silício (C-S-H), destacando o efeito sinérgico desses dois materiais, como visto por Jamsheer *et al.* (2018) e Andrade *et al.* (2018).

Ao estudar os efeitos do metacaulim e nanossílica em conjunto, é necessário aferir o desempenho das misturas produzidas no estado fresco, tendo em vista que esses MCS possuem tamanho de partículas reduzidos, e sua combinação poderá afetar o consumo de aditivo superplastificante para um mesmo valor de espalhamento de pasta. Nos estudos de Andrade (2017), Sousa (2019), Andrade *et al.* (2018), verificou-se que, de forma geral, as misturas ternárias demandaram mais aditivo superplastificante, que as demais misturas, seja as binárias com outros MCS ou as de referência.

Sousa (2019), ao realizar o ensaio de resistências à compressão nas misturas produzidas, verificou-se que nas idades de 1 e 3 dias, as misturas binárias com 2,5% de nanossílica apresentaram os maiores valores de resistência, quando comparados com as demais pastas produzidas. Garcia *et al.* (2020), verificou que com 7 dias de idade, a mistura ternária produzida com 8% de metacaulim e 2% de nanossílica coloidal apresentou maior resistência que a mistura de referência e menor em relação à mistura binária com 2% de nanossílica. Andrade *et al.* (2019) observou que não houve equiparação de resistência à compressão da mistura ternária com metacaulim e nanossílica quando comparada com a mistura binária com 3% de nanossílica nas idades de 3 e 7 dias e, aos 28 dias, as resistências das misturas ternárias superaram as demais misturas produzidas.

Neto *et al.* (2021), ao abordarem a avaliação do comportamento das curvas calorimétricas para misturas binárias com 10% de metacaulim, verificaram o favorecimento a ocorrência recente do pico de exatidão de sulfatos, indicando um cenário de subsulfatação da mistura, o que pode prejudicar o desempenho mecânico, principalmente nas idades iniciais.

No estudo de Andrade *et al.* (2019), ao avaliarem o consumo de CH a partir do ensaio de TG/DTG, verificou-se que a mistura com 10% de metacaulim e 3% de nanossílica (10MK3NS) apresentou menor teor de CH com 3 e 7 dias, quando comparadas com a mistura de referência e a binária de NS e MK. Ao realizar o ensaio FTIR de forma semiquantitativa, Andrade *et al.* (2018) verificaram que, para a pasta com 15% de metacaulim e 3% de nanossílica (15MK2NS), a intensidade do pico na região 3645cm^{-1} , referente ao CH, foi a menor quando comparada com as demais misturas produzidas. Os autores ainda citam que na região 974cm^{-1} , referente ao C-S-H/C-A-S-H, o pico foi apresentado maior intensidade na mistura 15MK3NS, indicando maior quantidade desses hidratos na matriz.

Singh *et al.* (2013) citam que a utilização de nanossílica promove maior densificação na estrutura porosa das matrizes cimentícias, devido os efeitos desse material já supracitados. Além disso, Vasconcellos *et al.* (2020) comentam que a nanossílica favorece o aumento do comprimento médio da cadeia (MCL) do C-S-H, o que segundo Hou *et al.* (2013) e Monasterio *et al.* (2015), confere uma estrutura de ligação mais estável. Jamsheer *et al.* (2018), ao realizar o estudo do efeito sinérgico entre o MK e NS, verificou que, a partir do ensaio de RMN, o MCL de C-A-S-H mais alto foi encontrado nas misturas com 2% de nanossílica e 8% de metacaulim, em comparação com as demais pastas produzidas aos 28 dias, assim como encontrado por Andrade *et al.* (2019). Ao verificar a quantidade de alumínio incorporado na estrutura do C-A-S-H, Sousa e Rêgo (2021) verificaram que a mistura ternária com 12,5% de metacaulim e 2,5% de nanossílica, apresentou cerca de 1/5 dos locais de tetraedros de ligação são ocupados por tetraedro de alumínio.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1- MATERIAIS

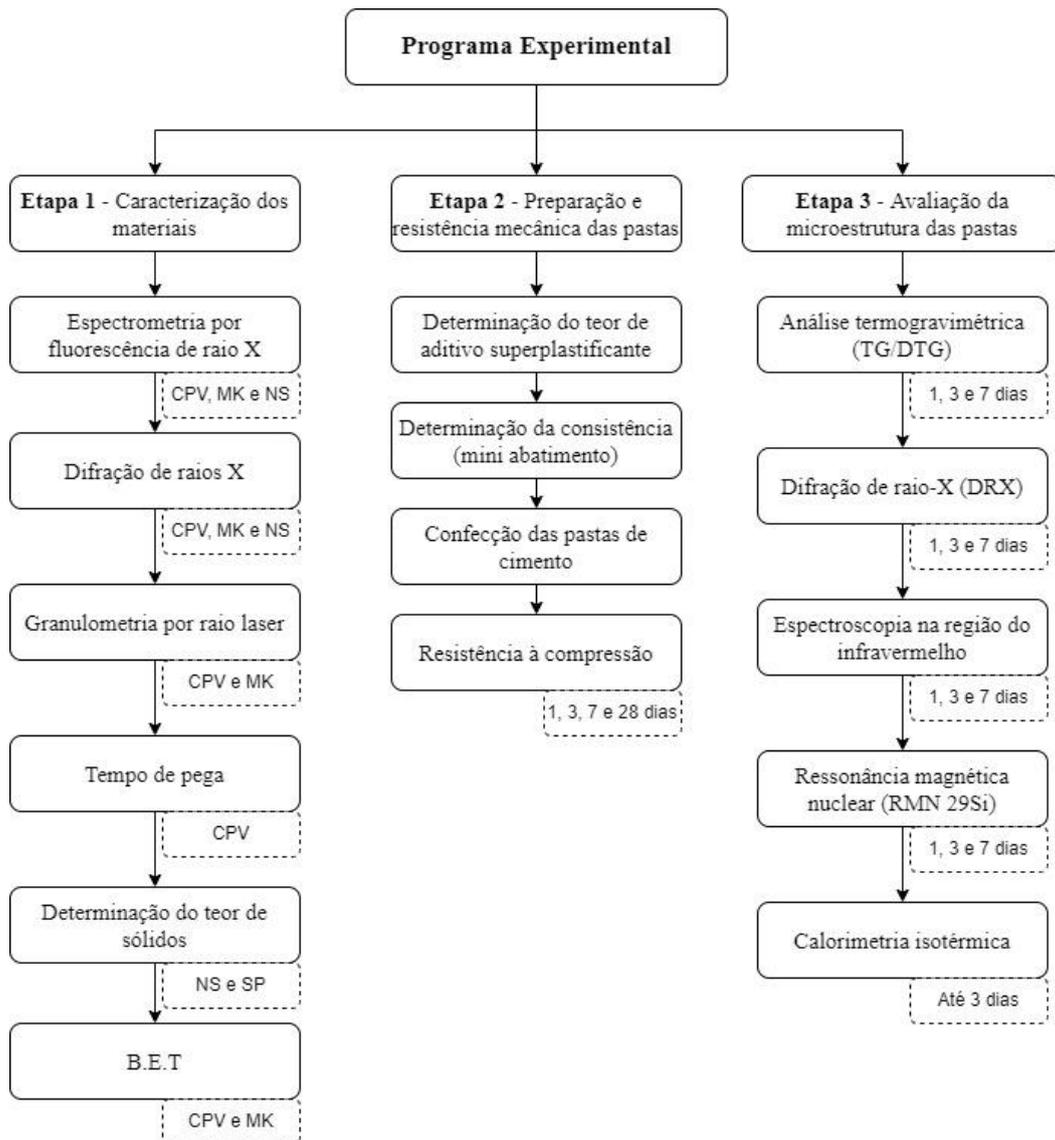
Para a realização do programa experimental desta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais:

- Cimento Portland tipo V (CPV) (NBR 16697:2018), utilizado principalmente por se tratar de cimento com baixo teor de materiais cimentícios suplementares (MCS) em sua composição, o que possibilita verificar com maior precisão o efeito sinérgico do metacaulim e nanossílica;
- Nanossílica coloidal (NS): nanossílica em suspensão com 30% de concentração de nano partículas de SiO₂, produzido pela AkzoNobel;
- Metacaulim HP Ultra (MC), produzido pela Metacaulim do Brasil;
- Aditivo Superplastificante (SP) Glenium 51, produzido pela Basf (DF);
- Água, obtida pela rede de abastecimento de água local.

3.2- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste item são apresentadas as metodologias utilizadas com intuito de avaliar as alterações químicas de pastas ternárias de cimento Portland contendo metacaulim e nanossílica nas idades iniciais de 1,3 e 7 dias. As três fases do programa experimental consistiram em: (1) caracterização dos materiais, (2) preparação e resistência mecânica das pastas, e (3) avaliação da microestrutura da pasta. O programa experimental é resumido no organograma mostrado na Figura 22.

Figura 22 – Programa experimental resumido



3.2.1- Etapa 1 – Caracterização dos materiais

Esta etapa teve como objetivo caracterizar os materiais utilizados na pesquisa, de modo a obter as características específicas dos mesmos para que futuras análises e comparações possam ser realizadas. Os seguintes ensaios foram realizados:

- Espectrometria por fluorescência de raio X (CPV, MK e NS)
- Difração de raios-x (CPV, MK e NS)
- Granulometria por raio laser (CPV e MK)
- Tempo de pega (CPV)
- Determinação do teor de sólidos (NS e SP)
- Superfície específica BET (CPV e MK)

3.2.1.1- Espectrometria por fluorescência de raios-X

O ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizado com o objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos presentes no cimento Portland tipo V, metacaulim e nanossílica. Aliado a isto, foi realizada a determinação da perda a fogo desses materiais como complemento às análises de composição química. O ensaio de FRX e perda ao fogo foi realizado no Centro Regional de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (Crti). As medidas de fluorescência de raios-X (FRX) foram realizadas em um espectrômetro WDS Bruker S8 Tiger, equipado com tubo de Rh. Para análise dos óxidos maiores, a calibração foi realizada com o pacote GeoQuant M da Bruker, composto por padrões de rochas e minerais naturais. Os valores obtidos para os óxidos maiores estão representados em porcentagem (%) de massa.

3.2.1.2- Difração de raios-X

O ensaio de difração de raios-x foi realizado com intuito de caracterizar a composição cristalina do cimento Portland V, metacaulim e nanossílica, verificando assim o grau de amorfismo desses materiais. O ensaio foi realizado no Centro Regional de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (Crti). 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 monocromador Johansson para $K\alpha_1$, operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano 2θ - 2θ , detector unidimensional Lynxeye, intervalo de 2θ de 3° a 100° , com passo de $0,01^\circ$, com as amostras mantidas em rotação 15rpm durante a medida.

3.2.1.3- Granulometria por raio laser

A granulometria a laser foi realizada para avaliar a distribuição granulométrica das partículas de cimento Portland tipo V e metacaulim. Tendo em vista que para realizar análises comparativas, estes materiais precisarão estar na mesma ordem de grandeza. Este ensaio foi realizado no laboratório MicroService Micronização e Processos, a partir do granulômetro CILAS 1064. Este equipamento integra 2 fontes de laser sequenciadas posicionado em 0° e 45° , para produzir um padrão de difração analisado em um Detector de silício de 64 canais. Através do software, a curva de distribuição é representada por 100 classes na faixa de 0,04 a 500 μm .

3.2.1.4- Tempo de pega

O ensaio de determinação do tempo de pega do cimento Portland tipo V foi realizado conforme a ABNT NBR 16607 (2017). O ensaio de tempo de pega foi realizado no

laboratório de solos e materiais de construção, no Centro Universitário de Brasília (UniCEUB).

3.2.1.5- Determinação do teor de sólidos

O ensaio para determinar o teor de sólidos da nanossílica e aditivo superplastificante foi realizado conforme a ABNT NBR 10908 (2008), visando a compensação da água utilizada nas misturas, visando estabelecer comparações coerentes entre as misturas produzidas. A determinação de teor de sólidos foi realizada no Laboratório de Ensaio em Materiais (LEM/UnB).

3.2.1.6 - Superfície específica BET

O ensaio de granulometria BET foi realizado para avaliar a superfície específica do cimento e do metacaulim, tendo em vista que este parâmetro está associado diretamente à reatividade desses materiais em meio cimentício. O ensaio foi realizado no complexo LABELO (Laboratórios especializados em eletrônicos) da PUCRS, por meio do equipamento Micromeritics – ASAP 2420.

3.2.2- Etapa 2 – Preparação e resistência mecânica das pastas de cimento

Esta etapa tem por objetivo preparar as pastas para avaliação no estado fresco para posteriormente realizar o ensaio de resistência à compressão nas idades de 1,3, 7 e 28 dias. Com intuito de atingir os objetivos propostos por este estudo, quatro misturas de pastas de cimento Portland foram produzidas, sendo uma referência, duas misturas binárias e uma mistura ternária, com substituições em massa. As misturas produzidas são descritas a seguir:

- **REF** - 100% Cimento CPV
- **2NS** - 98% Cimento CPV + 2% nanossílica
- **15MK** - 85% Cimento CPV + 15% de metacaulim
- **13MK 2NS** - 85% de Cimento CPV + 13% de metacaulim +2% de nanossílica

Nesta etapa, as pastas foram avaliadas mediante os seguintes parâmetros:

- Determinação do teor de aditivo superplastificante, fixando o abatimento para todas elas de 94 ± 10 mm
- Resistência à compressão nas idades de 1,3, 7 e 28 dias

Toda a preparação das amostras e paralisação da hidratação das pastas foi realizada no laboratório de solos e materiais de construção do Centro Universitário de Brasília

(UniCEUB). O procedimento de preparação das amostras foi realizado em sala climatizada ($23\pm 1^{\circ}\text{C}$). A partir da determinação prévia de aditivo por tentativa, a sequência de mistura seguiu a seguinte ordem: primeiramente, foi colocado na cuba água/superplastificante/nanossílica coloidal, em seguida, foi adicionado à mistura cimento e adição e, por fim, a pasta foi misturada durante 1 minuto na velocidade lenta, afim de homogeneizar os materiais. Posteriormente, foi realizada a mistura na velocidade rápida do equipamento durante um minuto e meio, como verificado na Figura 23a. Para avaliação desses parâmetros e dos ensaios da etapa 3, foram moldados 48 corpos-de-prova (CP) cilíndricos com dimensões de 5x10 cm, sendo 4 CP's por idade e por mistura, fixando-se a relação água/cimento em 0,40. Realizou-se ainda a análise de variância (ANOVA) nos resultados de resistência mecânica, bem como o teste de Duncan, para verificar os grupos resultantes. Os quantitativos dos materiais utilizados são mostrados na Tabela 7.

Figura 23– Procedimento de preparação das pastas de cimento (a) Mistura dos materiais em argamassadeira (b) Ruptura de corpos de prova para futuras análises de resistência e coleta de amostras para paralisação da hidratação.

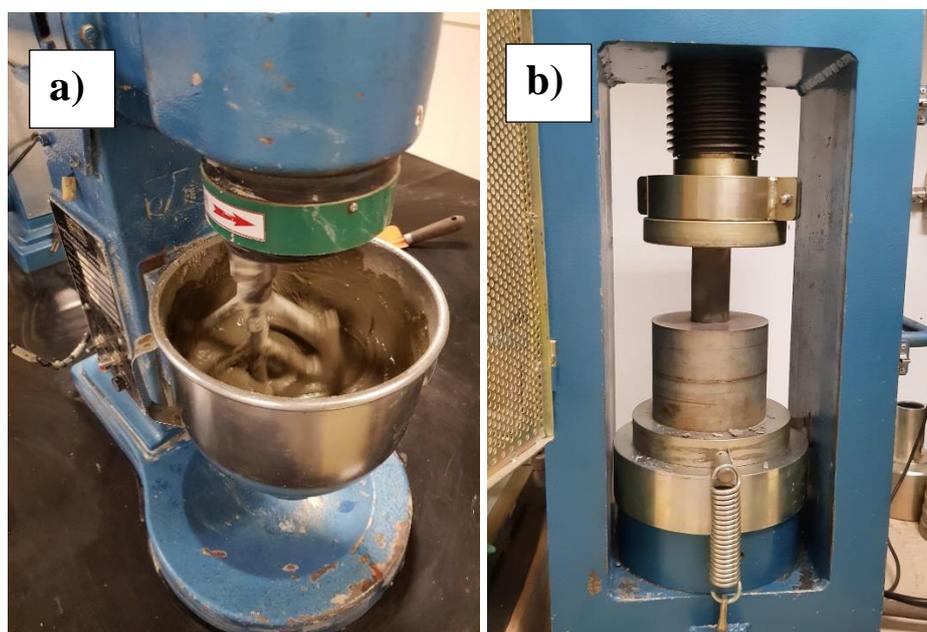
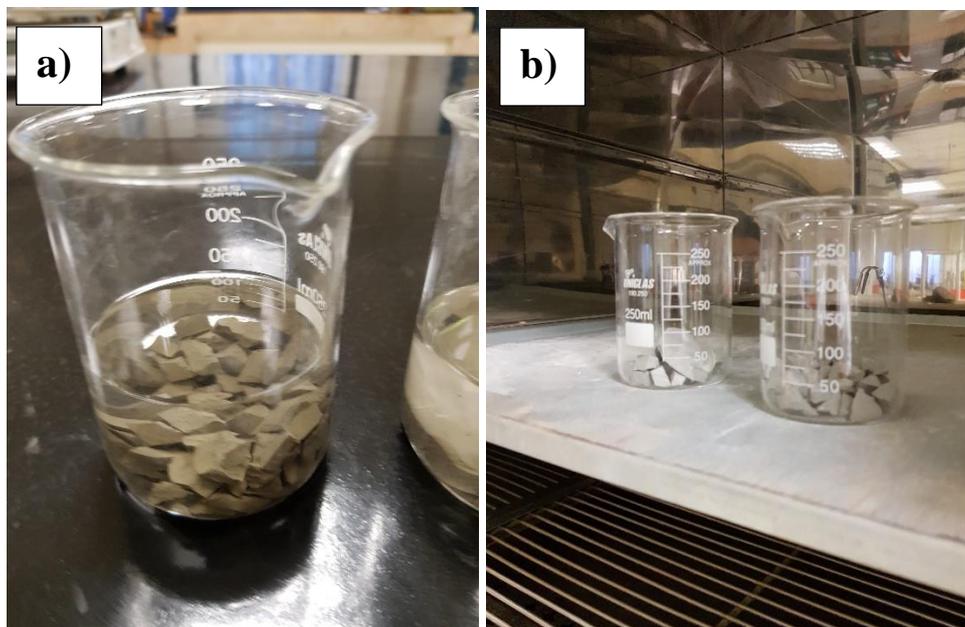


Tabela 7 – Quantitativo de materiais para a moldagem de 8 CPs de pastas

Mistura	CP-V (g)	MK(g)	NS coloidal (suspensão aquosa 30% de NS) (g)	Aditivo Superplastificante (g)	Água(g)
REF	2400	-	-	5,04	956,53
2NS	2352	-	160 (48)	25,20	830,66
15MK	2040	360	-	13,68	950,59
13MK2NS	2040	312	160 (48)	33,36	825,05

Após o rompimento dos corpos de prova (Figura 23b), foi realizado o procedimento de paralisação da hidratação dos fragmentos das amostras para futura análise microestrutural nas idades de 1,3 e 7 dias. A paralisação ocorreu a partir de uma adaptação do proposto por Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016), onde as amostras foram imersas em isopropanol durante 24 horas (Figura 24a) para posterior secagem em estufa à $40\pm 1^\circ\text{C}$ por 24 horas (Figura 24b). As amostras foram armazenadas em recipientes com sílica gel e cal sodada até o dia da realização dos ensaios microestruturais, com o intuito de evitar presença de umidade e o dióxido de carbono (CO_2).

Figura 24 – Procedimento de paralisação das amostras (a) Amostras imersas em isopropanol (b) Amostras secas após período em estufa



3.2.3- Etapa 3 – Avaliação da microestrutura das pastas de cimento

Esta etapa tem por objetivo avaliar a microestrutura das pastas produzidas. As variáveis analisadas nesta etapa serão: teor de hidróxido de cálcio, estrutura cristalina, comprimento médio da cadeia do C-S-H /C-A-S-H e evolução do calor de hidratação.

Os seguintes ensaios serão realizados nas idades especificadas:

- Calorimetria isotérmica até 72h;
- Análise termogravimétrica (TG/DTG) nas idades em 1,3 e 7 dias;
- Difração de raios-X (DRX) em 1,3 e 7 dias
- Espectroscopia na região do infravermelho em 1,3 e 7 dias;
- Ressonância magnética nuclear (RMN Si^{29}) em 1,3 e 7 dias;

3.2.3.1 Ensaio realizados

3.2.3.1.1- Calorimetria

O ensaio de calorimetria isotérmica foi realizado no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), com um calorímetro Thermometric da TAM air (TA Instruments) de oito canais, com sistema informatizado de aquisição de dados, frequência média de leitura a cada 30 segundos e temperatura controlada de 23°C, durante 72h (Figura 25). A execução do ensaio foi realizada a partir dos seguintes procedimentos:

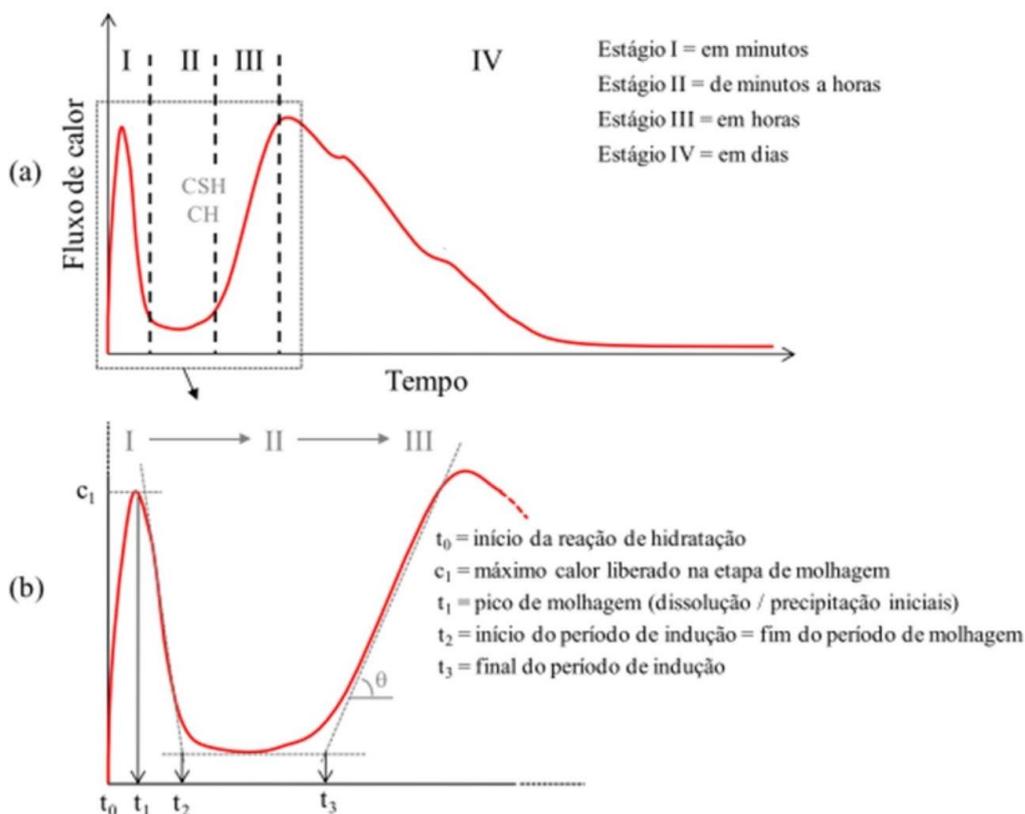
- i) Uma quantidade de 30g de cada mistura foi previamente pesada, a partir de uma proporção já pré-determinada;
- ii) Uma parte da pasta preparada, cerca de 15g, foi repassada para as ampolas de vidro do equipamento;
- iii) Para aquisição eficiente dos dados, cada ampola foi selada e inserida no calorímetro.

Figura 25- Calorímetro de condução utilizado neste ensaio



Para aquisição dos parâmetros das curvas calorimétricas resultantes do ensaio, o método das tangentes foi utilizado, de modo a avaliar também os diferentes estágios de hidratação das misturas produzidas, como pode ser visualizado na Figura 26.

Figura 26 – Esquema de liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland: a) curva do fluxo de calor em estágios b) Identificação de cada parâmetro de calorimetria (Adaptado de Andrade, 2017)



3.2.3.1.2- Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Tendo em vista que a desidroxilação do CH na faixa de temperatura de 400°C é a decomposição das moléculas de CaO e H₂O e que a massa molar de todos os componentes é conhecida, é possível calcular o teor de CH (%CH) por meio da equação 4, como realizado pelos autores da tabela 5.

$$\text{Teor de CH} = 74/18 * \text{teor de água volatizada} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

Massa molar do CH (74g/mol)

Massa molar da água (18g/mol)

O ensaio de termogravimetria foi realizado no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, utilizando um equipamento Netzsch STA 449 F3 Nevio. As medições dos dados foram realizadas no intervalo de temperatura de 50- 1000°C, com taxa de aquecimento 10K/min, fluxo de nitrogênio 50mL/min, cadinho de alumina (85uL) (Figura 27).

Figura 27 – Analisador térmico utilizado no ensaio de termogravimetria



3.2.3.1.3 – Difração de raio-X (DRX)

Visando a caracterização da estrutura cristalina das pastas produzidas, o ensaio foi realizado no Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (IG/UnB), utilizando o difratômetro de raios-X modelo Ultima IV da marca Rigaku, que opera por meio de um filamento de tungstênio e um tubo de raios-X de cobre, no intervalo de 2θ igual 2° até 60° . Pretende-se realizar a varredura numa velocidade de $5^\circ/\text{min}$ e passos de $0,05^\circ$ (Figura 28).

Figura 28 – Difratômetro utilizado neste estudo



3.2.3.1.4- Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Essa técnica foi utilizada para avaliar as bandas de absorção observadas nos espectros no infravermelho das pastas produzidas a 1,3 e 7 dias, utilizando de forma complementar uma técnica de análise semi-quantitativa para os teores de C-S-H e CH proposta por Andrade (2017). Ademais, análises na estrutura do C-S-H foram realizadas por meio da avaliação das posições do tetraedro de SiO_4 na estrutura molecular, tendo em que vista Bjornstrom *et al.* (2004) indicam a frequência de vibração nas posições Q1, 811cm^{-1} , e Q2, 980cm^{-1} com um ombro por volta de 1060cm^{-1} . O ensaio de FTIR foi realizado no

Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, utilizando um equipamento Bruker Vertex 70 (Figura 29) com transmissão em pastilha KBr, faixa de aquisição de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e média de 64 medidas.

Figura 29- Espectrofotômetro de infravermelho utilizado neste estudo.



3.2.3.1.5 Ressonância magnética nuclear (RMN Si²⁹)

A utilização dessa técnica permitirá, que neste estudo, o tamanho médio da cadeia (MCL) dos produtos de hidratação formados (C-S-H e C-A-S-H) possa ser avaliado, afim de acompanhar as interações atômicas nas idades iniciais ao incorporar a nanossílica com o metacaulim, estabelecendo correlações outros ensaios de análise microestruturais. Os tratamentos dos dados foram realizados por meio do software TopSpin 4.1.3 Bruker. para reduzir o ruído das curvas espectrais, selecionar a faixa de interesse para a análise e, por fim, realizar a deconvolução das curvas com a opção Gaussiana/Lorentziana. O ensaio de RMN-MAS Si²⁹ no instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB) por meio do espectrômetro modelo Magneto Ascend 600 Console Avance III HD da Bruker, que opera em campo magnético de 14T, equipado com sonda 4,0mm CPMAS H/C (Figura 30).

Figura 30 – Espectrômetro utilizado no ensaio de RMN



3.3 VARIÁVEIS UTILIZADAS NO ESTUDO

No presente estudo, realizou-se a manipulação de variáveis de forma a estudar o efeito nas idades iniciais da utilização de metacaulim e nanossílica em misturas ternárias. Marconi e Lakatos (2013) distinguem estas variáveis como independentes e dependentes, sendo a independente a que o pesquisador consegue manipular e a dependente como a resposta obtida a partir da análise da variável independente. Foram definidas como variáveis independentes o teor de substituição do cimento Portland por metacaulim e nanossílica e as idades iniciais de 1,3 e 7 dias. As variáveis dependentes e independentes deste estudo são apresentadas na tabela 8.

Tabela 8- Variáveis independentes e dependentes das misturas realizadas

Misturas	Variáveis Independentes				Variáveis dependentes						
	Teor de aglomerante (%)			Idade	Teor de aditivo superplastificante	Resistência à compressão (teste ANOVA e teste de Duncan)	Calor de hidratação (Calorimetria isotérmica)	Teor de CH (Análise termogravimétrica TG/DTG)	Compostos cristalinos (Difração de raio-X)	Teor de C-S-H (Espectroscopia no infravermelho)	Comprimento médio da cadeia do C-S-H e C-A-S-H (RMN 29Si)
	Cimento	Metacaulim	Nanossílica								
REF	100	-	-	1,3 e 7 dias							
15MK	85	15	-	1,3 e 7 dias							
2NS	98	-	2	1,3 e 7 dias							
13MK2NS	85	13	2	1,3 e 7 dias							

4. RESULTADOS

Neste capítulo, afim de facilitar a leitura e entendimento, além de melhorar a comparação de resultados, padronizou-se cores para as pastas produzidas, onde foi atribuída a cor preta para a mistura de referência (REF), vermelha para a mistura binária com nanossílica (2NS), azul para a mistura binária com metacaulim (15MK) e verde para a mistura ternária com metacaulim e nanossílica (13MK2NS).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Cimento

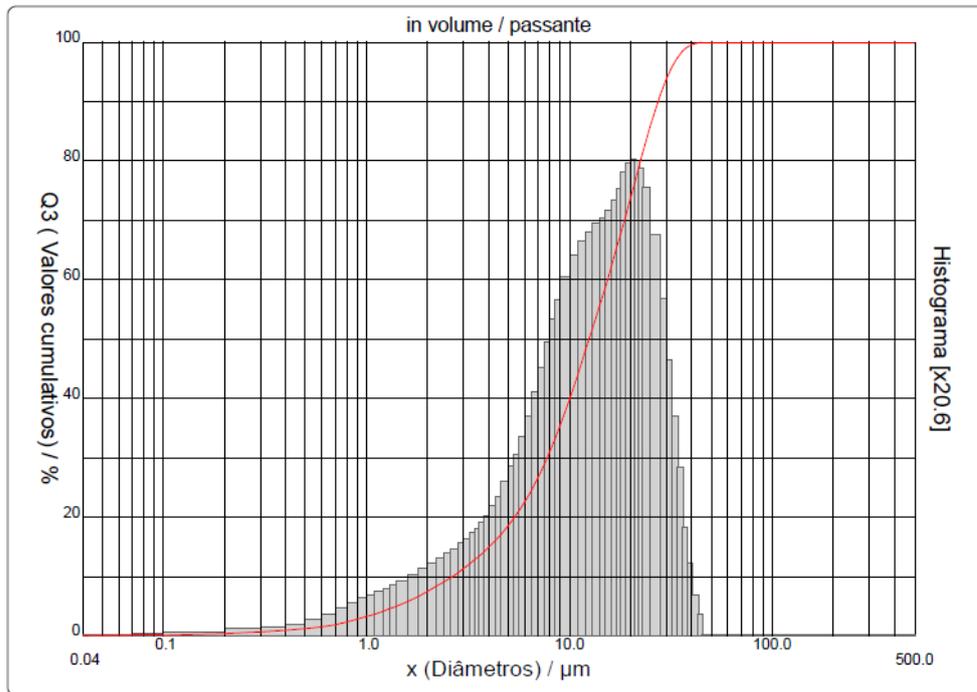
Os resultados de caracterização do cimento Portland tipo V utilizado neste estudo são mostrados na tabela 9 A caracterização da curva granulométrica do cimento utilizado está apresentada na figura 31.

Tabela 9- Quantificação dos componentes químicos e caracterização física do cimento Portland utilizado na pesquisa.

Propriedade		Resultado	Limites
Tempo de início de pega		199	> 60 min (ABNT NBR 16697:2018)
Tempo de fim de pega		321	< 600 min (ABNT NBR 16697:2018)
Superfície específica BET (m ² /g)		1,0	-
Índice de finura (%)		1,01	< 6% (ABNT NBR 16697:2018)
Massa específica		3,05*	-
Diâmetro (µm)	d10	2,63	-
	d50	12,51	-
	d90	45,00	-
	médio	14,05	-
Resistência à compressão (Mpa)	1 dia	22,0	>14 Mpa (ABNT NBR 16697:2018)
	3 dias	33,7	>24 Mpa (ABNT NBR 16697:2018)
	7 dias	42,0	>34 Mpa (ABNT NBR 16697:2018)
Composição química (%)	SiO ₂	20,85	-
	TiO ₂	0,25	-
	Al ₂ O ₃	4,64	-
	Fe ₂ O ₃	3,08	-
	MnO	<LQ	<6,5% (ABNT NBR 16697:2018)
	MgO	5,1	-
	CaO	58,33	-
	Na ₂ O	0,39	-
	K ₂ O	1,05	-
	P ₂ O ₅	0,16	-
	SO ₃	4,07	-
LOI	2,69	<6,5% (ABNT NBR 16697:2018)	

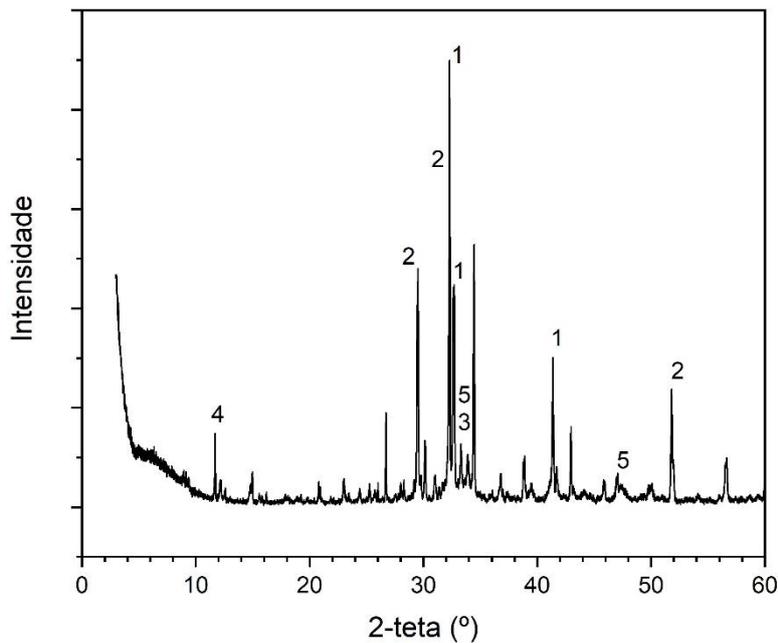
*Dados obtidos por meio do fabricante

Figura 31- Granulometria a laser do cimento Portland CPV utilizado na pesquisa



Os componentes que apresentaram maior quantidade da composição do cimento Portland utilizado foi o SiO_2 e CaO , com 20,85% e 58,33%, respectivamente. Adicionalmente, o ensaio de difração de raios-X foi realizado, como mostrado na Figura 32. No qual foram identificados, principalmente, os compostos larnita e silicato de cálcio, ferroaluminato e gipsita.

Figura 32- Difratoograma do cimento tipo CPV, 1- Larnita (Ca_2SiO_4); 2- Silicato de cálcio (Ca_3SiO_5); 3 – Ferroaluminato de cálcio anidro (C_4AF); 4- Gipsita; 5- Aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$).



4.1.2 Metacaulim

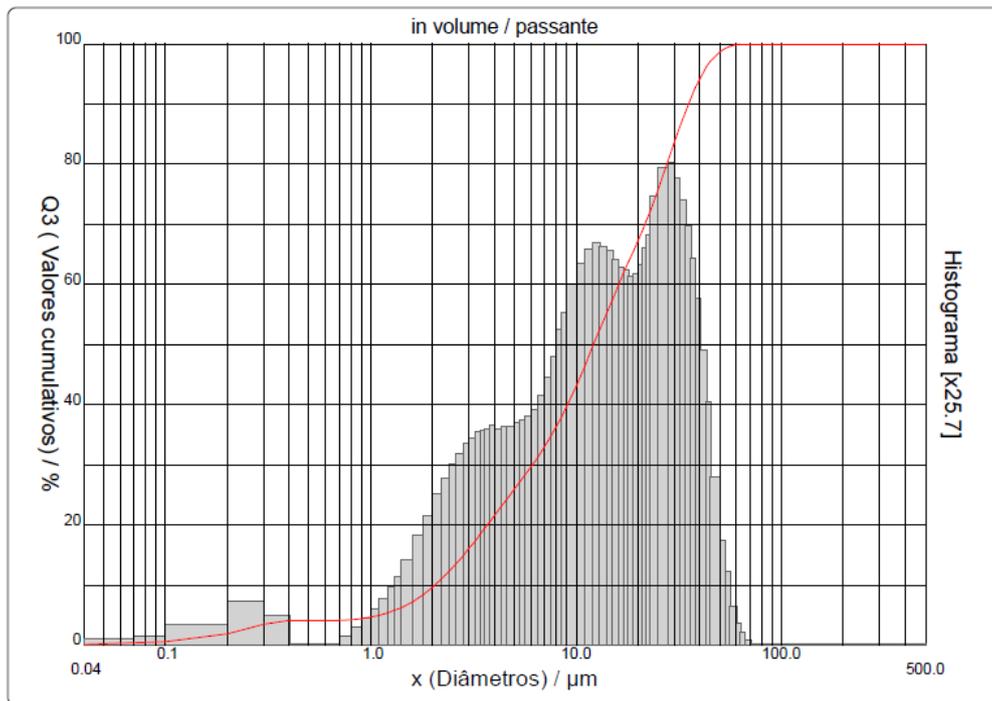
Os resultados da caracterização física e química do metacaulim utilizado no estudo está apresentado na tabela 10. A caracterização da curva granulométrica do metacaulim utilizado está apresentado na Figura 33.

Tabela 10- Quantificação dos componentes químicos, diâmetro de partículas e massa específica do metacaulim.

Propriedade		Resultado	Limites
Massa específica		2,56*	-
Superfície específica BET (m ² /g)		18,05	>15 (ABNT NBR 15894-1, 2010)
Diâmetro (µm)	d10	2,06	-
	d50	12,17	-
	d90	71,00	-
	Médio	15,85	-
Composição química (%)	SiO ₂	58,1	>44% e <55 (ABNT NBR ABNT NBR 15894-1, 2010)
	TiO ₂	1,47	-
	Al ₂ O ₃	33,28	>32 e <46 (ABNT NBR ABNT NBR 15894-1, 2010)
	Fe ₂ O ₃	2,21	-
	MnO	<LQ	-
	MgO	0,12	-
	CaO	0,11	-
	Na ₂ O	<LQ	<0,05 (ABNT NBR ABNT NBR 15894-1, 2010)
	K ₂ O	1,62	-
	P ₂ O ₅	0,11	-
	SO ₃	0,11	-
	LOI	2,38	<6,5% (ABNT NBR NBR 15894-1, 2010)
*Dados obtidos por meio do fabricante			

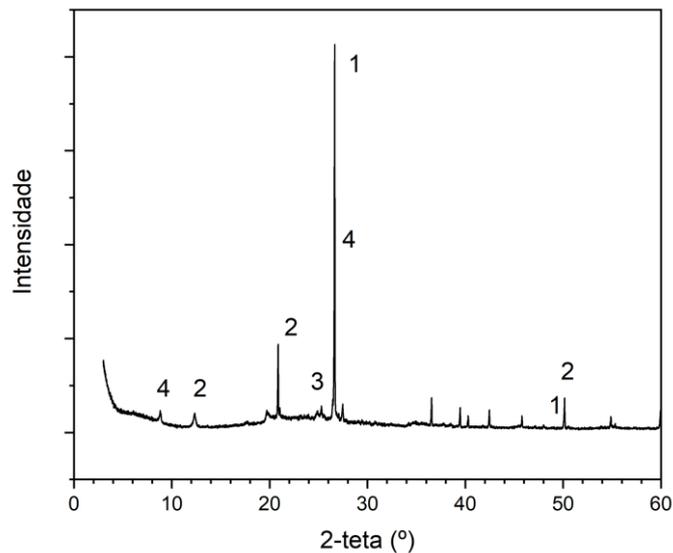
No que tange a composição química do metacaulim utilizado, os compostos que mais se destacaram quanto a quantidade foram SiO₂, Al₂O₃, com 58,1% e 33,28%, respectivamente, se encontrando dentro dos limites normativos, como mostrado na Tabela 10. Verifica-se também que a superfície específica BET do material atende ao requisito normativo com 18,05 m²/g. Ademais, ao avaliar o tamanho de partícula médio, verifica-se que o metacaulim apresentou maiores partículas quando comparado com o cimento Portland.

Figura 33– Granulometria a laser do metacaulim utilizado na pesquisa



Adicionalmente, o ensaio de difração de raios-X foi realizado, como mostrado na Figura 34, no qual foram identificados, principalmente, os compostos quartzo, caulinita, anatase e muscovita. A caulinita identificada indica que ainda existe uma quantidade desse composto que não sofreu mudança cristalina após a queima, para a formação de metacaulinita reativa, representada pelo halo amorfo no difratograma.

Figura 34- Difratograma do metacaulim, 1- Quartzo (SiO_2); 2- Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_5$); 3- Anatase (TiO_2); 4- Muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).



4.1.3 Nanossílica

A Tabela 11 mostra os resultados de caracterização química e teor de sólidos da nanossílica coloidal utilizada no estudo.

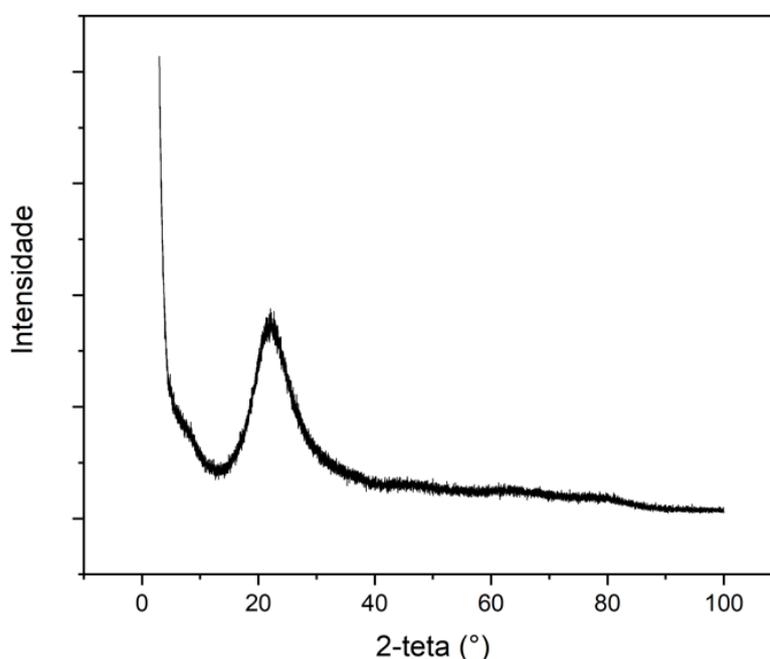
Tabela 11 – Quantificação dos componentes químicos e teor de sólidos da nanossílica coloidal.

Propriedade		Resultado
Superfície específica (m ² /g)		80*
Teor de sólidos (%)		30
Composição química (%)	SiO ₂	94,84
	TiO ₂	<LQ
	Al ₂ O ₃	0,15
	Fe ₂ O ₃	<LQ
	MnO	<LQ
	MgO	<LQ
	CaO	<LQ
	Na ₂ O	1,96
	K ₂ O	<LQ
	P ₂ O ₅	<LQ
	SO ₃	<LQ
	LOI	3,1

*Dados obtidos por meio do fabricante

A partir dos resultados de FRX, verificou-se, como esperado, que a nanossílica é um nanomaterial composto majoritariamente por SiO₂. Adicionalmente, o difratograma da nanossílica é apresentado na Figura 35, mostrando que a NS é completamente amorfa.

Figura 35 – Difratograma da nanossílica, evidenciando o halo amorfo.



4.2 PASTAS DE CIMENTO NO ESTADO FRESCO

Tendo em vista que as características físicas e químicas dos MCS influenciam nas propriedades da mistura cimentícia no estado fresco, neste tópico será discutido a influência dessas características no estado fresco, a partir, principalmente, do consumo

de aditivo superplastificante necessário para se alcançar uma mesma classe de espalhamento das pastas de cimento.

Como mencionado no tópico 3.2.2, para manter o espalhamento de 94 ± 10 mm os teores de aditivo superplastificante utilizados nas pastas são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Teor de aditivo SP e espalhamentos das pastas produzidas neste estudo

Mistura	Teor de aditivo SP (%)	Espalhamento (mm)
REF	0,21	93,2
2NS	1,05	94,4
15MK	0,57	102,7
13MK2NS	1,62	94,6

Ao analisar a tabela 12, verifica-se que, para manter o mesmo espalhamento, as misturas que demandaram mais aditivo superplastificante foram as que possuíam nanossílica em sua composição, com 1,05 e 1,62% para a pasta 2NS e 13MK2NS, respectivamente, seguido da mistura binária de metacaulim (15MK) e a referência (REF). O comportamento apresentado se faz coerente, tendo em vista elevada superfície dos MCS. O elevado teor de SP da mistura ternária pode ser justificado pelo efeito combinado desses materiais, como visto também por Andrade (2017), Sousa (2019) e Fraga (2019).

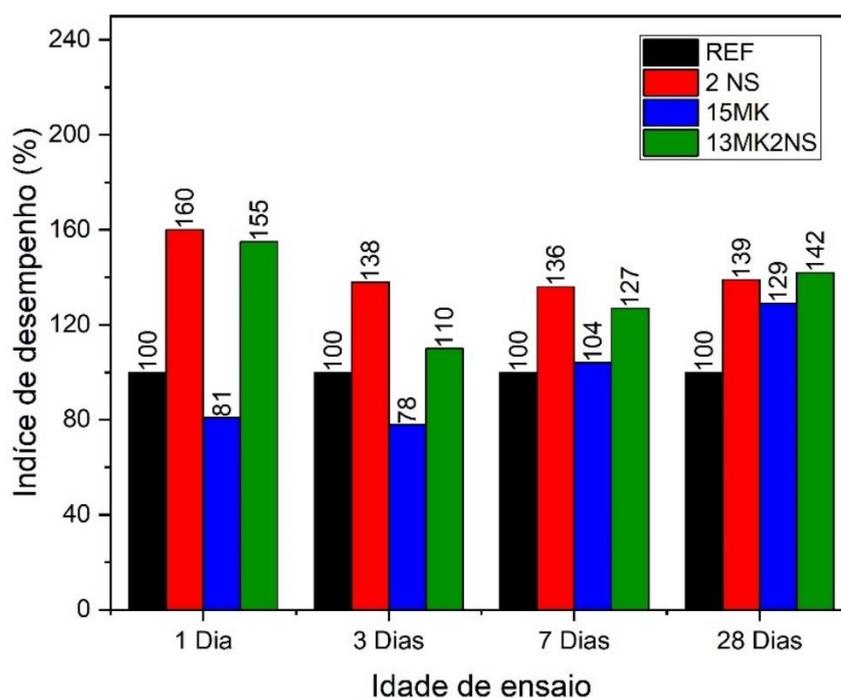
4.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os resultados de resistência à compressão das pastas em 1,3,7 e 28 dias de hidratação são apresentados na Tabela 13 e Figura 36, enquanto que a evolução da resistência das misturas ao longo do tempo é mostrada na Figura 37. Embora o enfoque do estudo seja as idades iniciais, notou-se a importante de se estabelecer um comparativo com os resultados mecânicos de 28 dias, haja vista que é uma idade padrão amplamente utilizada nos estudos científicos.

Tabela 13 – Resultados de resistência à compressão e índice de desempenho, comparado com a referência, nas idades iniciais de 1,3 e 7 dias, bem como os resultados de 28 dias para comparação.

Idade	Mistura	Resistência à compressão média (MPa)	Índice de desempenho (ID) (%)
1 dia	REF	21,2	100
	2 NS	33,9	160
	15MK	17,1	81
	13MK 2NS	32,8	155
3 dias	REF	40,0	100,0
	2 NS	55,1	138
	15MK	31,2	78
	13MK 2NS	44,1	110
7 dias	REF	43,2	100
	2 NS	58,6	136
	15MK	44,8	104
	13MK 2NS	55,0	127
28 dias	REF	45,9	100,0
	2 NS	63,9	139
	15MK	59,2	129
	13MK 2NS	65,1	142

Figura 36 – Resultado de índice de desempenho das amostras produzidas



Ao avaliar as idades iniciais de 1,3 e 7 dias das misturas produzidas, é possível observar que a utilização de nanossílica de forma isolada na mistura binária promoveu um maior desempenho mecânico. Com 1 dia de hidratação, as misturas 2NS e 13MK2NS apresentaram os maiores valores de resistência à compressão com 33,9MPa e 32,8 MPa e índice de desempenho de 160% e 154,6%, respectivamente, quando comparadas com as demais misturas. Esse comportamento das misturas que utilizaram nanossílica pode ser justificado pelos três efeitos que esse nanomaterial promove: efeito fíler, efeito de nucleação e efeito pozolânico, como citado por García-Taengua *et al.* (2015) e Wang *et al.* (2019). Nesta mesma idade de avaliação, a mistura 15MK apresentou menor resultado de resistência mecânica, 17,1 Mpa, quando comparada com a mistura REF, cerca de 19%. Isto pode estar relacionado com a reação pozolânica e, conseqüente produção de C-S-H adicional, ainda não ter se desenvolvido nessa idade e também pelo menor teor de clínquer na pasta. É possível verificar que a nanossílica apresentou fundamental importância para promover aumento na resistência mecânicas com 1 dia de hidratação, tendo em vista que a utilização desse material promoveu um aumento de resistência de pelo menos 50% em relação à mistura de referência. Embora a substituição de 15% de cimento tenha sido feita na mistura ternária, com a presença de 2% de nanossílica essa pasta ainda conseguiu ter um desempenho adequado, quando comparada com as demais pastas produzidas, o que evidencia um efeito sinérgico já evidenciado na literatura.

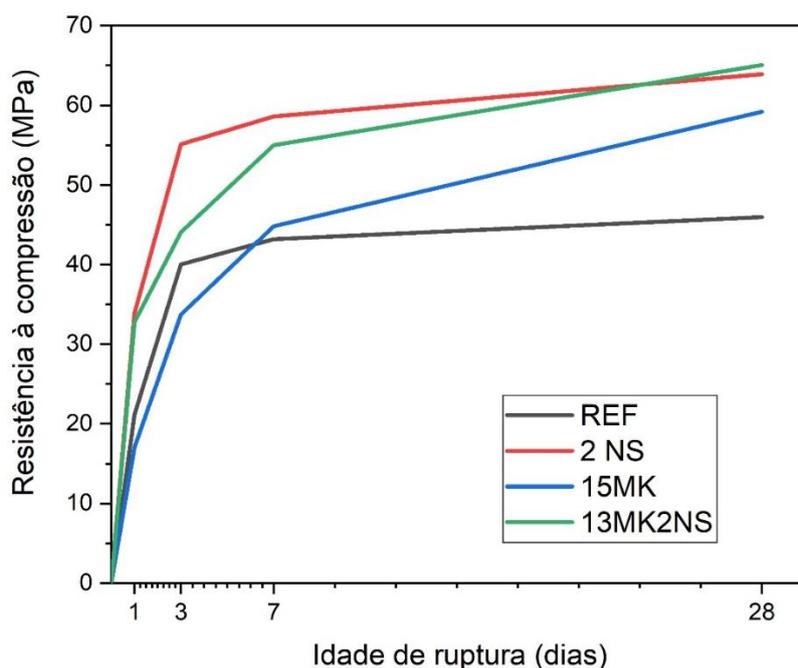
Aos 3 dias de hidratação, a mistura 15MK continuou apresentando menor resistência que a referência, com um índice de desempenho de 78,0%, como verificado na Tabela 12, estando de acordo com os resultados obtidos por Rêgo *et al.* (2019). No entanto, o comportamento encontrado nesta dissertação ocorre de forma diferente nos estudos de Sousa (2019) e Andrade (2017), onde os autores verificaram uma equiparação de resistência da mistura binária com metacaulim com a referência, aos 3 dias e 7 dias, respectivamente. Uma hipótese para divergência desse comportamento, é que nos estudos de Sousa (2019) e Andrade (2017) o tamanho das partículas médias de MK era de 24,97 e 29,07, respectivamente, no entanto neste estudo o tamanho médio foi de 15,85. Na idade de 3 dias, os maiores ID, 137,7% e 110,1%, foram evidenciados nas misturas com nanossílica, 2NS e 13MK2NS, respectivamente. Isto pode ser atribuído ainda ao efeito da incorporação da nanossílica às misturas, mesmo que em menor escala, como verificado nos resultados de 1 dia. Nos estudos de Sousa (2019), Abd, Aleem *et al.*, (2014) e Flores

(2017), as misturas binárias com nanossílica também apresentaram os maiores valores de resistências nas idades de 1 e 3 dias, em comparação com as misturas de referência.

O comportamento de baixa resistência da mistura 15MK aos 3 dias começa a se alterar aos 7 dias, onde os resultados de resistência à compressão se equiparam com a mistura REF, tendo em vista que nessa idade a reação pozolânica do metacaulim começa a se intensificar (RAHEEM, 2021). A partir de 7 dias, a mistura com metacaulim (15MK) supera o resultado de resistência da mistura REF, apresentando um ID de 103,72%. Com 7 dias, as misturas 2NS e 13MK2NS continuaram a apresentar os maiores resultados mecânicos dentre as misturas produzidas, com ID de 135,7% e 127,4%, respectivamente.

Ao analisar a evolução das resistências à compressão das misturas produzidas com as amostras de 28 dias (Figura 37), verifica-se que as misturas REF e NS apresentaram o comportamento de aumento acentuado de resistência à compressão até 3 dias e, posteriormente, apresentaram uma tendência de estabilização a partir de 7 dias. As misturas que possuíam metacaulim na composição, 15MK e 13MK2NS, apresentaram um comportamento linear e crescente de aumento de resistência com a evolução da hidratação. Esse comportamento pode ser justificado tendo como base o progressivo efeito da reação pozolânica do metacaulim. É possível verificar que até 7 dias, a mistura 2NS possui a maior resistência dentre as misturas, no entanto, a mistura ternária se sobressai às demais na idade de 28 dias. É possível inferir que na mistura 2NS, aos 7 dias, não ocorreu a formação de uma camada de hidratados que poderiam bloquear o grão anidro de cimento, dificultando o desenvolvimento da reação de hidratação, como observado por Tobón *et al.* (2012), Kawashima *et al.* (2013), Chithra *et al.* (2016) e Sousa (2019).

Figura 37 - Comportamento de evolução da resistência à compressão das amostras produzidas ao longo da hidratação



A análise desses resultados indica que, embora a mistura ternária só tenha se sobressaído no parâmetro de resistência aos 28 dias, e mesmo com uma substituição de 15% de clínquer, a mistura 13MK2NS apresentou resistência à compressão equiparada à mistura de nanossílica, na qual havia mais clínquer. Verificou-se também que a mistura ternária tem uma tendência de crescimento de resistência mesmo após 28 dias, evidenciando-se um cenário no qual se alia elevado desempenho mecânico em conjunto com utilização de MCS em substituição.

4.3.1 Análise estatística

Com os resultados de resistência à compressão das misturas produzidas deste estudo, foi realizada uma análise de variância ANOVA mostrada na tabela 14. Para o resultado ser significativo, o p-valor não deve ser maior que o nível de significância (0,05). Com isso, é possível observar que houve diferença significativa na resistência à compressão nas misturas em todas as idades de hidratação. Visando a comparação entre os dados de resistência, foi realizado o método estatístico teste de Duncan, como mostrado na tabela 15, a partir do agrupamento de grupos homogêneos.

Tabela 14- ANOVA para a resistência à compressão das pastas a 1, 3 e 7 dias.

Idade	Parâmetro	F	p-valor	Significância
1 dia	Composição da pasta	33,469	0,000005	Sim
3 dias	Composição da pasta	11,0035	0,000925	Sim
7 dias	Composição da pasta	4,9936	0,017839	Sim

Tabela 15- Classificação da resistência à compressão das pastas a 1, 3 e 7 dias.

Idade	Mistura	Resistência à compressão média (Mpa)	Desvio Padrão (Mpa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
1 DIA	REF	21,2	0,9	X		
	2 NS	33,9	5,4		X	
	15MK	17,1	1,0	X		
	13MK 2NS	32,8	1,5		X	
3 DIAS	REF	40,0	3,8	X		
	2 NS	55,1	9,3			X
	15MK	31,2	5,5	X	X	
	13MK 2NS	44,1	3,5		X	
7 DIAS	REF	43,2	6,1	X		
	2 NS	58,6	3,4			X
	15MK	44,8	9,0	X	X	
	13MK 2NS	55,0	7,3		X	X

Para cada idade de análise, foram formados três grupos de resistência nas pastas. Com 1 dia de hidratação, foram formados dois grupos, sendo o grupo 1 com as menores resistências, englobando as misturas REF e 15MK, e o grupo 2 agrupando as misturas com nanossílica, o que mostra a alta contribuição na resistência oriunda da reatividade desse nanomaterial. Com 3 dias de hidratação, as misturas de referência e binária com metacaulim continuaram no grupo 1 com e a mistura binária (2NS) isolada no grupo 3, com o maior valor de resistência. Aos 7 dias, o grupo 1 continuou abrangendo as misturas REF e 15MK e a mistura ternárias 13MK2NS se uniu à mistura 2NS no grupo 3. A partir desses dados, verifica-se que o metacaulim tem um efeito de reação inicial mais lento até 7 dias, no entanto, ao se combinar com nanossílica, este cenário se reverte e se equipara com a mistura com nanossílica isolada. Ademais, observa-se que ocorreu ganho de resistência na mistura 15MK de 7 para 28 dias, sinalizando a ocorrência de atividade pozolânica ocorrendo a partir da reação mais tardia do metacaulim.

4.4 AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.4.1 Calorimetria isotérmica

As curvas calorimétricas evidenciando o fluxo de calor até 72h das quatro misturas produzidas nesse estudo são mostradas na Figura 38. É possível observar que a utilização de nanossílica e metacaulim, de maneira isolada e combinada, promoveram mudanças do perfil das curvas ao longo de todos os estágios de hidratação, quando comparado com a referência. Dessa forma, é possível visualizar e avaliar o período de dissolução (Molhagem), de indução e aceleração dessas matrizes cimentícias a partir do método mencionado no item 3.2.3.1.1. A fim de se calcular os parâmetros calorimétricos significativos, condensados na Tabela 16.

Figura 38 – Fluxo de calor normalizado das misturas até 72h de hidratação

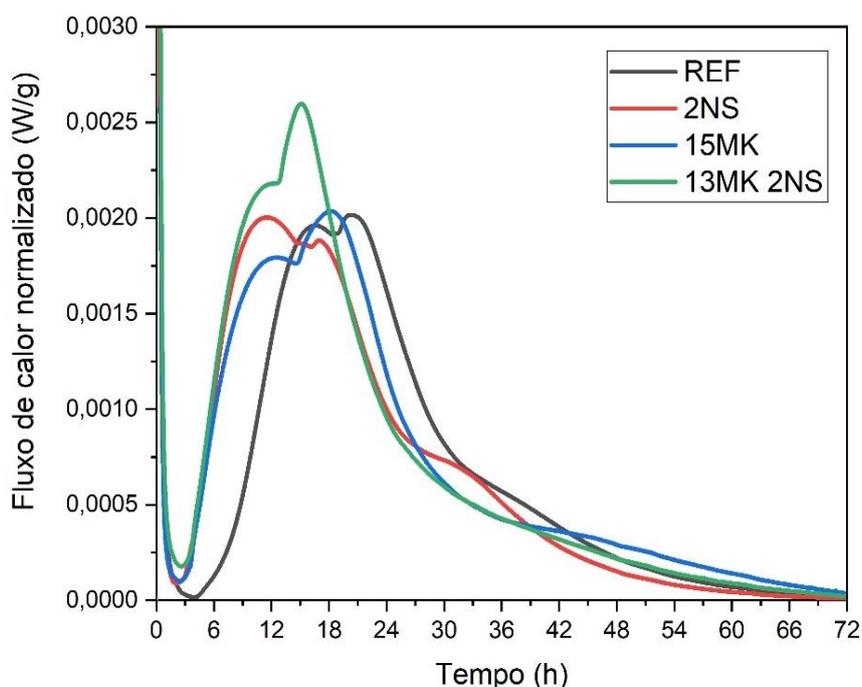


Tabela 16 – Parâmetros de análise de calorimetria isotérmica.

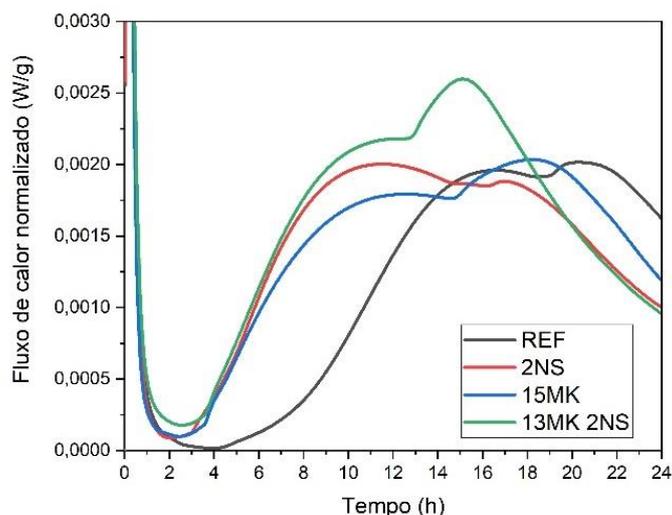
Amostra	REF	2NS	15MK	13MK 2NS
Tempo de ensaio (h)	72	72	72	72
Tempo do final da dissolução (h)	0,2759	0,2530	0,2128	0,2118
Tempo do final da indução (h)	7,09	3,33	3,15	3,38
Fluxo de calor do pico do C-S-H (mW/g)	1,962	2,004	1,795	2,181
Tempo do pico do C-S-H (h)	16,70	11,63	12,62	11,96

Adicionalmente, verifica-se que o tempo do final da dissolução tendeu a diminuir, sendo mais expressivos nas misturas com substituição de clínquer por 15%, 15MK e 13MK2NS.

Esse comportamento pode ser justificado a partir do estudo de Bullard *et al.* (2011), onde os autores afirmam que a gipsita proporciona um aumento na duração do primeiro estágio do período de hidratação, tendo em vista que as maiores quantidades desse material levarão mais tempo para reação e, por fim atingir a saturação do sistema. Ao avaliar os resultados de teor de SP (Tabela 12) verifica-se que mesmo ao utilizar elevados teores de aditivo superplastificante nas misturas com nanossílica, o período de indução não foi prolongado, quando comparados com a mistura REF, diferentemente do encontrado por Marchon e Flatt (2016) e Zhao *et al.* (2017).

A partir da curva apresentada na Figura 38, é possível calcular parâmetros relacionados à formação de hidratos siliciosos, a partir da hidratação de compostos como C_2S e C_3S . Na Figura 39, verifica-se que a incorporação de MCS às misturas promoveu um aumento no fluxo de calor no pico de C-S-H e também uma redução no período de maior fluxo desse hidrato. Ao analisar o fluxo de calor do pico de C-S-H, verifica-se que as misturas que possuíam nanossílica incorporada em sua matriz apresentaram os maiores valores, sendo os valores de 2,181 mW/g e 2,004 mW/g referentes às misturas 13MK2NS e 2NS, respectivamente, resultados que corroboram com os apontados por Antoni *et al.* (2012), Andrade *et al.* (2018) e Flores *et al.* (2017). Destaca-se ainda que todas as misturas tiveram uma formação do pico do C-S-H ocorrendo significativamente mais cedo em comparação com a mistura de referência (16,70h), por volta de 4 e 5h antes, sendo as misturas com nanossílica com valores mais expressivos, de 11,63h e 11,96h para as misturas 2NS e 13MK2NS, respectivamente.

Figura 39 - Fluxo de calor normalizado das misturas produzidas até 24h



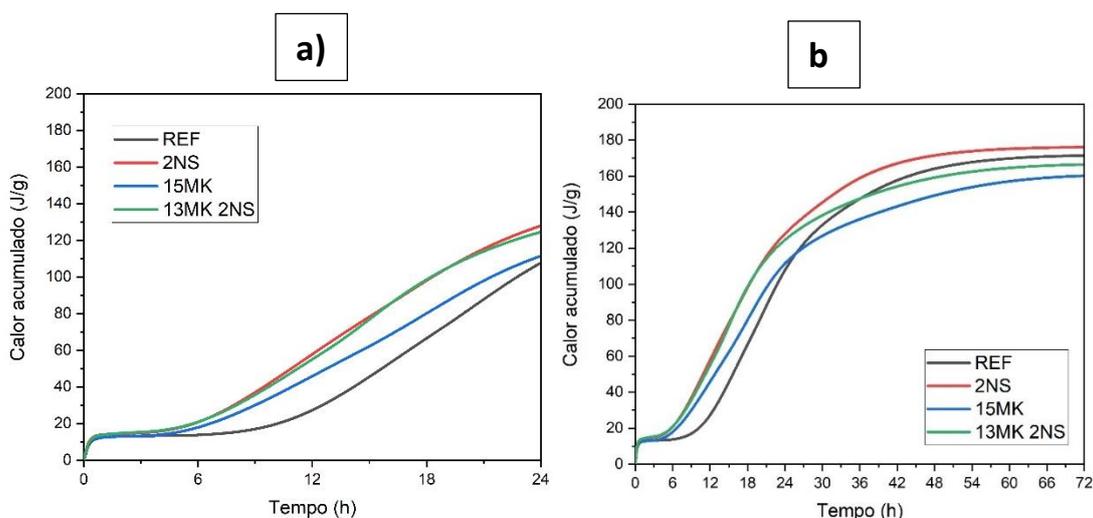
O terceiro pico de hidratação comumente avaliado a partir das curvas calorimétricas é chamado de pico dos aluminatos, onde ocorre a exaustão da gipsita em cimentos que

contém MCS (MOREIRA, 2020). Dessa forma, Scrivener *et al.* (2019) afirmam que os picos de aluminatos ocorrem mais cedo em cimentos com teores menores de gipsita, tendo em vista que a supracitada exaustão dos sulfatos ocorre mais cedo. Esse comportamento pode estar associado dois fatores: (i) a incorporação de MCS altamente reativos que promovem maior hidratação de C_3S , formando mais C-S-H que absorve íons sulfato na superfície (ZUNINO AND SCRIVENER, 2019) e (ii) a presença de MCS contendo alumínio que pode aumentar a formação de etringita e aumentar o consumo de sulfato antecipando o seu esgotamento (NETO ET AL. 2021). A curva calorimétrica com indícios de subsulfatação é caracterizada pelo pico de aluminatos ocorrendo mais próximo ou até mesmo antes do pico de C-S-H. Ao analisar a mistura 13MK2NS na figura 39, é possível notar a formação do pico de aluminato mais próximo do pico de C-S-H, o que mostra que nessa mistura ocorreu o fenômeno de subsulfatação. Este comportamento de subsulfatação da mistura ternária com metacaulim (MK) e nanossílica (NS) pode ser explicado a partir do estudo de Zunino e Scrivener (2019), no qual os autores verificaram que o aumento da superfície específica na matriz cimentícia, oriundo do uso de MCS, favoreceu a ocorrência da subsulfatação das misturas, tendo em vista que o efeito fíler causado inicialmente pelos MCS aumentam a taxa de precipitação de C-S-H, favorecendo assim a absorção de íons sulfatos na superfície desse hidrato. Tendo em vista que este fenômeno leva ao aumento da porosidade e diminuição da resistência mecânica, pela diminuição da produção de fases Aft e Afm (MOREIRA, 2020), a pasta 13MK2NS se manteve com uma das misturas com maior resistência mecânica.

Por fim, pode ser feita a análise do calor acumulado total das misturas na idade de 24h e 72h. Ao analisar a Figura 40a, os maiores valores de calor acumulado foram obtidos nas misturas com nanossílica, 2NS e 13MK2NS, seguidos pelas misturas de 15MK e REF. A partir do início do ensaio, as misturas 2NS e 13MK2NS apresentaram os maiores valores de calor acumulado no período inicial de hidratação até 24h, em comparação com as misturas REF e 15MK, evidenciando contribuição da nanossílica para o aumento do calor acumulado, justificado pelas características de alta reatividade desse material. Ao longo do período de hidratação, após 24h e 36h, ocorreram mudanças no comportamento das curvas que se estabilizaram até 72h. Com 3 dias de hidratação, o maior calor total acumulado das misturas seguiu a ordem decrescente: 2NS, REF, 13MK2NS e 15MK, como visto na Figura 40b. A mistura binária com nanossílica (2NS) apresentou 176,217 (J/g), ao passo que a mistura de referência (REF) obteve 171,610 (J/g), essa proximidade

de valores pode ser justificada a partir da quantidade similar de clínquer entre essas duas misturas, como observado também por Andrade (2017) e Del bosque *et al.* (2015). Os menores valores de calor total acumulado foram identificados nas misturas contendo metacaulim, o que explicado pela diminuição da hidratação do C_3S , devido a substituição de 15% de clínquer nas misturas com metacaulim (RUVIARO *ET AL.*, 2021) e pela reação pozolânica do metacaulim ainda não ter ocorrido em maior intensidade aos 3 dias de hidratação.

Figura 40 - Calor acumulado das misturas produzidas com a) 24h e b) 72h de hidratação.



4.4.2 Termogravimetria (TG/DTG)

O ensaio de termogravimetria foi utilizado para aferir a perda de massa das misturas de cimento Portland nas idades de 1,3 e 7 dias para, posteriormente, determinar o teor de hidróxido de cálcio (%CH) de cada uma delas. A faixa de temperatura de desidroxilação do CH determina as de curvas termogravimétricas de TG/DTG. Em todas as amostras, essa faixa se localizou em torno de 370-480°C. As curvas de TG/DTG das misturas ensaiadas nas idades de 1,3 e 7 dias são mostradas na figura 41, 42 e 43, respectivamente. A avaliação e comparação dos teores calculados de CH e o índice de CH, que é o parâmetro que relaciona o teor de CH das misturas de referência com as demais nas idades especificadas, são mostrados na tabela 17.

Figura 41- Curvas de TG e DTG das misturas com 1 dia de hidratação

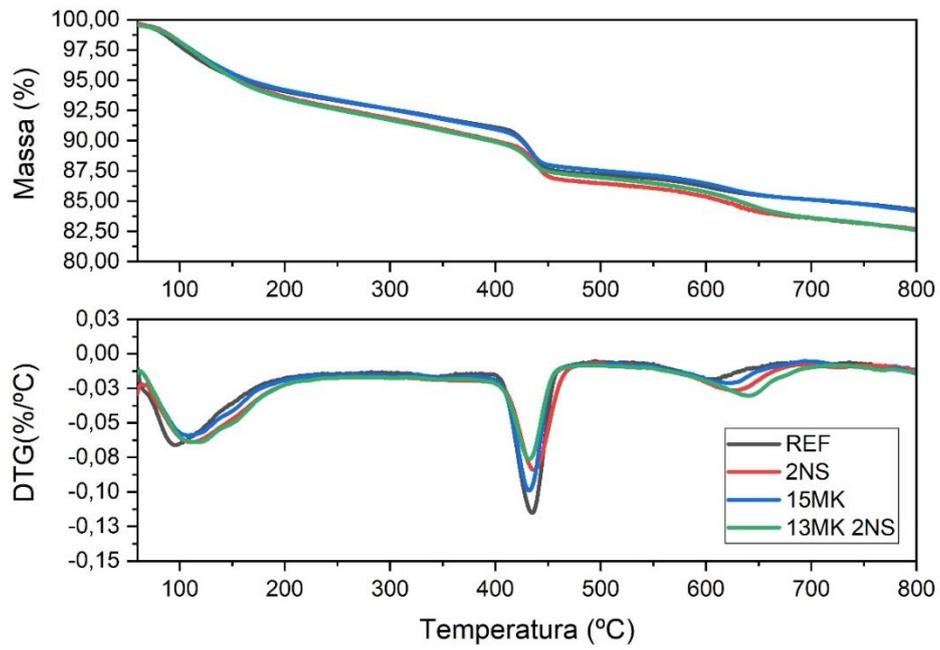


Figura 42- Curvas de TG e DTG das misturas com 3 dias de hidratação

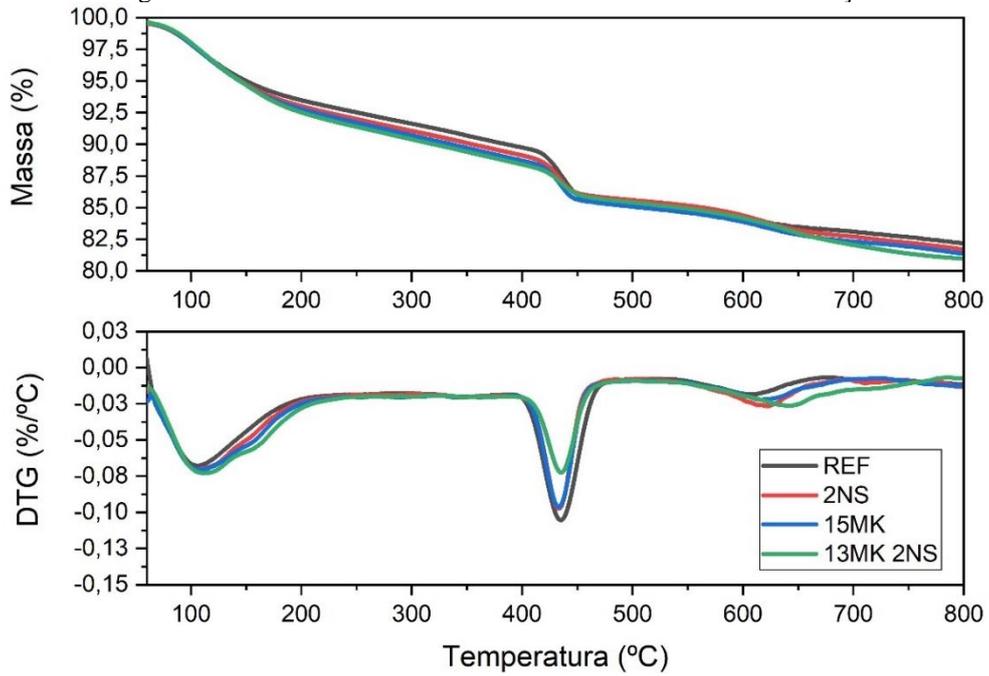


Figura 43- Curvas de TG e DTG das misturas produzidas com 7 dias de hidratação

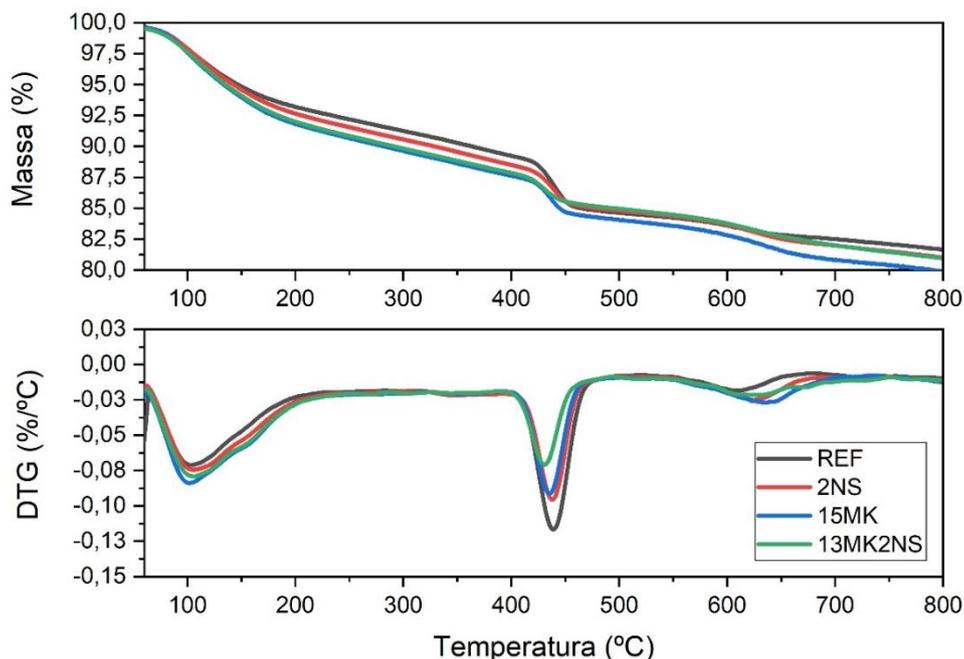


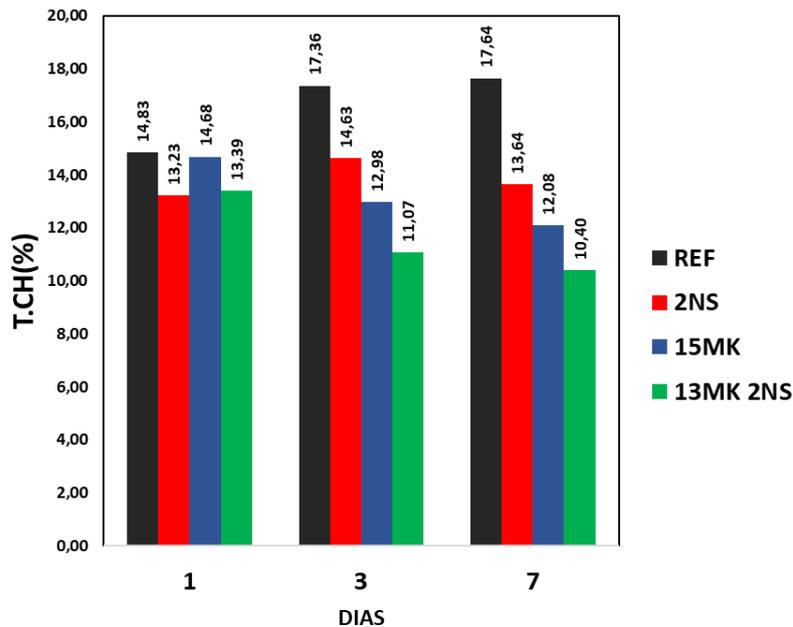
Tabela 17 – Resultados de teor e índice de hidróxido de cálcio de todas as misturas produzidas, a partir das curvas de TG/DTG

PASTAS	1 dia			3 dias			7 dias		
	CH (%)	T.CH (%)	I.CH	CH (%)	T.CH (%)	I.CH	CH (%)	T.CH (%)	I.CH
REF	3,61	14,83	100	4,22	17,36	100	4,29	17,64	100
2NS	3,22	13,23	89,16	3,56	14,63	84,29	3,32	13,64	77,29
15MK	3,57	14,68	98,96	3,16	12,98	74,80	2,94	12,08	68,50
13MK2NS	3,26	13,39	90,29	2,69	11,07	63,79	2,53	10,40	58,93

De modo a facilitar a comparação do T.CH (%) das misturas a figura 44 é apresentada. Com 1 dia de hidratação, é possível verificar que os teores de CH das misturas com MCS ficaram abaixo da mistura de referência, indicando um consumo do componente CH na matriz cimentícia oriundo da reação pozolânica e também da menor quantidade de clínquer. Os menores teores de CH foram evidenciados nas misturas 2NS e 13MK2NS, com I.CH de 89,16% e 90,29%, respectivamente, mostrado na Tabela 17. Ao avaliar misturas ternárias com metacaulim e nanossílica, Sousa (2020) verificou também que com 1 dia, a mistura com 2,5% de nanossílica apresentou menor %CH do que a mistura ternária com 12,5% de metacaulim e 2,5 de nanossílica. Tendo em vista as propriedades particulares da nanossílica, como sua elevada superfície específica, o seu uso favorece uma aceleração das reações de formação de hidratos e, portanto, um rápido consumo de CH para a produção de C-S-H adicional, apresentando cerca de 10% a menos de CH% que a mistura de referência (REF), analisado a partir do índice de CH (I.CH) com 1 dia

de hidratação. Singh *et al.* (2015) atribuem esse comportamento alto consumo de CH das misturas com nanossílica, principalmente, ao efeito de nucleação proporcionado por esse nanomaterial e também à elevada área superficial específica, como apontado por Zhao *et al.* (2017).

Figura 44- Comparação dos teores de CH entre as misturas produzidas, nas idades de 1, 3 e 7 dias.



Aos 3 dias de hidratação, o comportamento das misturas com MCS apresentarem menor teor de CH comparado com a mistura REF se repete. Os menores I.CH foram evidenciadas nas misturas 13MK2NS, 15MK e 2NS com 63,79, 74,80 e 84,29, respectivamente. Esse comportamento também foi observado no estudo de Andrade (2017), onde nas misturas ternárias produzidas foram detectados os menores teores de hidróxido de cálcio, comparando-se com as demais misturas aos 3 dias de hidratação. Na figura 44, verifica-se ainda a ocorrência um ponto de virada no comportamento das misturas com nanossílica aos 3 dias, onde diferentemente da idade de 1 dia, a mistura ternária apresentou o menor teor de CH

Aos 7 dias, é possível verificar que a mistura ternária 13MK2NS apresenta um elevado consumo de CH com o menor I.CH, 58,93%, dentre todas as misturas produzidas em todas as idades, seguido pelas misturas de 15MK e 2NS, o que reforça a sinergia entre os componentes já mencionado anteriormente. O comportamento da mistura ternária indica que ao passo que a reação química da nanossílica tendeu a se estabilizar aos 3 dias, ocorreu o início dos efeitos do metacaulim na mistura, promovendo assim a formação de um ponto de intersecção. Estes resultados entram de acordo com os dos estudos de Sousa

(2020) e Andrade (2017), que apresentaram I.CH dessas misturas aos 7 dias de 61,61% e 55,17%, respectivamente. Aos 28 dias, para as misturas produzidas, espera-se que ocorra uma estabilização no teor de CH nas pastas de REF e 2NS, e nas pastas 15MK e 13MK2NS a hipótese é que, com a intensificação da reação pozolânica do metacaulim, ocorra uma diminuição no teor de hidróxido de cálcio, em comparação com os resultados de 7 dias.

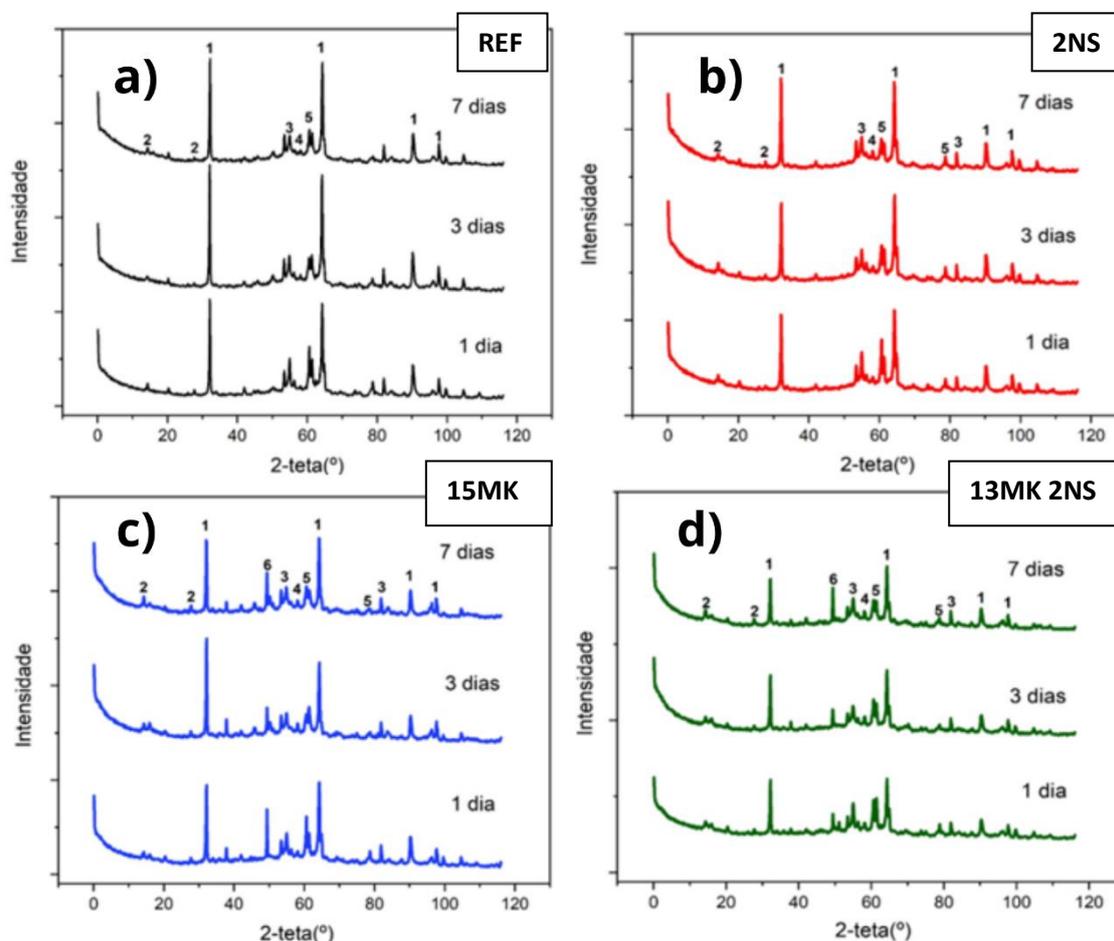
4.4.3 Difração de raios-X

Os resultados do ensaio de DRX das pastas com 1, 3 e 7 dias de hidratação são mostrados na figura 45. Nas misturas REF, 2NS, 15MK e 13MK2NS, foi observado a presença de portlandita (CH), carbonato de cálcio (calcita), etringita, dolomita, larnita e quartzo, em todas as idades de análise.

Ao realizar a análise visual do difratograma da mistura referência (Figura 45a), verifica-se o aumento de intensidade dos picos característicos de CH, com o passar das idades de hidratação. Esse comportamento é esperado, tendo em vista que nessa matriz não ocorre reação química do consumo deste componente. Tendo em vista a proximidade no teor de clínquer da mistura 2NS (98%) com a referência (100%), a partir da Figura 45b verifica-se ainda uma intensidade expressiva nos picos de CH, justificada pela disputa de maior formação desse composto, devido o teor de clínquer, ao passo que ocorre também um rápido consumo de CH, pela reação pozolânica promovida por esse nanomaterial. Ao avaliar a mistura 15MK (Figura 45c), verificou-se a presença de sílica na fase cristalina, assim como no difratograma do material metacaulim (Figura 34), o que pode ser um indicativo de um material com certa impureza em sua composição, o que também justifica a menor resistência à compressão dessa mistura, quando comparada com 2NS, em todas as idades. Essa presença de Quartzo nas misturas com metacaulim também foi constatado nos resultados de Andrade (2017). Quando os difratogramas da mistura ternária são analisados (Figura 45d), embora também seja possível observar a presença de sílica na fase cristalina (Quartzo), é verificado a baixa intensidade dos picos de CH, quando comparados as demais misturas, mostrando um consumo significativo de hidróxido de cálcio (CH) pelas reações químicas oriundas da sinergia do metacaulim e nanossílica, como já visto nos resultados de T.CH (%) (Fig. 44). Aos 28 dias, foi verificado por Rêgo *et al.* (2019) e Stefanidou *et al.* (2017) uma diminuição dos picos associados ao CH nas misturas ternárias com metacaulim e nanossílica, em comparação às demais misturas. Já

no estudo de Andrade *et al.* (2018), foi observado uma diminuição mais expressiva no pico de portlandita na idade de 3 dias para as misturas ternárias com nanossílica.

Figura 45- Difratoograma das misturas nas idades de 1,3 e 7 dias a) de referência (REF) b) binária com nanossílica (2NS) c) binária com metacaulim (15MK) d) ternária com metacaulim e nanossílica (13MK2NS). 1.:Portlandita; 2.: Calcita; 3.: Etringita; 4.:Dolomita; 5.: Larnita; 6.: Quartzo.



Os difratogramas apresentadas nas figuras 45 foram novamente analisados com base nas idades de ensaio. Essa avaliação foi realizada a partir da sobreposição das quatro misturas produzidas e isoladas nas idades de 1,3,7 dias, como visto nas imagens 46, 47, 48, respectivamente. Ao analisar os difratogramas na idade de 1 dia, é possível realizar uma comparação visual das intensidades dos picos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entre as misturas produzidas. Verifica-se que os picos de CH foram mais intensos na mistura REF, seguido da mistura 15MK, 2NS e 13MK2NS. Essa dados corroboram o que já foi apresentado no que tange o processo da reação pozolânica e, conseqüentemente, o consumo de CH para a produção hidratos siliciosos. Adicionalmente esse comportamento pôde também ser identificado nas misturas com idade de 3 e 7 dias, onde as misturas ternárias foi a mistura com a menor intensidade nos picos de CH para esta idade, cenário que corrobora os resultados quantitativos de %CH apresentados na Tabela 17

Figura 46- Difratoograma sobrepostos das misturas produzidas com 1 dia de hidratação, em detalhe a intensidade dos picos de Portlandita.

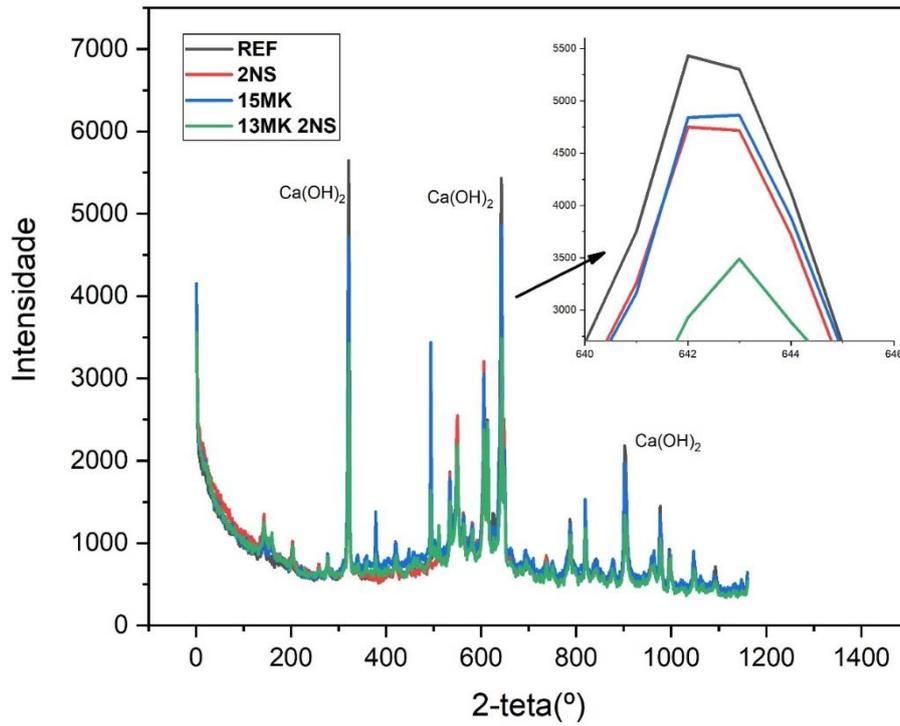


Figura 47- Difratoograma sobrepostos das misturas produzidas com 3 dias de hidratação, em detalhe a intensidade dos picos de Portlandita.

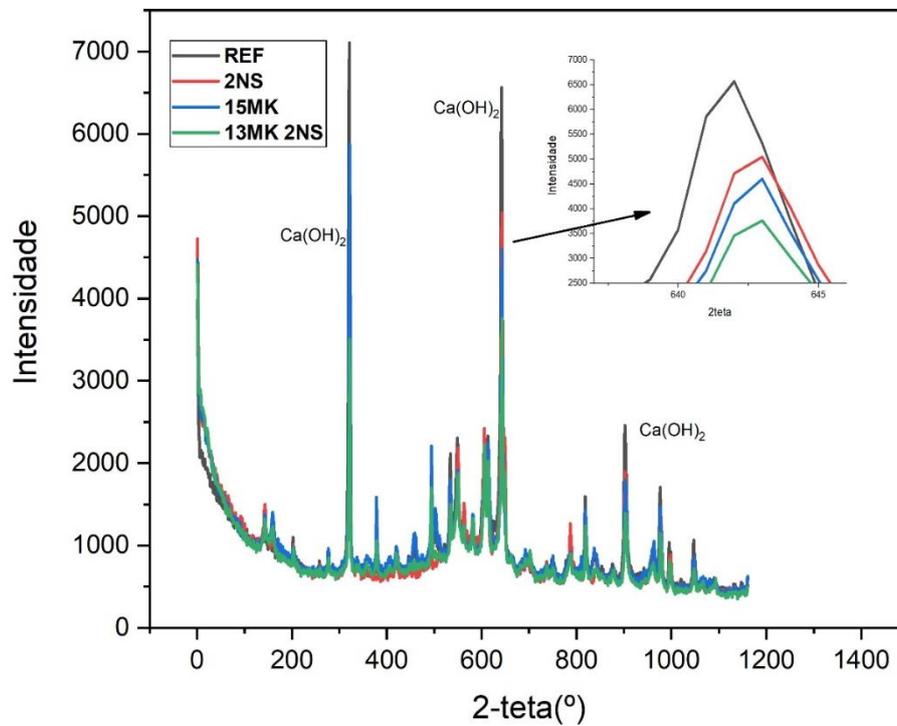
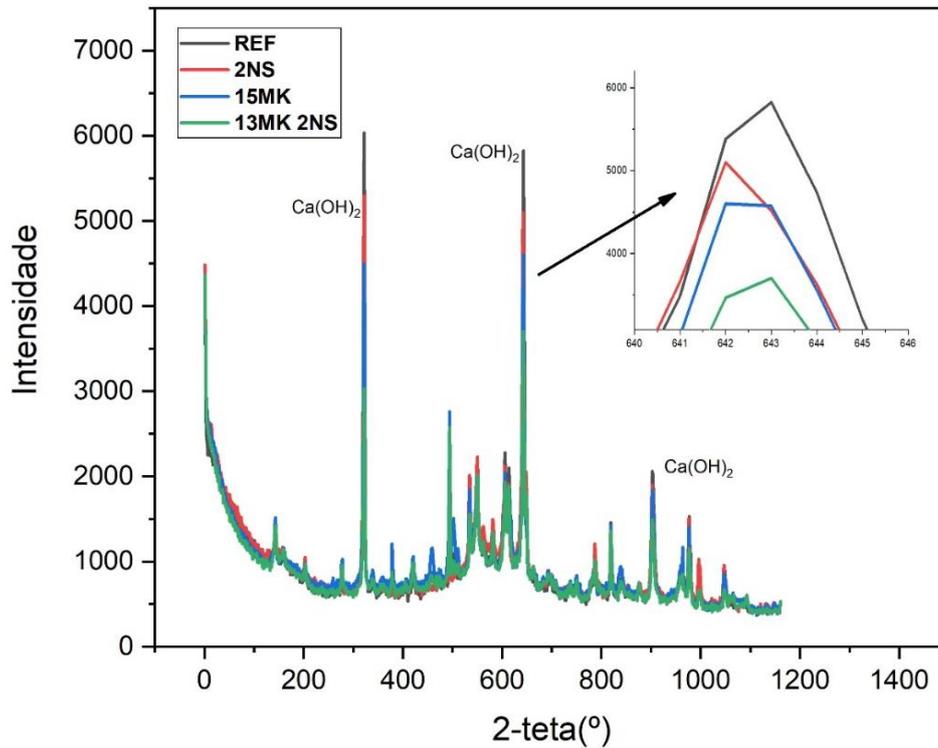


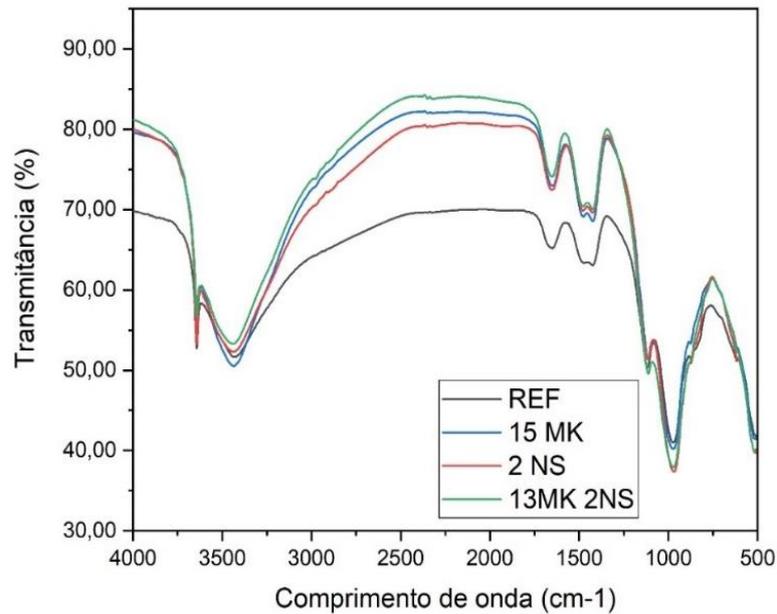
Figura 48- Difratoograma sobrepostos das misturas produzidas com 7 dia de hidratação, em detalhe a intensidade dos picos de Portlandita.



4.4.4 Espectroscopia no infravermelho

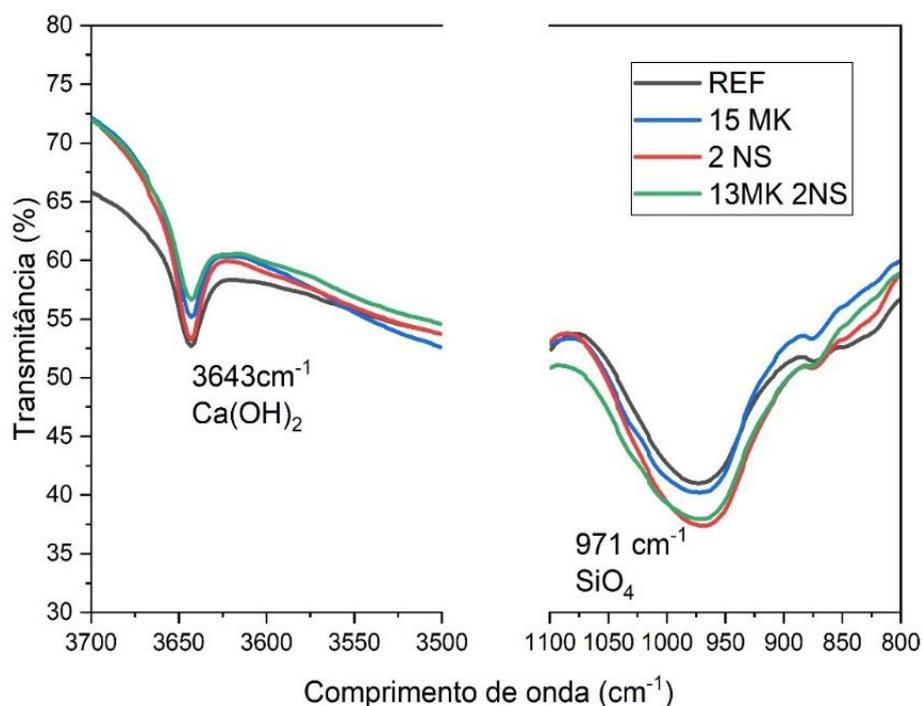
A espectroscopia no infravermelho foi realizada neste trabalho para estudar os produtos de hidratação das pastas com nanossílica coloidal e metacaulim nas idades iniciais de 1,3 e 7 dias. A figura 49 mostra os espectros de FTIR das amostras REF, 15MK, 2NS e 13MK2NS com 1 dia de hidratação. Para avaliação dos hidratos formados foram analisadas duas regiões, a referente às ligações de OH relacionadas ao CH no pico 3643cm^{-1} e às ligações Si-O correspondentes ao C-S-H/C-A-S-H no pico 971cm^{-1} .

Figura 49- Espectros na região do infravermelho das misturas com 1 dia de hidratação.



De forma a melhorar a visualização dos picos referentes especificamente ao C-S-H/C-A-S-H e CH, uma ampliação dos espectros nessas regiões é destacada nas figuras 50. Na região do espectro referente ao CH, verifica-se que o valor de transmitância nesse pico de 3643cm^{-1} é menor para a mistura REF, seguido pelas pastas 2NS, 15MK e 13MK2NS. Levando em consideração o caráter semiquantitativo da técnica, esses valores indicam os teores de CH das pastas, indicando que quanto menor a transmitância maior a quantidade desse composto na matriz. Ao analisar a região do espectro referente ao C-S-H nos picos de 971 cm^{-1} , verifica-se que os menores valores de transmitância foram detectados nas misturas contendo nanossílica coloidal, enquanto que as misturas REF e 15MK apresentaram maiores valores de transmitância, sugerindo menor formação de C-S-H/C-A-S-H, resultado que entra em consonância com os de resistência à compressão apresentados na Tabela 13, onde os menores valores de resistência com 1 dia foram registrados nas misturas REF e 15MK.

Figura 50- Espectros no infravermelho nas regiões do CH e C-S-H com 1 dia de hidratação



Aos 3 dias, na região do espectro referente ao CH, verifica-se que os menores valores de transmitância no pico de 3643 cm^{-1} referente ao CH foram observados das misturas de REF e 2NS, figura 51 e 52. Verifica-se que o maior valor de transmitância ocorreu na mistura com 15MK e seguido pela mistura ternária, 13MK2NS. Esse resultado entra em contraposição com o teor de CH aferido pelo ensaio de TG/DTG (Figura 44), onde a mistura ternária (13MK2NS) mostrou maior consumo de CH pela reação pozolânica aos 3 dias de hidratação. Embora os valores de transmitância das misturas na região do C-S-H estarem muito próximos, é possível identificar o comportamento dos espectros. Ao analisar a região do espectro referente ao C-S-H/C-A-S-H, verifica-se que os menores valores de transmitância foram detectados nas misturas contendo nanossílica coloidal, enquanto que as misturas REF e 15MK apresentaram maiores valores de transmitância, sendo coerente também com os dados de resistência obtidos neste estudo, como pode ser visto na tabela 13.

Figura 51- Espectros na região do infravermelho das misturas com 3 dias de hidratação

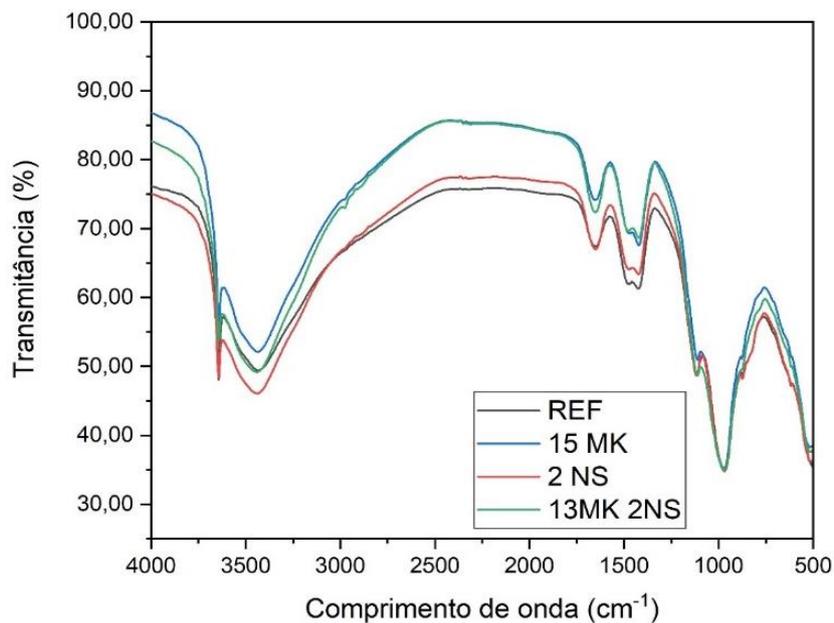
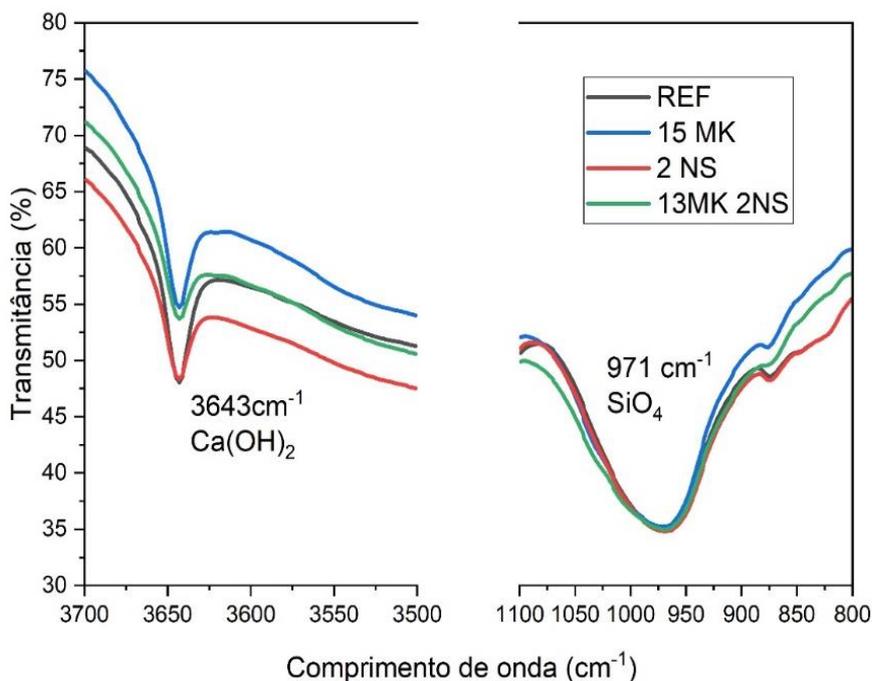


Figura 52- Espectros no infravermelho nas regiões do CH e C-S-H com 3 dias de hidratação



A figura 53 mostra os espectros de FTIR das amostras REF, 15MK, 2NS e 13MK2NS aos 7 dias de hidratação. A ampliação dos picos de interesse de CH e C-S-H/C-A-S-H são mostrados da figura 54.

Figura 53- Espectros na região do infravermelho das misturas com 7 dias de hidratação

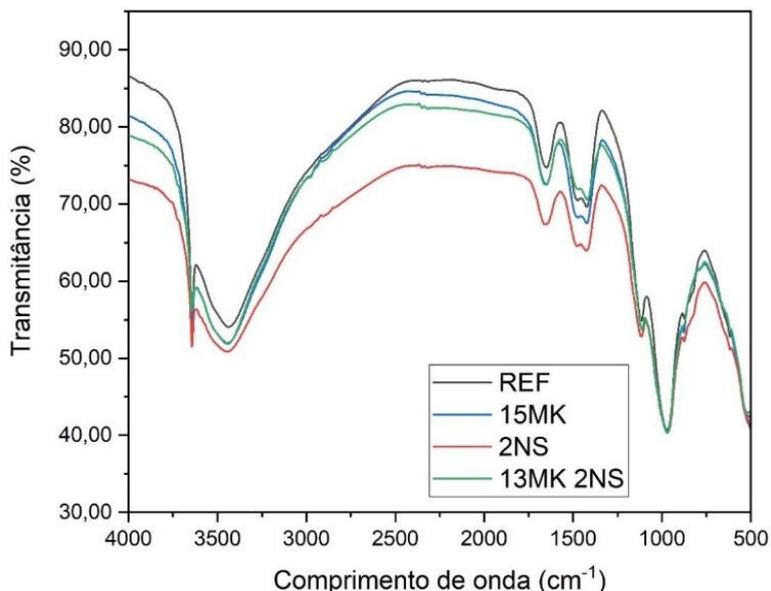
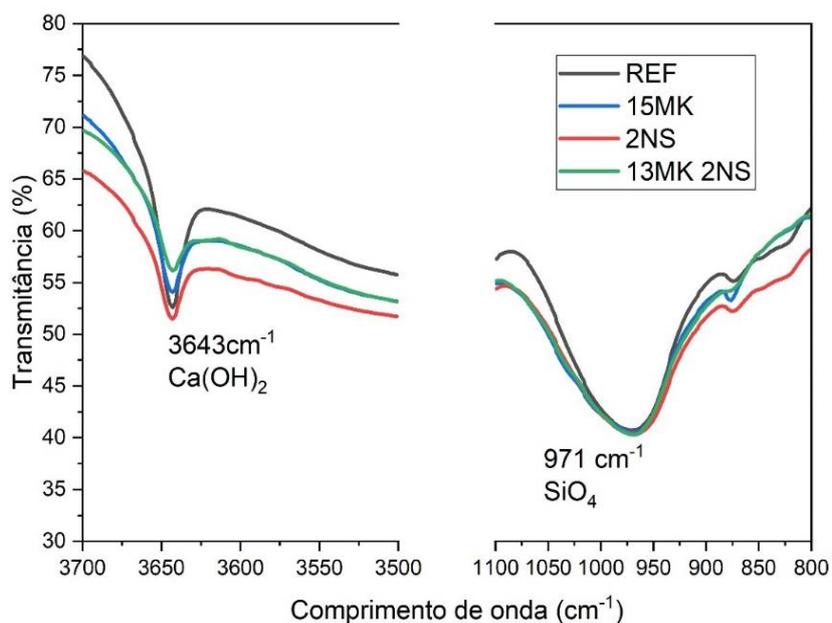


Figura 54- Espectros no infravermelho nas regiões do CH e C-S-H com 7 dias de hidratação



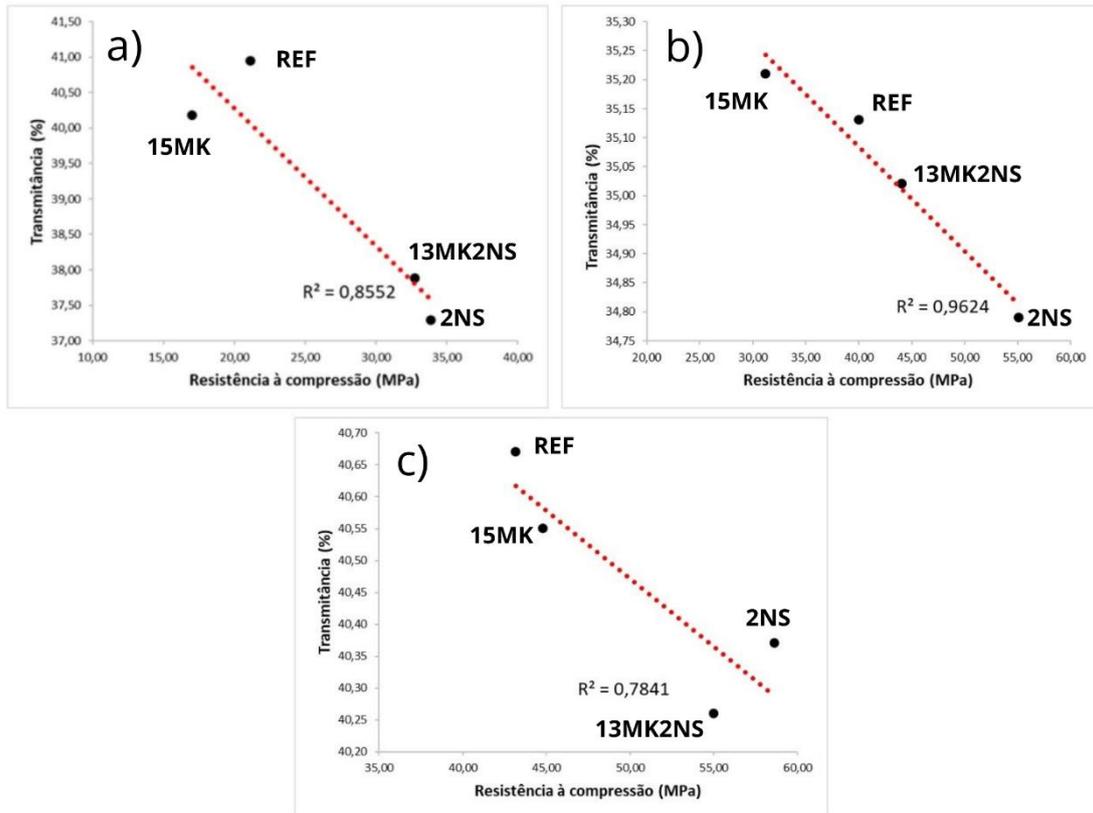
Com 7 dias de hidratação, as misturas 2NS e REF, com os maiores teores de clínquer, apresentaram menor transmitância na região de CH, cenário que não acorda com o que foi apresentado nos resultados de TG/DTG e DRX. No entanto, a mistura ternária (13MK2NS) ainda se manteve com o maior valor de transmitância, indicando menor quantidade de CH, tendo em vista o consumo em reação. Ao analisar os espectros na região do C-S-H/C-A-S-H, em torno de 971 cm^{-1} , embora seja possível ver uma proximidade dos valores de transmitância verifica-se que o comportamento desses

resultados se mostrou coerente com os das demais idades. O menor valor de transmitância foi verificado para a mistura 13MK2NS, seguido pela mistura de 2NS.

Os estudos que têm sido publicado na temática de misturas ternárias utilizando metacaulim e nanossílica avaliam as matrizes cimentícias apenas nas idades de 28 dias. Jamsheer *et al.* (2018) verificou que, aos 28 dias, a utilização de nanossílica e metacaulim promoveu um alargamento do pico de ligação Si-O, associado ao C-S-H e à inclusão de alumínio nas cadeias de C-S-H, este fenômeno foi observado neste estudo nas idades de 1, 3 e 7 dias, como mostrado nas figuras 50, 52 e 54. O método semi-quantitativo de FTIR aplicado neste estudo foi o proposto por Andrade *et al.* (2018). Estes autores verificaram que aos 28 dias, ocorreu a diminuição na intensidade do pico de CH das misturas ternárias, quando comparados às demais misturas produzidas. Esse comportamento descrito aos 28 dias foi verificado neste estudo ainda nas idades de 1,3 e 7 dias, como visto no espectros das figuras 50, 52, 54.

Ao analisar a dispersão de resultados avaliando os dados de transmitância na região de C-S-H e resistência à compressão como indicativo de formação de C-S-H/C-A-S-H (Figura 55), tendo em vista que não foi realizado um ensaio específico para quantificar esse hidrato, verifica-se que a premissa adotada para análise está coerente, na qual quanto maior a resistência à compressão das amostras, menor é a transmitância na região específica do C-S-H. Os resultados de coeficiente de determinação R^2 mostram alta correlação entre as variáveis transmitância e resistência à compressão, onde para as idades de 1,3 e 7 dias os resultados foram de 0,85, 0,96 e 0,78. Resultados que entram em acordo aos mostrados por Sousa (2020).

Figura 55- Relações de transmitância com resistência à compressão de todas as misturas produzidas nas idades de 1,3 e 7 dias



4.4.5 Ressonância magnética nuclear (^{29}Si)

A utilização do RMN serviu para avaliar o tamanho médio da cadeia (MCL) dos produtos de hidratação formados (C-S-H e C-A-S-H), com intuito de acompanhar as interações atômicas nas pastas nas idades iniciais ao incorporar a nanossílica com o metacaulim, a partir da quantificação do grau de conectividade dos silicatos (Q_n). Os resultados dos ensaios de ressonância magnética nuclear por RMN ^{29}Si contendo seus respectivos espectros deconvoluídos e as curvas resultantes das deconvoluções dos picos utilizados para análise são mostradas nas figuras 56, 57 e 58, nas idades de 1,3 e 7 dias de hidratação, respectivamente.

Figura 56- Deconvolução dos espectros das misturas com 1 dia de hidratação.

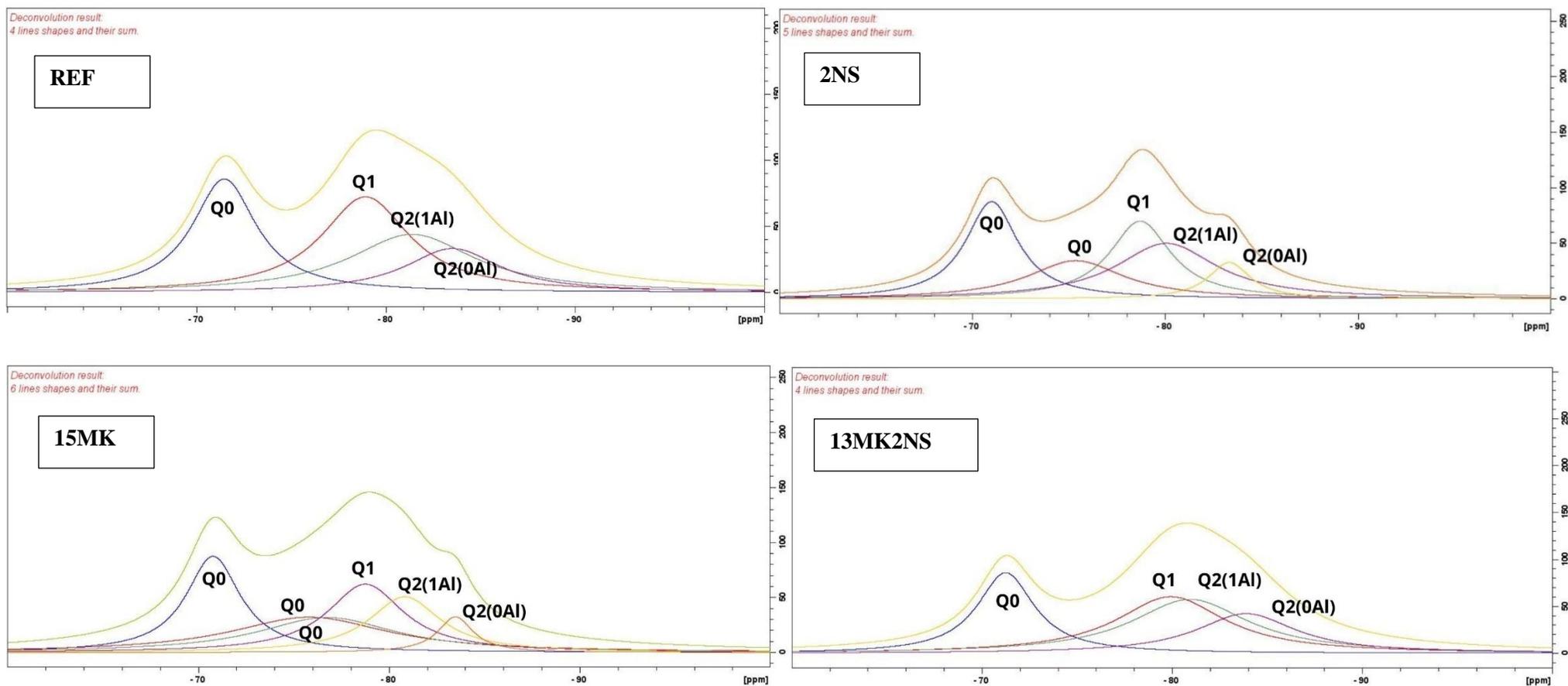


Figura 57- Deconvolução dos espectros das misturas com 3 dias de hidratação.

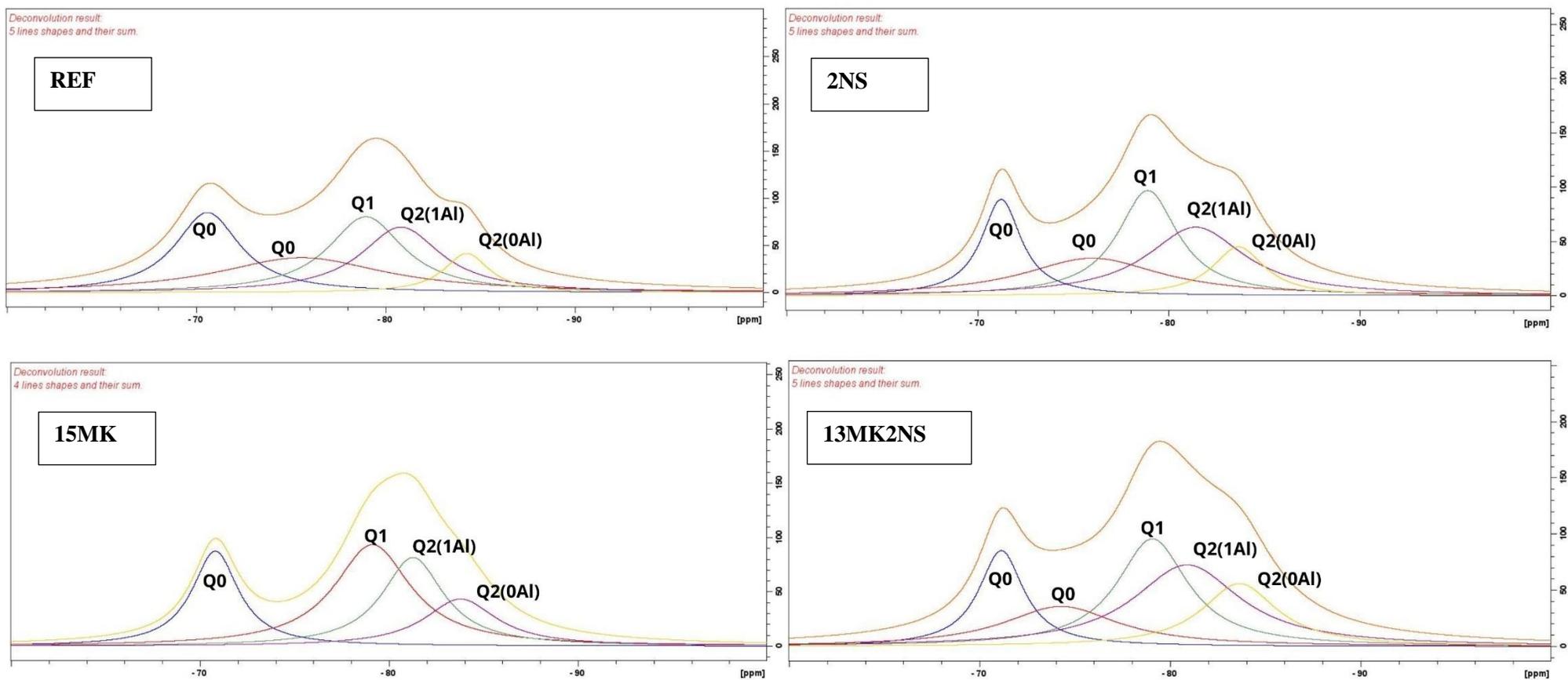
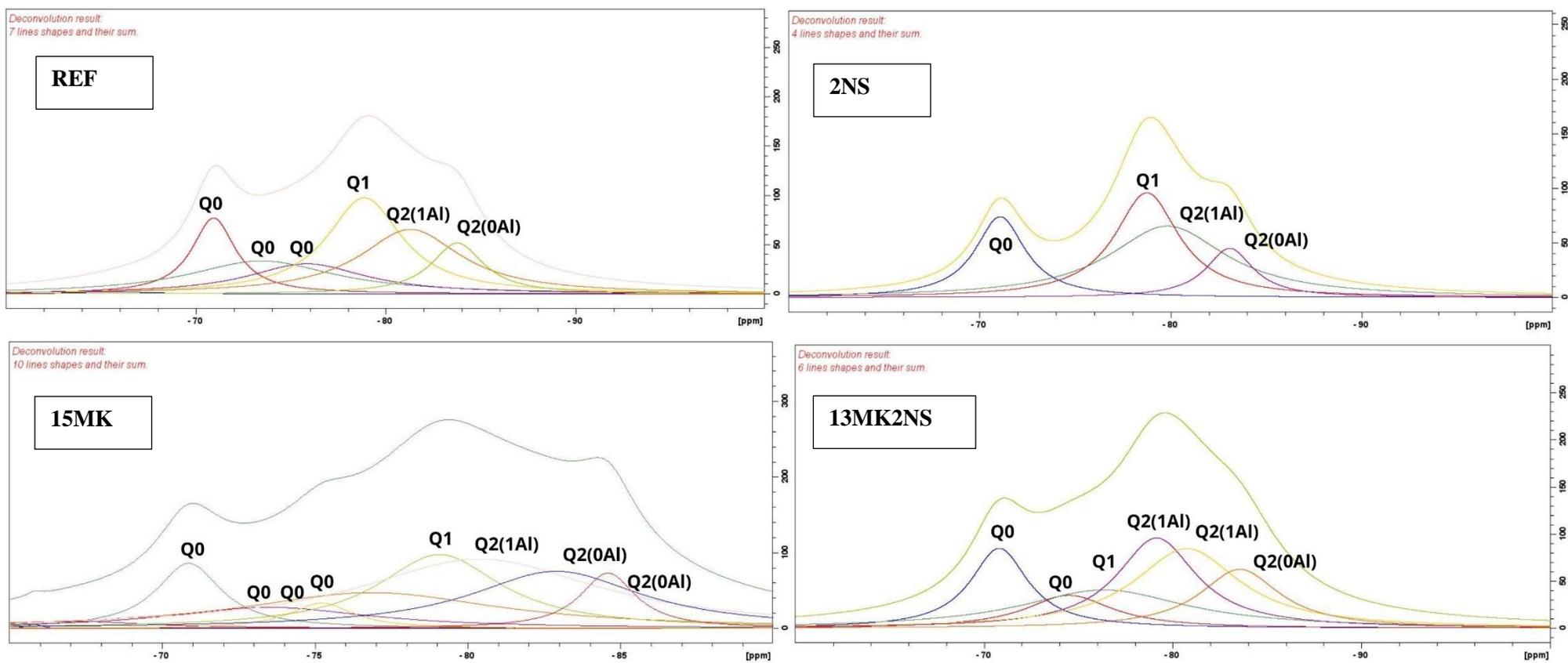


Figura 58- Deconvolução dos espectros das misturas com 7 dias de hidratação.



A deconvolução das curvas espectrais permite obter-se dados quantitativos a respeito da concentração de silício nas diferentes posições tetraédricas. Com a área dos picos referentes a posições Q_n (grau de conectividade do silicato) deconvoluídos foi realizado o cálculo do comprimento médio da cadeia (MCL) do C-S-H/C-A-S-H, utilizando a Equação (1) proposta por Richardson *et al.* (2014). As tabelas 18, 19 e 20 reúnem os resultados de RMN ²⁹Si referentes às misturas produzidas nas idades de 1,3 e 7 dias, respectivamente.

A partir da formulação proposta por Richardson *et al.* (2014), foi possível observar um aumento do comprimento médio da cadeia de C-S-H da maior parte das misturas utilizando MCS, em comparação com a mistura de referência. Ao avaliar o período inicial de hidratação na idade de 1 dia (Tabela 18), verifica-se os maiores valores de MCL para as misturas que utilizaram nanossílica, com 6,36 e 6,15 nas misturas 13MK2NS e 2NS, respectivamente. Este comportamento pode ser justificado pela elevada reatividade da nanossílica e rápida reação inicial que favorece a entrada de silício na estrutura de C-S-H, já evidenciada pelos estudos de Pérez *et al.* (2014) e pelos resultados de resistência mecânica (tabela 13). Os resultados de MCL da mistura ternária dão indício que nesse período já ocorre uma interação sinérgica entre a nanossílica e o metacaulim, tendo em vista que mesmo com teor de clínquer menor (85%) a mistura 13MK2NS consegue se sobressair no valor de MCL, quando comparada às demais misturas. Destaca-se que com 1 dia de hidratação, a mistura com 15% de metacaulim (15MK) não atingiu valor de MCL semelhante à mistura de referência, o que evidencia um comportamento reativo mais lento dessa mistura nessa idade, levando em consideração também o baixo consumo de CH obtidos a partir dos ensaios de TG/DTG (Tabela 17) e DRX (Figura 44), e pela baixa resistência à compressão nesta mesma idade (Tabela 13).

Tabela 18 – Comprimento médio da cadeia (MCL) de C-S-H/C-A-S-H das pastas a 1 dia.

PASTA	δ (ppm)	Cadeia	Área (adimensional)	Área (%)	MCL	Parâmetro <i>f</i>
					Richardson (2014)	
REF	-71,469	Q0	22.751,2960	26,78%	5,57	0,131
	-78,924	Q1	26.428,1250	31,11%		
	-81,376	Q2(1Al)	22.753,9960	26,78%		
	-83,523	Q2(0Al)	13.029,8600	15,34%		
2NS	-70,998	Q0	18.591,9010	24,61%	6,15	0,164
	-75,354	Q0	13.486,8610	17,85%		
	-78,702	Q1	17.459,2100	23,11%		
	-80,056	Q2(1Al)	20.430,0390	27,04%		
	-83,322	Q2(0Al)	5.582,5650	7,39%		
15MK	-70,799	Q0	19.544,5730	20,14%	4,76	0,132
	-75,838	Q0	20.670,2760	21,30%		
	-76,766	Q0	17.987,7320	18,54%		
	-78,779	Q1	19.408,4140	20,00%		
	-80,840	Q2(1Al)	14.753,1500	15,21%		
	-83,945	Q2(0Al)	4.659,7200	4,80%		
13MK2NS	-71,271	Q0	20.191,1860	21,90%	6,36	0,140
	-79,949	Q1	26.990,3780	29,28%		
	-80,959	Q2(1Al)	27.722,4080	30,07%		
	-83,911	Q2(0Al)	17.285,2530	18,75%		

Com 3 dias de hidratação (Tabela 19), a mistura 15MK apresentou um aumento no valor de MCL em relação à idade de 1 dia, no entanto, verificou-se ainda um valor inferior à mistura de referência. Ademais, em comparação com o resultado de MCL com 1 dia, a pasta 2NS apresentou menor valor, correspondente a 5,95, podendo ser um indício de estabilização do efeito da nanossílica utilizada de forma isolada, mas ainda apresentado valor acima do MCL da mistura REF. Aos 3 dias, a mistura ternária com metacaulim e nanossílica (13MK2NS) apresentou o maior valor de MCL, reflexo do aumento da área relativa de Q2, em relação as demais misturas com 3 dias de hidratação, e principalmente na fração Q2(1Al), oriunda da inserção do alumínio da cadeia.

Tabela 19 – Comprimento médio da cadeia (MCL) de C-S-H/C-A-S-H das pastas aos 3 dias.

PASTA	δ (ppm)	Cadeia	Área (adimensional)	Área (%)	MCL	Parâmetro <i>f</i>
					Richardson (2014)	
REF	-70,590	Q0	22.904,4530	21,93%	5,36	0,144
	-75,569	Q0	25.586,0340	24,50%		
	-78,960	Q1	25.144,3160	24,08%		
	-80,817	Q2(1A1)	23.006,9340	22,03%		
	-84,294	Q2(0A1)	7.779,9730	7,45%		
2NS	-71,264	Q0	14.396,7140	15,57%	5,95	0,151
	-76,018	Q0	19.521,2090	21,11%		
	-78,923	Q1	23.887,1290	25,83%		
	-81,430	Q2(1A1)	25.064,4060	27,10%		
	-83,662	Q2(0A1)	9.617,6340	10,40%		
15MK	-70,815	Q0	16.818,5620	20,96%	4,98	0,117
	-79,129	Q1	29.655,7640	36,96%		
	-81,273	Q2(1A1)	20.816,3090	25,94%		
	-83,793	Q2(0A1)	12.947,5480	16,14%		
13MK2NS	-71,145	Q0	15.721,1910	14,39%	6,65	0,149
	-74,271	Q0	16.794,2550	15,38%		
	-79,072	Q1	27.840,3840	25,49%		
	-80,885	Q2(1A1)	31.732,0810	29,05%		
	-83,637	Q2(0A1)	17.126,3150	15,68%		

Os resultados da Tabela 20 mostram que a mistura binária com nanossílica (2NS) aos 7 dias apresenta uma leve tendência de estabilização do tamanho da cadeia do C-S-H, corroborando assim com os resultados de evolução de resistência à compressão, apresentados na Figura 36, onde a resistência à compressão dessa mistura tende a se estabilizar a partir de 7 dias. Adicionalmente, é possível verificar uma tendência de aumento progressivo do MCL nas misturas com metacaulim ao longo das idades de hidratação, corroborando com os resultados da Figura 36, onde a mistura com metacaulim tendem a ter um crescimento contínuo, haja vista que a reação pozolânica do metacaulim se intensifica a partir de 7 dias de hidratação. A misturas 13MK2NS e 15MK apresentaram os maiores valores de MCL, com 10,78 e 10,33, respectivamente.

Tabela 20 – Comprimento médio da cadeia (MCL) de C-S-H/C-A-S-H das pastas aos 7 dias.

PASTA	δ (ppm)	Cadeia	Área (adimensional)	Área (%)	MCL	Parâmetro <i>f</i>
					Richardson (2014)	
REF	-65,627	Q0	673,0540	0,57%	5,45	0,140
	-70,928	Q0	13.863,1040	11,71%		
	-73,447	Q0	20.172,7960	17,05%		
	-75,833	Q0	14.869,9110	12,57%		
	-78,867	Q1	30.268,1560	25,58%		
	-81,291	Q2(1A1)	27.340,3120	23,10%		
	-83,771	Q2(0A1)	11.155,9340	9,43%		
2NS	-71,093	Q0	15.194,6630	18,85%	6,41	0,167
	-78,762	Q1	25.298,0820	31,39%		
	-79,847	Q2(1A1)	31.384,3090	38,94%		
	-83,095	Q2(0A1)	8.728,1040	10,83%		
15MK	-65,804	Q0	198,8920	0,10%	10,33	0,162
	-66,961	Q0	3.772,3440	1,88%		
	-70,857	Q0	14.332,8110	7,16%		
	-73,493	Q0	14.440,1900	7,21%		
	-75,203	Q0	5.410,1560	2,70%		
	-76,935	Q0	31.222,3420	15,59%		
	-79,059	Q1	30.823,2390	15,39%		
	-80,367	Q2(1A1)	56.432,0840	28,17%		
	-82,879	Q2(0A1)	33.195,0470	16,57%		
	-84,568	Q2(0A1)	10.484,6720	5,23%		
13MK2NS	-70,810	Q0	20.314,6360	13,51%	10,78	0,207
	-74,506	Q0	12.640,7350	8,41%		
	-76,366	Q1	28.142,5120	18,72%		
	-79,151	Q2(1A1)	31.603,0850	21,02%		
	-80,751	Q2(1A1)	36.995,1110	24,61%		
	-83,559	Q2(0A1)	20.651,7940	13,74%		

Nos estudos de Sousa e Rêgo (2021), Andrade *et al.* (2018), Jamsheer *et al.* (2018) e Andrade *et al.* (2019), verificou-se que aos 28 dias as misturas ternárias com metacaulim e nanossílica promoveram um aumento no valor de MCL, se sobressaindo sobre as demais misturas produzidas. Ao analisar os resultados apresentados Tabela 16, 17 e 18, é comprovado que a combinação desses MCS promove alteração na estrutura química do C-S-H (ou C-A-S-H) desde 1 dia de hidratação, apresentando os maiores de valores de MCL aos 1, 3 e 7 dias, quando comparada com as demais misturas. Adicionalmente, Sousa e Rêgo (2021) verificaram a presença de cadeia Q3 entre as faixas de -92 a -94 nas misturas contendo metacaulim, no entanto, nas análises dos espectros nas Figuras 54, 55 e 56 não foi possível verificar a formação dessa cadeia até 7 dias de hidratação, podendo

ser levantada a hipótese de que essa cadeia é formada com o aumento da reação mais intensa do metacaulim após o período de 7 dias.

As Tabelas 18, 19 e 20 apresentam os resultados de MCL e os valores de parâmetro f , correspondente à quantidade de alumínio inserida da estrutura do C-S-H/C-A-S-H, das misturas nas idades de 1,3 e 7 dias. Tendo em vista que o parâmetro f mede a fração de espaços na cadeia preenchidos por tetraedros de alumínio, os resultados mostraram que com 1 e 3 dias de hidratação a mistura 2NS apresentou os maiores valores de f , com 0,164 e 0,151, respectivamente. Kapeluszna *et al.* (2017) cita que esse comportamento pode ser explicado pela reação acelerada que esse nanomaterial possui no período inicial de reação e que ao diminuir a relação Ca/Si do C-S-H, facilita a inserção de alumínio já presente na matriz cimentícia. Ao comparar somente as misturas com o mesmo teor de clínquer e a mistura de referência, observa-se que a pasta ternária com nanossílica e metacaulim (13MK2NS) gerou um maior valor de f , com 0,140, 0,149 e 0,207 a 1, 3 e 7 dias, respectivamente. Ademais, destaca-se que aos 7 dias, com o resultado do parâmetro f da mistura 13MK2NS, pode-se assumir que mais de 1/5 dos locais de tetraedros são ocupados por tetraedro de alumínio na estrutura molecular do C-A-S-H, o que corrobora com a hipótese de haver uma reação sinérgica entre esses dois materiais. Ao comparar as misturas 13MK2NS e 15MK com 1 dia de hidratação, verifica-se que a mistura ternária apresentou aumento de 5% no valor de f , indicando que a substituição de 2% favoreceu a inserção do alumínio na estrutura do C-S-H já na idade especificada. Com 3 dias de hidratação, ocorreu um aumento de 21% nesse parâmetro, comparando-se a mistura 13MK2NS com 15MK. Aos 7 dias de hidratação, quando comparado com a idade de 3 dias, é possível observar que não houve crescimento maior que 21% no parâmetro f , o que indica nesta idade, ocorreu uma estabilização no efeito de incorporação alumínio na estrutura dos hidratos silicosos, refletido não diminuição do efeito da nanossílica a partir da idade de 7 dias, já visto nos demais ensaios microestruturais.

5. SÍNTESE DAS ANÁLISES DOS RESULTADOS

Ao analisar a demanda por aditivo superplastificante e os espalhamentos das pastas produzidas, verifica-se que dentre todas as misturas, as matrizes que utilizaram nanossílica demandaram maior quantidade de SP, para uma mesma trabalhabilidade. Este comportamento é justificado pelas características específicas da nanossílica que, segundo a literatura, podem ser a elevada superfície específica e pelo tamanho das partículas serem menores. A mistura ternária com metacaulim e nanossílica apresentou o maior consumo

de SP, por aliar também características no metacaulim na estrutura da matriz. Embora as misturas com nanossílica tenham apresentados maiores teores de SP, o período de indução dessas misturas não foi prolongado, tendo em vista que este parâmetro está associado ao tempo de pega do cimento.

Ao avaliar os resultados de resistência à compressão nas idades iniciais, a mistura binária com nanossílica (2NS) apresentou os maiores valores para 1,3 e 7 dias. Esse resultado é um reflexo dos apresentados pelos ensaios de calorimetria, onde o tempo do pico do C-S-H foi o menor dentre as misturas, e termogravimetria, onde o maior consumo de hidróxido de cálcio com 1 dia de hidratação ocorreu para esta mistura. A pasta binária com metacaulim (15MK) apresentou valores reduzidos em comparação com as demais, tendo em vista o teor de clínquer inferior (85%), apresentando crescimento de resistência a partir de 7 dias de hidratação. No geral, as misturas REF e 2NS apresentaram comportamento de estabilização aos 7 dias, enquanto as misturas com metacaulim apresentaram crescimento progressivo de resistência até 28 dias, com destaque para a mistura ternária 13MK2NS que mesmo com teor de substituição de 15% de cimento, apresentou tendência de aumento de resistência à compressão após os 28 dias de hidratação.

Embora os resultados comparativos de DRX tenham apresentado comportando consonante os de teor de hidróxido de cálcio no ensaio de TG/DTG nas idades de 1, 3 e 7 dias, a análise dos resultados de FTIR na região do CH mostraram leve divergência de valores, mas ainda assim as misturas 15MK e 13MK2NS apresentaram os maiores valores de transmitância, logo, menor presença de CH. Ao avaliar a região do C-S-H, pelo FTIR, observou-se boa correlação de transmitância com os resultados de resistência à compressão a 1,3 e 7 dias, com valores de R^2 acima de 0,78.

Ao comparar as alterações da formação do C-S-H, a partir dos resultados de MCL, foi possível constatar que a nanossílica facilitou a entrada de alumínio na cadeia do C-S-H, haja vista que a mistura ternária (13MK2NS) apresentou maior valor de MCL em todas as idades de análise, o que mostra ação sinérgica entre esses dois MCS. Com 1 e 3 dias de hidratação a mistura 15MK apresentou os menores valores de MCL, o que é justificado pela diminuição da disponibilidade de silício na matriz, pela substituição de 15% de clínquer. No entanto, o aumento do MCL desta mistura aos 7 dias reforça os argumentos de que o metacaulim intensifica suas reações a partir desta idade, como evidenciado pelos resultados de resistência mecânica. A análise do parâmetro f mostrou que a nanossílica,

mesmo na mistura binária (2NS) com menor disponibilidade de alumínio, incorporou alumínio, oriundo da matéria prima do cimento, na estrutura do C-S-H com os maiores valores de f nas idades de 1 e 3 dias, sendo superada pela mistura 13MK2NS aos 7 dias, idade na qual a mistura 2NS tende a se estabilizar, segundo os resultados de resistência à compressão. A partir da análise das misturas com mesmo teor de clínquer (15MK e 13MK2NS) e a mistura REF, verificou-se a contribuição expressiva do efeito da nanossílica para a incorporação de alumínio para a formação de C-A-S-H, tendo em vista os menores de f para as misturas REF e 15MK, nas idades de 1,3 e 7 dias.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho foi desenvolvido com o intuito de avaliar as alterações microestruturais de pastas ternárias de cimento Portland contendo metacaulim (MK) e nanossílica (NS) nas idades iniciais de 1,3 e 7 dias de hidratação, bem como avaliar o reflexo destas alterações na propriedade mecânica das misturas produzidas. Estudos progressos já evidenciaram o efeito sinérgico que o uso combinado do MK com NS exerce nas características das pastas de cimento Portland. Dessa forma, este estudo visou avaliar o período da hidratação que essas alterações são mais evidentes. No programa experimental foram avaliadas quatro misturas, sendo um de referência (REF), duas binárias com nanossílica (2NS) e metacaulim (15MK) de forma isolada e uma ternária com metacaulim e nanossílica (13MK2NS). Foram avaliados o teor de aditivo superplastificante necessário para as pastas alcançarem o mesmo espalhamento, a resistência à compressão e a microestrutura das amostras produzidas. Ao analisar os resultados neste estudo é possível chegar às seguintes conclusões

- A demanda por aditivo superplastificante aumentou com o uso de MCS, principalmente, nas misturas que utilizaram nanossílica coloidal. O aumento mais expressivo ocorreu na mistura ternária, tendo em vista os seus elevados valores de superfície específica.
- Nas idades iniciais de 1, 3 e 7 dias, a utilização da nanossílica foi um fator fundamental para ganho de resistência. Embora a mistura 2NS tenha apresentado os maiores valores de resistência à compressão a 1, 3 e 7 dias, a mistura ternária 13MK2NS apresentou resultados equiparados, o que evidencia a sinergia entre esses materiais, ao passo que mesmo com a substituição de 15% de clínquer foi possível obter resultados mecânicos expressivos.
- Ao analisar o comportamento de crescimento dos resultados de resistência à compressão, verificou-se que as misturas que não utilizaram metacaulim (REF e 2NS) apresentaram tendência de estabilização a partir de 3 dias, já as misturas com metacaulim (15MK e 13MK2NS) apresentaram tendência de crescimento mesmo após 28 dias.
- As misturas com a incorporação de nanossílica na matriz cimentícia apresentaram liberação de calor e reação mais acelerada, em comparação com as demais, evidenciada pela formação do pico de C-S-H/C-A-S-H em um período mais recente. Embora a mistura 13MK2NS tenha apresentado subsulfatação, não se identificou prejuízo nas propriedades

mecânicas da amostra nas idades de 1, 3 e 7 dias, em comparação com a mistura de referência.

- Os resultados qualitativos (DRX), quantitativos (TG/DTG) e semi-quantitativos (FTIR) do consumo de hidróxido de cálcio (CH) mostraram que a mistura ternária (13MK2NS) foi a que apresentou comportamento mais expressivo no consumo de CH a partir da reação pozolânica, dentre as misturas produzidas, principalmente a partir dos 3 dias de hidratação.
- Embora o uso isolado de MK não tenha contribuído para o aumento do MCL da cadeia do C-S-H/C-A-S-H com 1 e 3 dias de hidratação, o uso combinado com nanossílica favoreceu o aumento progressivo do MCL, indicando a importância da nanossílica para incorporação de alumínio para a formação do C-A-S-H desde 1 dia hidratação, tendo em vista que análise do parâmetro mostrou elevada incorporação de Al, mesmo em misturas cuja disponibilidade de alumínio era inferior.

Os resultados indicam que o efeito sinérgico entre MK e NS evidenciado por outros estudos ocorre de forma contínua ao longo da hidratação. Desde 1 dia de hidratação até, mais expressivamente, 7 dias, as alterações químicas oriundas da sinergia desses MCS, como elevado consumo de hidróxido de cálcio (CH), incorporação de alumínio na cadeia do C-S-H/C-A-S-H e aumento do MCL, influenciou diretamente nas propriedades mecânicas da pasta produzida, o que resulta em compostos com desempenho mais eficiente quando comparado com os demais. É possível confirmar também que, apesar do efeito sinérgico do MK e NS já iniciar com 1 dia, a reação pozolânica da NS é mais efetiva até o dia 3 e o efeito do MK é mais expressivo a partir de 7 dias.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos dados apresentados e das conclusões elucidadas, sugere-se os seguintes tópicos para desenvolvimento de novos estudos:

- Realizar o ensaio de MEV/EDS aos 1, 3 e 7 dias de hidratação, com objetivo de verificar o desenvolvimento das relações entre os elementos Si, Ca e Al no CA-S-H nessas misturas ternárias.
- Realizar o estudo dessas misturas ternárias com concretos convencionais, afim de verificar o comportamento desses MCS em maior escala.
- Realizar o estudo de durabilidade em concretos com misturas ternárias
- Entender o comportamento de inserção de alumínio na estrutura do C-A-S-H, a partir da utilização de outros MCS ricos em alumínio em conjunto com a nanossílica.

REFERÊNCIAS

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

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15894-1: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16607: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2017.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697: Cimento Portland — Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

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

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

AFZALI NANIZ, O., & MAZLOOM, M. Effects of colloidal nano-silica on fresh and hardened properties of self-compacting lightweight concrete. *Journal of Building Engineering*, 20, 400–410, 2018.

ALONGE, O.R; RAMLI, M.B; LAWALSON, T.J. Properties of hybrid cementitious composite with metakaolin, nanosilica and epoxy. **Construction and Building Materials**, 155, 740–750, 2017.

AMIN, M., & BASSUONI, M. T. Response of concrete with blended binders and nanoparticles to sulfuric acid attack. *Magazine of Concrete Research*, 70(12), 617–632, 2018.

ANDRADE, D. DA SILVA; SILVA RÊGO, J. H. DA; CESAR MORAIS, P.; FRÍAS ROJAS, M. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 18–26, 2018.

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

ANDRADE, D.; SILVA RÊGO, J. H. DA; MORAIS, P. C.; MENDONÇA LOPES, A. N. DE; ROJAS, M. F. Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-reactive supplementary cementitious materials (SCMs):

Microstructure and strength. **Construction and Building Materials**, v. 198, p. 445–455, 2019.

ANDREW, R. M. Global CO₂ emissions from cement production , 1928 – 2018. p. 1675–1710, 2019.

ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTIRENA, F., SCRIVENER, K.L., Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, **Cement and Concrete Research**, 42, p.1579-1589, 2012.

ASBRIDGE, A. H.; CHADBOURN, G. A.; PAGE, C. L. Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 11, p. 1567–1572, 2001.

BADOGIANNIS, E.; KAKALI, G.; DIMOPOULOU, G.; CHANIOTAKIS, E.; TSIVILIS, S. Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 2, p. 197–203, 2005.

BAHMANI, H., & MoSTOFINEJAD, D. Microstructure of ultra-high-performance concrete (UHPC) – A review study. *Journal of Building Engineering*, 50(January), 2022.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica*, São Paulo, v. 58, p. 36-42, 2012.

BARBHUIYA, S.; CHOW, P.; MEMON, S. Microstructure, hydration and nanomechanical properties of concrete containing metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 696–702, 2015

BERNAL, J., REYES, E., MASSANA, J., LEÓN, N., & SÁNCHEZ, E. Fresh and mechanical behavior of a self-compacting concrete with additions of nano-silica, silica fume and ternary mixtures. *Construction and Building Materials*, 160, 196–210, 2018.

BERODIER, A., SCRIVENER, K. 2014. Understanding the filler effect on the nucleation of growth of CS-H-. **Am. Ceram. Soc**, 97, 3764-3773.

BJÖRNSTRÖM, J.; MARTINELLI, A.; MATIC, A.; BÖRJESSON, L.; PANAS, I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement. **Chemical Physics Letters**, v. 392, n. 1–3, p. 242–248, 2004.

BOHAC, M., PALOU, M., NOVOTNY, R., MASILKO, J., VSIANSKY, D., STANEK, T., Investigation on early hydration of ternary ternary cement – blast furnace slag – metakaolin blends, **Construction and Building Materials**, 64, 333-341., 2014.

BULLARD, J., JENNINGS, H., LIVINGSTONE, R., NONAT, A., SHERER, G., SCHWEITZER, J., SCRIVENER, K.L., THOMAS, J., Mechanisms of cement hydration, *Cement and concrete research*, 41, p.1208-1223, 2011.

CABRERA, J.; ROJAS, M. F. Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system – *Cement Concrete Research*, v. 31, n. 2, p. 177-182, February, 2001.

CASSAGNABÈRE, F.; MOURET, M.; ESCAIDELAS, G.; BROILLIARD, P.; BERTRAND, A. Metakaolin a solution for the precast industry to limit the clinker content in concrete: mechanical aspects. *Construction and Buildings Materials*. v. 24, p.149 1109-1118, 2010.

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.

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

DEL BOSQUE, I. F.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; BLANCO-VARELA, M.T. Calorimetric study of the early stages of the nanosilica tricalcium Silicate hydration. Effect of temperature. ***Materiales de Construcción***, Vol 65, No 320 (2015).

DINAKAR, P.; SAHOO, P. K.; SRIRAM, G. Effect of Metakaolin Content on the Properties of High Strength Concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, v. 7, n. 3, p. 215-223, 2013.

DU, S.; GE, Y.; SHI, X. A targeted approach of employing nano-materials in high-volume fly ash concrete. ***Cement and Concrete Composites***, v. 104, 2019.

DUAN, P.; SHUI, Z.; CHEN, W.; SHEN, C. Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. ***Construction and Building Materials***, v. 44, p. 1–6, 2013.

E. GARCÍA-TAENGUA, M. SONEBI, K.M.A HOSSAIN, M. LACHEMI, J. KHATIB. Effects of the Addition of Nanosilica on the Rheology, Hydration and Development of the Compressive Strength of Cement Mortars. ***Composites Part B***, Vol. 81, pp. 120–129, 2015.

FALCAO, T.D.F. SANTOS, R.S. SOUSA, L.C. CARVALHO, M.T.M. Mapeamento sistematizado da literatura visando a aplicação sinérgica das ferramentas Lean e BIM. ***XVII Encontro nacional de tecnologia do ambiente construído***, 2018.

FERREIRA, A.; PEREIRA, E.; RAISDORFER, J. R.; MEDEIROS, M. H. F.; KLEIN, N. S. Efeito da Carbonatação na Durabilidade do Concreto Armado – Tópicos em Construção Civil – Capítulo 07, Toledo/PR, 2014

FLORES, Y. C. 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

GARCIA, R.; HENAO, N.; LA RUBIA, M. A. DE; MORAGUES, A.; FERNANDEZ, J. Early contributing nanostructured cementitious matrix designs: Benefits in durable features at early ages. **Construction and Building Materials**, v. 241, 2020.

GARCÍA-TAENGUA, E; SONEBI, M; HOSSAIN, K.M.A; LACHEMI, M; KHATIB, J. Effects of the Addition of Nanosilica on the Rheology, Hydration and Development of the Compressive Strength of Cement Mortars. *Composites Part B*, Vol. 81, pp. 120–129, 2015.

GARG, R., BANSAL, M., & AGGARWAL, Y. Strength, rapid chloride penetration and microstructure study of cement mortar incorporating micro and nano silica. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(5), 3697–3713, 2016.

GESOGLU, M., GÜNEYISI, E., ASAAD, D. S., & MUHYADDIN, G. F. Properties of low binder ultra-high performance cementitious composites: Comparison of nanosilica and microsilica. *Construction and Building Materials*, 102, 706–713, 2016.

GHAFOORI, N., BATILOV, I., NAJIMI, M., & SHARBAF, M. Sodium sulfate resistance of mortars containing combined nanosilica and microsilica. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(7), 2018.

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

GÜLŞAN, M. E.; ALZEEBAREE, R.; RASHEED, A. A.; NIŞ, A.; KURTOĞLU, A. E. Development of fly ash/slag based self-compacting geopolymer concrete using nanosilica and steel fiber. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 271–283, 2019.

HAMEED, M. H.; ABBAS, Z. K.; ALI AL-AHMED, A. H. Fresh and Hardened Properties of Nano Self-Compacting Concrete with Micro and Nano Silica. **3rd International Conference on Engineering Sciences, ICES 2019. Anais...** Department of Civil Engineering, Baghdad University, Baghdad, Iraq: Institute of Physics Publishing, 2020

HENDI, A., RAHMANI, H., MOSTOFINEJAD, D., TAVAKOLINIA, A., & KHOSRAVI, M. Simultaneous effects of microsilica and nanosilica on self-consolidating concrete in a sulfuric acid medium. *Construction and Building Materials*, 152, 192–205, 2017.

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

JALAL, M., MANSOURI, E., SHARIFIPOUR, M., & POULADKHAN, A. R. Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance

self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles. *Materials and Design*, 34, 389–400, 2012.

JALAL, M.; TEIMORTASHLU, E.; GRASLEY, Z. Performance-based design and optimization of rheological and strength properties of self-compacting cement composite incorporating micro/ nano admixtures. **Composites Part B: Engineering**, v. 163, p. 497–510, 2019.

JAMSHEER, A. F.; KUPWADE-PATIL, K.; BÜYÜKÖZTÜRK, O.; BUMAJDAD, A. Analysis of engineered cement paste using silica nanoparticles and metakaolin using ²⁹Si NMR, water adsorption and synchrotron X-ray Diffraction. **Construction and Building Materials**, v. 180, p. 698–709, 2018.

KAARTHIKEYAN, C., SENTHIL SELVAN, S., & BALAJI, E. Flexural behaviour of nano material concrete beam subjected to various levels of corrosion. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 8(4), 131–140, 2017.

KANTRO, D. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste. *Cement, Concrete and Aggregates*, v. 2, n. 2, p. 95-102, 1980.

KAPELUSZNA, E. et al. Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. **Construction and Building Materials**, v. 155, p. 643–653, 2017.

KAWASHIMA, S. et al. Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, v. 36, n. 1, p. 8–15, 2013.

KIRCHHEIM, A. P.; PASSUELLO, A.; DAL MOLIN, D. C. C.; SILVA FILHO, L. C. P. - Concreto branco – Concreto: Ciência e Tecnologia. – São Paulo: IBRACON, 2011

KOCAK, Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement. **Journal of Building Engineering**, v. 31, p. 101419, 2020.

LI, L. G., ZHENG, J. Y., ZHU, J., & KWAN, A. K. H. (2018). Combined usage of micro-silica and nano-silica in concrete: SP demand, cementing efficiencies and synergistic effect. *Construction and Building Materials*, 168, 622–632, 2018.

LI, L. G., ZHU, J., HUANG, Z. H., KWAN, A. K. H., & LI, L. J. Combined effects of micro-silica and nano-silica on durability of mortar. *Construction and Building Materials*, 157, 337–347, 2017.

LI, L. G.; ZHUO, Z. Y.; KWAN, A. K. H.; ZHANG, T. S.; LU, D. G. Cementing efficiency factors of ceramic polishing residue in compressive strength and chloride resistance of mortar. **Powder Technology**, v. 367, p. 163–171, 2020.

LIM, S.; MONDAL, P. Effects of incorporating nanosilica on carbonation of cement paste. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 10, p. 3531–3540, 2015.

LU, J.-X.; POON, C. S. Improvement of early-age properties for glass-cement mortar by

MAJSTOROVIĆ, F., SEBERA, V., MRAK, M., DOLENEC, S., WOLF, M., & MARROT, L. Impact of metakaolin on mechanical performance of flax textile-reinforced cement-based composites. *Cement and Concrete Composites*, 126, 2021.

MARCHON, D., FLATT, R.J. Mechanisms of cement hydration. **Science and Technology of Concrete Admixtures**. Elsevier, p. 129-146, 2016.

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

MARSILIO, M.; CAPPELLARO, G.; CUCCURULLO, C. The intellectual structure of research into PPPs: A bibliometric analysis, **Public Management Review** V. 13, 763–782, 2011.

MASSANA, J., REYES, E., BERNAL, J., LEÓN, N., & SÁNCHEZ-ESPINOSA, E. Influence of nano- and micro-silica additions on the durability of a high-performance self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 165, 93–103, 2018.

MEDINA, E. A. Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio – Dissertação de mestrado – Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2011.

MENA, J.; GONZÁLEZ, M.; REMESAR, J. C.; LOPEZ, M. Developing a very high-strength low-CO₂ cementitious matrix based on a multi-binder approach for structural lightweight aggregate concrete. **Construction and Building Materials**, v. 234, 2020.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais, Ed. IBRACON, 3^a. Edição, São Paulo, Brasil, 2014.

MO, Z.; WANG, R.; GAO, X. Hydration and mechanical properties of UHPC matrix containing limestone and different levels of metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 256, p. 119454, 2020.

MOHAMMED, A. M., AL-HADITHI, A. I., & ASAAD, D. S. Investigating Transport Properties of Low-Binder Ultrahigh-Performance Concretes: Binary and Ternary Blends of Nanosilica, Microsilica and Cement. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2020.

MONASTERIO, M; GAITERO, J.J; ERKIZIA, E; GUERRERO, A.M; BUSTOS, L.A. MICCIO, J.S. DOLADO, S. CERVENY. Effect of addition of silica- and amine functionalized silica-nanoparticles on the micro- structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel. **J Colloid Interface Sci** 450:109–118, 2015.

MOREIRA, CHRISTIAN. Efeitos do Teor de Gipsita na Microestrutura de Pastas de Cimento LC3. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 216p, 2020

NAJIGIVI, A., KHALOO, A., IRAJI ZAD, A., & ABDUL RASHID, S. An Artificial Neural Networks Model for Predicting Permeability Properties of Nano Silica-Rice Husk

Ash Ternary Blended Concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 7(3), 225–238, 2013.

NETO, J.D. S. A., DE LATORRE, A.G., KIRCHHEIM, A.P Effects of sulfates on hydration of Portland cement - a review. **Construction and Building materials**, 279, 2021.

NETO, J.S.A; SANTOS, T.A.; PINTO, S.A.; DIAS, C.M.R.; RIBEIRO, D.V. Effects of the combined use of carbono nanotubes (CNT) and metakaolin on the properties of cementitious matrices. **Construction and Building Materials** 271 (121903), 2021.

NEVILLE, A.M., “Properties of Concrete” (5th ed.), Prentice Hall/Pearson, Harlow, U.K., 2013.

NORHASRI, M. S. M.; HAMIDAH, M. S.; FADZIL, A. M. Applications of using nano material in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 91–97, 2017.

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

OLIVEIRA, A. P. O. Estudo de matrizes cimentícias ternária contendo sílica ativa e nanossílica. 2019. 169 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019.

PAPATZANI, S.; PAINE, K. Optimization of Low-Carbon Footprint Quaternary and Quinary (37% Fly Ash) Cementitious Nanocomposites with Polycarboxylate or Aqueous Nanosilica Particles. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, 2019.

PAULON, V.; KIRCHEHEIM, A. O. Nanoestrutura e Microestrutura do Concreto Endurecido. In: ISAIA, G.C. (Ed.), **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. Ed. São Paulo: Ibracon,. P. 584-614, 2011.

PELLEGRINI-CERVANTES, M. J., BARRIOS-DURSTEWITZ, C. P., NUÑEZ-JAQUEZ, R. E., ARREDONDO-REA, S. P., BALDENEBO-LOPEZ, F. J., RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, M., CEBALLOS-MENDIVIL, L. G., CASTRO-BELTRÁN, A., FAJARDO-SAN-MIGUEL, G., ALMERAYA-CALDERON, F., & MARTINEZ-VILLAFANE, AB. Performance of chlorides penetration and corrosion resistance of mortars with replacements of rice husk ash and nano-SiO₂. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(1), 332–346, 2015.

PÉREZ, G. et al. Structural characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra. *Journal of Materials Science*, v. 49, n. 1, p. 142–152, 2014.

PRASATH, S., SELVAN, S. S., & BALAJI, E. Experimental study of nano silica and silica fume concrete column subjected to corrosion. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 8(3), 708–719, 2017.

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**, 290, 125852, 2021.

REDDYA, A. N.; MEENA, T. An experimental study on effect of Colloidal Nano-Silica on tetranary blended concrete. **Advances in Concrete Construction**, v. 7, n. 2, p. 107–115, 2019.

RÊGO, J. H. DA S.; ROJAS, M. F.; TERRADES, A. M.; FERNÁNDEZ-CARRASCO, L.; MORALES, E. R.; ROJAS, M. I. S. DE. Effect of partial substitution of highly reactive mineral additions by Nanosilica in cement pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 1, p. 1–11, 2019.

RICHARDSON, I. G. **Model structures for C-(A)-S-H(I)**. Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials, v. 70, n. 6, p. 903–923, 2014.

RICHARDSON, I. G. **The nature of C-S-H in hardened cements**. Cement and Concrete Research, v. 29, n. 8, p. 1131–1147, 1999.

ROADMAP tecnológico do cimento: **potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050** / coordenado por Gonzalo Visedo e Marcelo Pecchio. Rio de Janeiro: SNIC, 2019.

RONG, Z.; ZHAO, M.; WANG, Y. Effects of modified nano-SiO₂ particles on properties of high-performance cement-based composites. *Materials*, v.13(3), p.1–12. 2020.

ROYAL, M. Caracterização da nanossílica. Documento de acesso exclusivo em meio eletrônico via e-mail, 2019.

ROYCHAND, R.; SILVA, S. DE; SETUNGE, S. Nanosilica modified high-volume fly ash and slag cement composite: Environmentally friendly alternative to OPC. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, n. 4, 2018.

RUVIARO, A. S., SILVESTRO, L., SCOLARO, T. P., DE MATOS, P. R., & PELISSER, F. Use of calcined water treatment plant sludge for sustainable cementitious composites production. In **Journal of Cleaner Production** (Vol. 327), 2021.

SASTRI, M. V. S. S.; JAGANNADHA RAO, K.; BHIKSHMA, V. Estimation of compressive strength of concrete by testing the pozzolanic reactions of blended cement mortars using bolomey's equation. **International Journal of Recent Technology and Engineering**, v. 8, n. 3, p. 6525–6534, 2019.

SCRIVENER K.L., AVET, F., MARAGHECHI, H., ZUNINO, F., STON, J., HANPONGPUN, W., FAVIER, A., Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3), **Green materials**, 7,3-14, 2019.

SCRIVENER, K.; MARTIRENA, F.; BISHNOI, S.; MAITY, S. Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 114, n. March 2017, p. 49–56, 2018.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R. AND; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 2016.

SHAFIQ, N.; KUMAR, R.; ZAHID, M.; TUFAIL, R. F. Effects of modified metakaolin using nano-silica on the mechanical properties and durability of concrete. **Materials**, v. 12, n. 14, 2019.

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

SHE, W.; DU, Y.; MIAO, C.; LIU, J.; ZHAO, G.; JIANG, J.; ZHANG, Y. Application of organic- and nanoparticle-modified foams in foamed concrete: Reinforcement and stabilization mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 106, p. 12–22, 2018.

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3–4, p. 392–400, 2009

SILVESTRE, J.; SILVESTRE, N.; BRITO, J. DE. Review on concrete nanotechnology. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 20, n. 4, p. 455–485, 2016.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHAH, S.P.; SHARMA, U. Studies on Hydration of tricalcium Silicate Incorporating Silica Nano-particles. **Springer International Publishing Switzerland. Nanotechnology in Construction**, 2015

SOUSA, M. I. C.; SILVA RÊGO, J. H. DA; MARTIRENA-HERNANDEZ, J. F.; ALUJAS-DÍAZ, A.; AMADOR-HERNANDEZ, M. **Mechanical Strength Analysis of Ternary Cement Pastes Containing Nanosilica and Metakaolin**. Brasília, DF 910-900, Brazil: Springer Netherlands, v. 22, 2020.

SOUSA, M.I.C. Microestrutura de pastas de cimento ternárias com metacaulim e nanossílica. 2019. 123f. Dissertação (Mestrado em estruturas e construção civil) – Universidade de Brasília. Brasília, 2019.

STEFANIDOU, M; TSARDAKA, E.C; PAVLIDOU, E. Influence of nano-silica and nano-alumina in lime-pozzolan and lime-metakaolin binders. **Materials Today: Proceedings**, 4(7), 6908–6922, 2017.

TOBÓN, J. I. et al. Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 736–742, nov. 2012

VAMSI KRISHNA, I., & VISWESWARA RAO, V. K. Experimental study of compressive strength and micro structural analysis of reactive powder concrete with different dosages of nano-silica. *International Journal of Scientific and Technology Research*, 9(1), 2049–2053, 2020.

VARGHESE, L.; KANTA RAO, V. V. L.; PARAMESWARAN, L. Comparison of efficiency of colloidal nanosilica and microsilica in cement concrete. **Indian Concrete Journal**, v. 91, n. 9, p. 37–46, 2017.

VASCONCELLOS, J.S; MARTINS, G.L.O; OLIVEIRA, G.A.R; LIÃO, M.L; RÊGO, J.H.S; SARTORATTO, P.P.C. Effect of amine functionalized nanosilica on the cement hydration and on the physical-mechanical properties of Portland cement pastes. **Journal of Nanoparticle Research**, 22(8), 2020.

VIZCAÍNO-ANDRÉS, L. M.; SÁNCHEZ-BERRIEL, S.; DAMAS-CARRERA, S.; PÉREZ-HERNÁNDEZ, A.; SCRIVENER, K. L.; MARTIRENA-HERNÁNDEZ, J. F. Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement. **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 317, p. e045, 2015.

WANG, Y; XU, Z; WANG, J; ZHOU, Z; DU, P; CHENG, X. Synergistic effect of nanosilica and silica fume on hydration properties of cement-based materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019.

Y. WANG, Z. XU, J. WANG, Z. ZHOU, P. DU, X. CHENG. Synergistic effect of nanosilica and silica fume on hydration properties of cement-based materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2019.

YILDIRIM, G.; DÜNDAR, B.; ALAM, B.; YAMAN, I. O.; ŞAHMARAN, M. Role of nanosilica on the early-age performance of natural pozzolan-based blended cement. **ACI Materials Journal**, v. 115, n. 6, p. 969–980, 2018.

ZAHEDI, M., RAMEZANIANPOUR, A. A., & RAMEZANIANPOUR, A. M. Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration. *Construction and Building Materials*, 78, 354–361, 2015.

ZAPATA-ORDUZ, L. E., PORTELA, G., & SUÁREZ, O. M. Tensile behavior by weibull analysis in binary, ternary, and quaternary concretes designed with micro and nano-silica additions. In B. A.T., F. D.M., & B. T.N. (Eds.), 8th International Conference on Bridge Maintenance, Safety and Management, IABMAS 2016 (pp. 1254–1261), 2016.

ZHAO, L.; GUO, X.; LIU, Y.; GE, C.; GUO, L.; SHU, X.; LIU, J. Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites. **The Royal Society of Chemistry**, 7, 16688–16702, 2017.

ZUNINO, F. SCRIVENER, K. The influence of filler effect on the sulfate requirement of blended cmentes. **Cement Concre. Res.** 162, 105918, 2019.