



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Mecânica

ANTONIA ALANA LIMA PACHECO

Estudo da adição de nanopartículas de quartzo em materiais cimentícios

CAMPINAS
2017

ANTONIA ALANA LIMA PACHECO

Estudo da adição de nanopartículas de quartzo em materiais cimentícios

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA
ANTONIA ALANA LIMA PACHECO, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. CARLOS KENICHI SUZUKI.

.....
ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS
2017**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 156003/2015-5

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6470-5849>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

P115e Pacheco, Antonia Alana Lima, 1993-
Estudo da adição de nanopartículas de quartzo em materiais cimentícios /
Antonia Alana Lima Pacheco. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Mecânica.

1. Cimento portland. 2. Materiais compósitos. 3. Microestrutura. 4. Quartzo.
I. Suzuki, Carlos Kenichi, 1945-. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of the addition of quartz nanoparticles in cementitious materials

Palavras-chave em inglês:

Portland cement

Composite materials

Microstructure

Quartz

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestra em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Carlos Kenichi Suzuki [Orientador]

Noé Cheung

Carlos Eduardo Marmorato Gomes

Data de defesa: 25-07-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MANUFATURA E
MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Estudo da adição de nanopartículas de
quartzo em materiais cimentícios**

Autor: Antonia Alana Lima Pacheco
Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Prof. Dr. Noé Cheung
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Eduardo Marmorato Gomes
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 25 de julho de 2017.

Dedicatória

À minha família, rocha da minha vida, sem a qual eu não poderia firmar meus pés.

Agradecimentos

Antes de tudo, agradeço a Deus por estar presente durante todo o mestrado, por me guiar e por me proteger. A Ele toda a honra, mais uma vez e sempre.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, por me confiar este projeto, pela orientação e pelo suporte durante a pesquisa.

Agradeço a todo LIQC, especialmente aos meus colegas de laboratório Murilo Santos por ter acreditado no meu trabalho desde o início, pela grande assistência e pelas discussões criativas, sem as quais eu não teria conseguido realizar este estudo e Egont Schenkel pelo ensino das técnicas de caracterização, pela disposição em ajudar e pela valiosa amizade. Agradeço também ao Prof. Dr. Eric Fujiwara pelas ideias e correções que contribuíram muito para o meu desenvolvimento acadêmico e ao Claudio Silveira, pela disposição e por toda a assistência técnica necessária para que o projeto saísse do papel.

Sou sinceramente grata à Prof. Dra. Mônica Barbosa pela parceria durante a condução do projeto, pela grande contribuição, assim como pelas discussões e reuniões. Agradeço ao colega, que tenho a honra de também chamar de amigo, Renan Serralvo pela colaboração na pesquisa, por toda a gigantesca ajuda na realização dos ensaios e pelas discussões preciosas. Agradeço à PUC de Campinas pela disposição dos laboratórios, em especial aos técnicos Igor, Wesley e Joventino pela enorme ajuda na execução dos ensaios mecânicos, pelas risadas e pela amizade.

A todos os funcionários da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp que ajudaram a realização deste trabalho, em especial à Claudenete pela ajuda durante as microscopias realizadas na Unicamp. Ao Renato, do laboratório de vácuo do IFGW da Unicamp, pela ajuda com o vácuo das amostras e por sempre se mostrar solícito quando eu precisei.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelo suporte e pela disponibilização das instalações e equipamentos, especialmente ao microscopista Fabiano pela ajuda na operação do MEV.

Agradeço também às empresas HolcimLafarge, Grace e Beneficiamento de Minérios Rio Claro (BMRC) pela doação dos materiais e colaboração.

Sou eternamente grata ao meu marido, Pedro, pelo suporte durante esses dois nada fáceis anos, pelas idas e vindas, pelo companheirismo, pelo carinho e amor e por nunca

duvidar da minha capacidade. À minha mãe, Lenice, pelo amor incondicional, por ter me ensinado a lutar e não desistir, pelo suporte emocional e pelas viagens nos momentos certos. Enfim, a toda a minha família, minha base, minha raiz, a quem este trabalho é dedicado.

Sou grata a todos os amigos que me acompanharam nessa jornada, nunca me esquecerei de nenhum de vocês. Aqui faço questão de mencionar as minhas primeiras amizades na Unicamp, Henrique, Juliana e Mário, por fazerem as aulas mais divertidas e os dias mais leves. Ao meu grande amigo Fábio, por ser a melhor companhia e por me adotar no grupo, e também à Stefany e ao Havner pela verdadeira amizade. Agradeço aos amigos Ingrid, Murilo, Oscar e Carlos por me fazerem sentir parte do LabMeC e do LabMEM, especialmente ao Rafael, pelo companheirismo e por ser o melhor amigo que eu poderia encontrar. Agradeço às minhas meninas da república Fionas por serem a família que me faltava nesse pedacinho de Campinas, em especial à Priscilla pela ajuda acadêmica e por ser alguém que posso chamar de irmã.

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado necessária para a realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão do meu mestrado. Eu não teria chegado até aqui sozinha.

“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.”
(Albert Einstein)

Resumo

O avanço e emprego de adições e aditivos permitiram o desenvolvimento de compósitos cimentícios de alto desempenho, que possuem melhores propriedades reológicas e mecânica e favorecem a sustentabilidade. Isso levou à investigação do uso de novos materiais como adições minerais, de forma a possibilitar a utilização como substitutos parciais do cimento. Assim, este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da adição mineral composta por nanopartículas de quartzo (nanoquartzo) em pastas e argamassas de alto desempenho, através da análise de suas propriedades no estado fresco, do desempenho mecânico no estado endurecido e da análise microestrutural destes materiais. Buscou-se também comparar os efeitos do nanoquartzo com os da sílica ativa, sendo esta uma das adições minerais mais empregadas na indústria da construção atualmente. Os resultados mostraram que, juntamente com superplastificante, o nanoquartzo contribuiu para aumento da fluidez das argamassas e melhor desempenho mecânico dos compósitos cimentícios, através dos efeitos fíler e pozolânico, principalmente nas idades mais avançadas. Sua adição também provocou mudanças na microestrutura da pasta e da zona de transição dos compósitos, através da densificação e uniformização das regiões. Assim, concluiu-se que o nanoquartzo é um material com grande potencial para ser usado como adição mineral em compósitos à base de cimento Portland.

Palavras-chave: cimento Portland, materiais compósitos, microestrutura, quartzo.

Abstract

The advance and use of additives and admixtures allow the development of high performance cementitious composites, that have better rheologic and mechanic properties and favor sustainability. This led to an investigation of the application of new materials as mineral additives, in order to enable its utilization as a partial substitute of cement. Thus, the aim of this work is to study the effect of the addition composed by quartz nanoparticles (nanoquartz) on high performance pastes and mortars, by analyzing their properties in fresh state, mechanical performance in hardened state and microstructural behavior of these materials. Also, to compare the effects of nanoquartz with those of silica fume, being one of the most used mineral admixtures in construction industry. The results showed that, with superplasticizer, nanoquartz increased the fluidity of the mortars and improved the mechanical performance of the composites, through filler and pozzolanic effects, mainly in later ages. Its addition also caused changes in the microstructure of paste and transition zone of the composites, by densification and uniformization of the regions. Thus, it was concluded that nanoquartz is a material with great potential to be used as mineral additive in Portland cement-based composites.

Keywords: Portland cement, composite materials, microstructure, quartz.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1 – Típicas curvas de tensão-deformação para agregado, pasta de cimento, argamassa e concreto (adaptado de MINDESS et al., 2003).	27
Figura 2.2 – Relação entre resistência e razão água/cimento do concreto (adaptado de NEVILLE, 2011).	35
Figura 2.3 – Desenho esquemático de um polímero com cadeia principal aniônica e cadeias laterais flexíveis ligadas (a) e da estabilização estérica de suspensões de pós por polímeros policarboxílicos (b) (ROUSSEL, 2012).	39
Figura 2.4 – Taxa de hidratação da alita em função do tempo dada por medições de calorimetria isotérmica (adaptado de BULLARD et al., 2011).	42
Figura 2.5 – Curva de calorimetria do cimento Portland moderno (adaptado de BULLARD et al., 2011).	44
Figura 2.6 – Norma Euclidiana isostrópica computada como uma indicação do nível de anisotropia no C-S-H (adaptado de QOMI et al., 2014).	45
Figura 2.7 – Micrografias de pasta cimentícia de C3S hidratada por 3 dias. As amostras em (a) e (b) foram secadas até 75% de umidade relativa, exibindo C-S-H com estrutura amorfa e morfologia granulosa. As figuras (c) e (d) exibem a mesma amostra com 100% e 33% de umidade relativa, respectivamente, passando de uma morfologia mostrando água em massa para uma fibrilar ou acicular (FONSECA e JENNINGS, 2010).	46
Figura 2.8 – (a) Imagem de MEV de cristais de hidróxido de cálcio (MEHTA e MONTEIRO, 2006) e (b) Imagem obtida a partir de MEV ambiental mostrando cristais de hidróxido de cálcio e silicato de cálcio hidratado (STARK e WICHT, 2000).	47
Figura 2.9 – Desenho esquemática da estrutura lamelar de uma fase AFm (BAQUERIZO et al., 2015).	48
Figura 2.10 – Imagens de MEV das fases AFm exibindo (a) monosulfoaluminato (MATSCHEI et al., 2007), (b) hemicarboaluminato, (c) stratrlingita e (d) hidróxi-AFm (BAQUERIZO et al., 2015).	48
Figura 2.11 – Imagem de MEV de típicos cristais hexagonais de monosulfoaluminato de cálcio e cristais em formato de agulhas de etringita, formados pela mistura de soluções de aluminato de cálcio e sulfato de cálcio (MEHTA e MONTEIRO, 2006).	49
Figura 2.12 – Diagrama ternário CaO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ dos materiais cimentícios suplementares (adaptado de LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).	52
Figura 2.13 – Micrografia das partículas de sílica ativa (BYUNG-WAN et al, 2007).	53

Figura 2.14 – Processo de hidratação (a) do cimento puro, (b) com adição de nano-sílica e (c) com adição de sementes de C-S-H, em diferentes tempos (1-3) depois da mistura (adaptado de LAND; STEPHAN, 2012).....	55
Figura 2.15 – Tamanho da partícula e área superficial específica relacionadas aos materiais do concreto (adaptado de SOBOLEV; GUTIÉRREZ, 2005).....	58
Figura 3.1 – Difratoograma do cimento CP II-E.....	64
Figura 3.2 – Difratoograma do cimento CP V-ARI.....	64
Figura 3.3 – Curva granulométrica da areia média utilizada.....	67
Figura 3.4 – Imagem de MEV da sílica ativa.....	68
Figura 3.5 – Distribuição do tamanho das partículas de sílica ativa.....	68
Figura 3.6 – Difratoograma da sílica ativa.....	69
Figura 3.7 – Imagem de MEV das partículas de quartzo.....	70
Figura 3.8 – Distribuição do tamanho das partículas de nanoquartzo.....	71
Figura 3.9 – Difratoograma do Nanoquartzo.....	71
Figura 3.10 – Organograma do planejamento dos experimentos em pastas de cimento.....	74
Figura 3.11 – Ensaio do cone de Mash para as pastas após 5 minutos de mistura.....	75
Figura 3.12 – Ensaio do cone de Mash para as pastas após 60 minutos de mistura.....	75
Figura 3.13 – Organograma do planejamento dos experimentos em pastas de cimento.....	79
Figura 3.14 – Gráfico de linha ajustada para escolha do teor de aditivo superplastificante. ...	80
Figura 3.15 – Gráfico de intervalo de confiança para o desvio padrão dos tipos de moldagem.	81
Figura 3.16 – Gráfico de intervalo de confiança para o desvio padrão da condição de umidade do CP e taxa de incremento.....	81
Figura 4.1 – Análise de tendência da atividade pozolânica do nanoquartzo e da sílica ativa. .	86
Figura 4.2 – Gráfico de Pareto das pastas de cimento aos 7 dias de cura.....	89
Figura 4.3 – Gráfico de Pareto das pastas de cimento aos 28 dias de cura.....	90
Figura 4.4 – Gráfico de Pareto das pastas de cimento aos 90 dias de cura.....	90
Figura 4.5 – Gráficos de efeito principal do tipo de adição para as três idades de cura das pastas.....	91
Figura 4.6 – Gráficos de efeito principal do uso de superplastificante para 7 e 90 dias de cura das pastas.....	92
Figura 4.7 – Gráficos de interações entre os fatores tipo de cimento e uso de superplastificante para 7 e 28 dias de cura das pastas.....	92
Figura 4.8 – Gráficos de intervalo das misturas de pasta selecionadas.....	93

Figura 4.9 – Consistência seca das argamassas sem superplastificante.	95
Figura 4.10 – Gráfico de comparação de médias das consistências das argamassas.	96
Figura 4.11 – Gráfico de Pareto das argamassas aos 7 dias de cura.	98
Figura 4.12 – Gráfico de Pareto das argamassas aos 28 dias de cura.	99
Figura 4.13 – Gráfico de Pareto das argamassas aos 90 dias de cura.	99
Figura 4.14 – Gráficos de efeito principal do tipo de adição para as três idades de cura de argamassas.	100
Figura 4.15 – Gráficos de efeito principal do uso de superplastificante para as três idades de cura das argamassas.	100
Figura 4.16 – Gráficos de intervalo das misturas de argamassa selecionadas	101
Figura 4.17 – Teste t para as médias das resistências das argamassas com nanoquartzo (NQSLOA) e sem adição (SRef) aos 90 dias de cura.	102
Figura 4.18 – Teste t para as médias das resistências das argamassas com nanoquartzo (NQSLOA) e com sílica ativa (SASLOA) aos 90 dias de cura.	102
Figura 4.19 – Imagens de MEV da microestrutura da pasta de cimento com nanoquartzo aos 28 dias em diferentes magnificações.	106
Figura 4.20 – Análise por EDS de outra região da pasta com nanoquartzo aos 28 dias.	107
Figura 4.21 – Imagens de MEV da microestrutura da argamassa Ref aos 28 dias em diferentes magnificações.	108
Figura 4.22 – Imagens de MEV da microestrutura da argamassa NQSSOA aos 28 dias em diferentes magnificações.	108
Figura 4.23 – Imagens de MEV da microestrutura da argamassa NQSLOA aos 28 dias em diferentes magnificações.	108
Figura 4.24 – Imagens de MEV da microestrutura da argamassa NQSLOA aos 90 dias em diferentes magnificações.	110
Figura 4.25 – Imagens de MEV da microestrutura da argamassa SASLOA aos 90 dias em diferentes magnificações.	110
Figura 4.26 – Análise por EDS de uma região da argamassa NQSLOA aos 90 dias.	111

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Definições dos materiais cimentícios (Adaptado de Mindess et al., 2003).....	23
Tabela 2.2 – Correspondência entre a classe de agressividade e a qualidade do concreto (Adaptado de ABNT, 2014).	29
Tabela 2.3 – Abreviação dos óxidos e compostos do cimento (Adaptado de MEHTA; MONTEIRO, 2006).....	31
Tabela 2.4 – Típica composição química de um cimento Portland comum (Adaptado de MINDESS; YOUNG; DARWIN, 2003).	32
Tabela 2.5 – Tipos de cimento Portland comercializados no Brasil (ISAIA, 2005).	33
Tabela 2.6 – Classificação das areias e módulos de finura (adaptado de BAUER, 2000).	36
Tabela 3.1 – Composição química dos cimentos Portland utilizados.	63
Tabela 3.2 – Massa específica do cimento Portland CP II-E.	65
Tabela 3.3 – Massa específica do cimento Portland CP V-ARI.....	65
Tabela 3.4 – Outros ensaios físicos dos cimentos CII-E e CP V-ARI.	65
Tabela 3.5 – Ensaios mecânicos dos cimentos CP II-E e CP V-ARI.....	66
Tabela 3.6 - Distribuição granulométrica da areia utilizada.....	67
Tabela 3.7 – Composição química da sílica ativa.	69
Tabela 3.8 – Composição química das partículas de quartzo.....	70
Tabela 3.9 – Proporções das misturas das pastas de cimento.....	76
Tabela 3.10 – Proporções das misturas das pastas de cimento.....	82
Tabela 4.1 – Preços dos materiais para argamassa.....	112
Tabela 4.2 – Estimativa de custo das argamassas.	113

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Abreviaturas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	<i>American Concrete Institute</i>
Al₂O₃	Óxido de alumínio ou Alumina
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BMRC	Beneficiamento de Minérios Rio Claro
C₃A	Aluminato tricálcico
C₄AF	Ferroaluminato tetracálcico
C₂S	Silicato dicálcico ou Belita
C₃S	Silicato tricálcico ou Alita
CAA	Concreto Auto Adensável
CAD	Concreto de Alto Desempenho
CaO	Óxido de cálcio ou Cal
Ca(OH)₂	Hidróxido de cálcio
CH	Hidróxido de cálcio
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CO₂	Dióxido de carbono ou Gás carbônico
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CUAD	Concreto de Ultra Alto Desempenho
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia de Raios-X
Fe₂O₃	Óxido de ferro
FRX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X
H₂O	Água
HPC	<i>High Performance Concrete</i>
IEA	Agência Internacional de Energia
ITZ	Zona de transição interfacial
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MgO	Óxido de magnésio
NQ	Nanoquartzo

SA	Sílica ativa
SiO₂	Dióxido de silício ou Sílica
SO₃	Trióxido de enxofre
WBCSD	Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável

Símbolos

<i>a</i>	quantidade de areia em relação à quantidade de cimento
<i>a/c</i>	relação água/cimento
γ	massa específica

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1.	Materiais cimentícios.....	23
2.1.1.	Propriedades.....	24
2.1.1.1.	Propriedades do estado fresco.....	25
2.1.1.2.	Propriedades do estado endurecido.....	27
2.1.2.	Matérias primas.....	29
2.1.2.1.	Cimento Portland.....	29
2.1.2.2.	Água.....	34
2.1.2.3.	Agregados.....	35
2.1.2.4.	Adições.....	36
2.1.2.5.	Aditivos.....	37
2.1.3.	Microestrutura.....	40
2.1.3.1.	Hidratação do cimento Portland.....	41
2.1.3.2.	Produtos da hidratação do cimento Portland.....	44
2.1.3.3.	Estrutura da pasta e da zona de transição.....	50
2.2.	Adições minerais.....	51
2.2.1.	Sílica ativa.....	53
2.2.2.	Efeito das adições minerais silicosas.....	54
2.3.	Nanopartículas de quartzo.....	56
2.3.1.	Nanotecnologia aplicada à construção civil.....	56
2.3.2.	Nanopartículas de quartzo e suas propriedades.....	58
2.3.3.	Aplicações de partículas de quartzo em materiais cimentícios.....	59
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
3.1.	Considerações iniciais.....	61
3.2.	Métodos de caracterização dos materiais.....	61
3.2.1.	Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX).....	61
3.2.2.	Difração de raios-X (DRX).....	62
3.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
3.3.	Caracterização dos materiais.....	63
3.3.1.	Cimento Portland.....	63
3.3.2.	Água.....	66
3.3.3.	Areia.....	66
3.3.4.	Sílica ativa (SA).....	67

3.3.5.	Nanoquartzo (NQ)	69
3.3.6.	Superplastificante	72
3.4.	Testes de atividade pozolânica do nanoquartzo	72
3.5.	Experimentos em pastas de cimento	73
3.5.1.	Planejamento dos experimentos	73
3.5.2.	Metodologia do preparo das pastas	74
3.5.2.1.	Determinação do teor de aditivo superplastificante	74
3.5.2.2.	Proporções das misturas	76
3.5.2.3.	Procedimentos de mistura	77
3.5.2.4.	Moldagem e cura dos corpos-de-prova	77
3.5.3.	Obtenção e análise dos resultados	77
3.5.3.1.	Ensaio de resistência à compressão axial	77
3.6.	Experimentos em argamassas	78
3.6.1.	Metodologia do preparo das argamassas	79
3.6.1.1.	Determinação do teor de aditivo superplastificante	79
3.6.1.2.	Estudo sobre fatores que afetam a variabilidade	80
3.6.1.3.	Proporções das misturas	82
3.6.1.4.	Procedimentos de mistura	82
3.6.1.5.	Moldagem e cura dos corpos-de-prova	83
3.6.2.	Análise dos resultados	84
3.6.2.1.	Ensaio de consistência	84
3.6.2.2.	Ensaio de resistência à compressão axial	84
3.7.	Metodologia das análises microestruturais	85
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	86
4.1.	Testes de atividade pozolânica do nanoquartzo	86
4.2.	Experimentos em pastas de cimento	87
4.2.1.	Tratamento e análise das resistências à compressão	87
4.2.2.	Influência dos fatores e suas interações em pastas	88
4.2.3.	Análise das misturas de pasta selecionadas	93
4.2.4.	Discussão dos resultados das pastas de cimento	94
4.3.	Experimentos em argamassas	95
4.3.1.	Consistência no estado fresco	95
4.3.2.	Resistência à compressão axial das argamassas	97
4.3.2.1.	Tratamento e análise dos dados	97
4.3.2.2.	Influência dos fatores e suas interações em argamassas	97
4.3.2.3.	Análise das misturas de argamassa selecionadas	101
4.3.3.	Discussão dos resultados das argamassas	103

4.4.	Comparação e correlação entre o comportamento das pastas e argamassas.....	104
4.5.	Análise microestrutural dos materiais cimentícios	105
4.6.	Estimativa do custo de argamassas com nanoquartzo	111
5	CONCLUSÕES	114
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
	REFERÊNCIAS	117
	ANEXO A – RESISTÊNCIAS DAS PASTAS DE CIMENTO	127
	ANEXO B – RESISTÊNCIAS DAS ARGAMASSAS	128
	ANEXO C – MEV DE OUTRAS REGIÕES DE ARGAMASSAS.....	129

1 INTRODUÇÃO

A facilidade de uso, a capacidade de se moldar em uma variedade de formas e tamanhos e a disponibilidade de materiais, associadas ao baixo custo, fizeram do concreto o material de construção mais utilizado no mundo e o segundo material mais produzido e consumido atualmente pela sociedade (MEHTA e MONTEIRO, 2006; VLIET *et al.*, 2012).

Segundo Brandt (2009), o concreto e outros materiais cimentícios têm sido empregados em suas formas atuais desde o século XIX, no entanto esses concretos tradicionais não satisfazem as novas exigências em desempenho dos projetos atuais, tanto no estado fresco, como a consistência, quanto no estado endurecido, como resistência à compressão, durabilidade e impermeabilidade. Situações comuns em todas as partes do mundo exemplificam este cenário, como a construção de pontes, barragens e estruturas marinhas em ambientes corrosivos, as ações térmicas e impactos impostos às estruturas industriais e a degradação de estradas e rodovias devido ao tráfego intenso.

As atuais exigências em desempenho levaram à necessidade de materiais suplementares a serem adicionados no concreto, conhecidos como adições, que podem ser caracterizadas em minerais ou químicas (ou aditivos) (GLEIZE, 2011; MEHTA e MONTEIRO, 2006). O surgimento e o emprego desses materiais permitiram o desenvolvimento dos chamados concretos de alto desempenho, que possuem melhores propriedades reológicas e mecânicas do que os concretos comuns (AÏTCIN, 1998).

O uso de adições e aditivos tem diferentes efeitos nas propriedades mecânicas e na microestrutura dos materiais cimentícios, através de mudanças nos fenômenos físicos e químicos em escalas macro, micro e nanométricas (DOLADO e BREUGEL, 2011; SCRIVENER e NONAT, 2011; VALENTINI *et al.*, 2016). O entendimento desses efeitos, porém, ainda não é completo e precisa ser investigado, tanto nas propriedades mecânicas quanto nas escalas microscópicas (STARK, 2011; THOMAS *et al.*, 2011).

Dentre as adições minerais mais empregadas na indústria do concreto, encontra-se a sílica ativa, um subproduto resultante do processo de obtenção do silício metálico, composta essencialmente de sílica amorfa (RAMEZANIANPOUR, 2014). Recentemente, no entanto, com o avanço nos estudos em nanotecnologia, novos materiais têm sido desenvolvidos e utilizados como adições em compósitos cimentícios, como é o caso das nanopartículas de materiais silicosos (SOBOLEV *et al.*, 2006).

O largo uso do concreto e sua conseqüente demanda na produção do cimento Portland, contudo, também levaram às preocupações ambientais devido à crescente quantidade de emissão de gás carbônico (CO₂) pela indústria cimenteira (SCHNEIDER *et al.*, 2011). Segundo o roteiro publicado pelo Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável juntamente com a Agência Internacional de Energia (WBCSD e IEA, 2009) a produção de cimento é responsável por 5% da emissão mundial de CO₂ produzido pelo homem. Dentre as medidas propostas para a redução dessa emissão, como a maior eficiência térmica e elétrica, o uso de combustíveis alternativos e a captura e armazenamento de CO₂, está também a substituição do clínquer¹ por materiais suplementares.

Além disso, uma nova perspectiva para o problema ambiental é discutida por Van Vliet *et al.* (2012), expondo que o maior conhecimento científico do concreto em sua escala microscópica além de contribuir para melhorias no desempenho do material, também permite identificar oportunidades para aumentar a sustentabilidade. Esta visão pode ser ilustrada, por exemplo, ao se considerar como melhores propriedades físicas e mecânicas dos materiais cimentícios podem reduzir o consumo de materiais e energia em novos projetos infraestruturais.

Tendo em vista o presente cenário, buscou-se a investigação do uso de um novo material como adição mineral, de forma a possibilitar a utilização deste material como substituto parcial do cimento, diminuindo o custo do concreto de alto desempenho, favorecendo a sustentabilidade e contribuindo com o aumento do conhecimento científico a respeito dos compósitos cimentícios.

Assim, o objetivo geral deste trabalho é estudar o efeito da adição composta de nanopartículas de quartzo (ou nanoquartzo, NQ) em pastas e argamassas de alto desempenho, através da análise de suas propriedades no estado fresco, do desempenho mecânico no estado endurecido e do comportamento microestrutural destes materiais, comparando com os resultados da adição de sílica ativa, uma das adições minerais pozolânicas mais utilizadas na indústria da construção. Para isso, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Elaborar revisão crítica e atualizada sobre as propriedades, matérias-primas e microestrutura dos materiais cimentícios, dando ênfase aos efeitos das adições minerais e às propriedades e aplicações das partículas de quartzo.
- Realizar teste de atividade pozolânica do nanoquartzo, verificando se a adição reage com hidróxido de cálcio em solução através de método de aferição contínua do pH.

¹ Clínquer pode ser definido como um produto da calcinação do calcário e da argila, que, depois de finamente móido, se torna o principal constituinte do cimento Portland.

- Analisar o comportamento no estado fresco das argamassas com adição de nanopartículas de quartzo através do teste de consistência *flow table* e comparar com as consistências das argamassas de referência e com adição de sílica ativa.
- Analisar o desempenho mecânico de pastas e argamassas com adição de nanopartículas de quartzo através do ensaio de resistência à compressão axial aos 7, 28 e 90 dias de cura. Confrontar os resultados com as resistências das pastas e argamassas sem adição e com adição de sílica ativa.
- Analisar a microestrutura das pastas e argamassas com adição de nanoquartzo através de microscopia eletrônica de varredura e contrastar com a microestrutura das argamassas com adição de sílica ativa e sem adições.
- Investigar a influência de fatores como o tipo de cimento, teor de adição e ordem de mistura, na resistência à compressão de pastas e argamassas sem e com adições.
- Investigar a influência do uso de aditivo superplastificante na consistência no estado fresco das argamassas, na resistência à compressão das pastas e argamassas e na microestrutura das argamassas com adição de nanoquartzo.
- Verificar a viabilidade econômica da utilização de nanoquartzo como adição mineral na indústria da construção através de uma estimativa de custo do metro cúbico de argamassa, comparando os valores com o custo da argamassa convencional e com sílica ativa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais cimentícios

Os materiais à base de cimento, ou materiais cimentícios, como concretos, argamassas e pastas de cimento, podem ser bem definidos como compósitos (BRANDT, 2009). Segundo a *American Society for Testing and Materials*, o concreto pode ser definido como um material compósito que consiste de um meio aglomerante no qual estão aglutinadas partículas de diferentes naturezas como a água, os agregados, os aglomerantes e, opcionalmente, as adições. Como conceitos básicos, pode-se afirmar que a mistura do cimento, o principal aglomerante hidráulico da construção civil, com a água forma a chamada pasta de cimento. Adicionando à pasta o agregado miúdo, como a areia, obtém-se a argamassa. E, finalmente, adicionando o agregado graúdo à argamassa, como a pedra britada, é obtido o concreto simples (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Definições dos materiais cimentícios (Adaptado de Mindess *et al.*, 2003)

Definição	Materiais constituintes		
Pasta de cimento	Cimento	+	Água
Argamassa	Pasta de cimento	+	Agregado miúdo
Concreto	Argamassa	+	Agregado graúdo

O uso conjunto do concreto com o aço possibilitou o desenvolvimento dos concretos armados, estruturais e protendidos, o que, segundo Isaia (2005), proveu ao concreto a capacidade de suportar ao mesmo tempo esforços simultâneos de tração e compressão, possibilitando a construção de estruturas mais arrojadas. Tais propriedades garantiram então a difusão universal do uso do concreto, transformando-o no material líder para uso em construções em geral (DAMTOFT *et al.*, 2008; WORRELL *et al.*, 2001).

Esta grande aceitação se deve a várias vantagens como a habilidade de se moldar em diversas formas e tamanhos, devido à sua consistência plástica no estado fresco, o baixo custo, à disponibilidade de seus constituintes na maioria dos locais onde é empregado, a grande durabilidade e a fabricação *in loco*. No entanto, o concreto comum também apresenta

algumas desvantagens como a baixa resistência à tração, baixa tenacidade e instabilidade de volume (ISAIA, 2005; MINDESS *et al.*, 2003).

A difusão do uso do concreto possibilitou também o desenvolvimento dos chamados concretos de alto desempenho (CAD ou HPC, *high performance concrete*), que começou com a produção de concretos de alta resistência mecânica em Chicago, no início dos anos 60 (AİTCIN, 1998; FREEDMAN, 1971). Segundo o Instituto Americano de Concreto (*American Concrete Institute*, ACI) , o concreto de alto desempenho é um concreto que reúne combinações especiais de exigências em desempenho mecânico e físico, que não podem ser atingidas rotineiramente utilizando constituintes normais e práticas normas de mistura, moldagem e cura (RUSSEL, 1999).

O CAD é projetado para ser mais durável e resistente do que o concreto comum, através do planejamento de proporções adequadas e também da baixa razão água/cimento (ou água/aglomerante). Ele é utilizado em construções que necessitam maior performance do material, como estruturas mais sofisticadas e que exigem maior tempo de serviço, estruturas expostas à fluidos agressivos e outras (AİTCIN, 1998; MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Aİtcin (1998) sugere o valor de água/aglomerante de 0,40 como o limite entre concretos usuais e concretos de alto desempenho. Em termos de alta resistência, o ACI reconhece que a definição de concretos de alta resistência varia com a base geográfica, no entanto estabelece como limite inferior o valor de 55 MPa (ACI COMMITTEE 363, 2010).

2.1.1. Propriedades

As propriedades dos materiais cimentícios nos estados fresco e endurecido são importantes tanto para o entendimento do comportamento desses materiais, quanto para o estabelecimento de parâmetros que devem ser atendidos para a execução de projetos de estruturas de concreto (GUIMARÃES, 2005). Um dos fatores de grande influência nas propriedades de concretos é a proporção das misturas de materiais cimentícios (ou dosagem), que se resume no processo de determinar a combinação certa de cimento, agregados, água e adições para a fabricação do concreto, argamassa ou pasta de acordo com as especificações (MEHTA e MONTEIRO, 2006). Essa proporção vai depender dos ingredientes utilizados, que dependerão da aplicação dos materiais cimentícios (MINDESS *et al.*, 2003).

Segundo Helene (2005), um estudo de dosagem sempre é realizado visando obter a mistura ideal e mais econômica para atender uma série de requisitos, que podem ser englobados principalmente em: resistência mecânica, sendo a resistência à compressão tradicionalmente utilizada como parâmetro principal de dosagem e controle de qualidade dos concretos destinados a obras correntes; trabalhabilidade adequada a cada situação particular, que vai ser definida pelos condicionantes definidos pelos projetos arquitetônicos e estruturais, pelos equipamentos a serem utilizados, necessidades de acabamento e pelas condições ambientais; e durabilidade frente às solicitações às quais o concreto será exposto durante sua vida útil.

2.1.1.1. Propriedades do estado fresco

É de conhecimento geral que o grau de adensamento do concreto fresco afeta bastante as propriedades de longo prazo do seu estado endurecido, como a resistência, estabilidade de volume e durabilidade (NEVILLE e BROOKS, 2010). Por isso, é importante que certas propriedades do concreto fresco sejam estabelecidas com a finalidade de atingir os objetivos especificados nos projetos, como trabalhabilidade suficiente que permita realizar o transporte, lançamento, adensamento e acabamento, mantendo-o homogêneo (GUIMARÃES, 2005).

Segundo Neville e Brooks (2010), a trabalhabilidade pode ser definida como a quantidade de trabalho interno útil necessário à obtenção do adensamento total, sendo esse o trabalho ou energia exigido para vencer o atrito interno entre as partículas individuais do concreto. Uma definição mais prática é descrita por Bauer (2000) como “uma noção subjetiva, aproximadamente definida como o estado que oferece maior ou menor facilidade nas operações de manuseio com argamassas e concretos frescos”. Outro termo usado para descrever o estado fresco do concreto é consistência, que é a resistência da forma de uma substância ou a facilidade com que ela flui (BAUER, 2000).

Em relação ao seu estado fresco, o concreto deve apresentar duas qualidades principais durante a fase de execução de peças estruturais, que são a fluidez ou facilidade de mobilidade do material, e a coesão, que é a resistência à exsudação (tendência da água de amassamento de vir à superfície do concreto) e à segregação (separação dos materiais constituintes do concreto). Assim, para um desempenho satisfatório, é importante conhecer os vários fatores que influenciam a trabalhabilidade, entre eles o consumo de água, o consumo e a finura do

cimento, o tipo, a granulometria e a quantidade de agregados, e a presença de adições e aditivos (GUIMARÃES, 2005; NEVILLE e BROOKS, 2010).

A quantidade ou o consumo de água é um dos principais fatores que afetam a trabalhabilidade, já que a simples adição de água aumenta a lubrificação entre as partículas. No entanto, o aumento do consumo de água, ao se manter a quantidade dos outros materiais, aumenta a razão água/cimento e conseqüentemente diminui a resistência e a vida útil do material cimentício pois promove a formação de poros. Já a finura do cimento tem influência secundária na trabalhabilidade do concreto, mas quanto mais fino o cimento, maior o consumo de água (GUIMARÃES, 2005; NEVILLE e BROOKS, 2010).

Outro fator que influencia a trabalhabilidade é a quantidade de agregados, sendo importante tanto a razão agregado/cimento do material cimentício, quanto as proporções relativas entre o agregado fino e grosso. Para uma relação água/cimento constante, um aumento na razão agregado/cimento diminuirá a trabalhabilidade (MINDESS *et al.*, 2003). O tipo e a granulometria do agregado também devem ser considerados, assim como sua forma. Grãos mais finos, por exemplo, requerem mais água para a molhagem, assim como grãos irregulares ou de estrutura rugosa e angular demandam mais água que um agregado arredondado (GUIMARÃES, 2005; NEVILLE e BROOKS, 2010).

Embora o uso de adições minerais em substituição ao cimento tenha pouco efeito na trabalhabilidade, em misturas de concreto que mostram tendência de exsudação e segregação, a incorporação de partículas finas de adição geralmente aumenta a trabalhabilidade, ao se reduzir o tamanho e o volume de vazios. Deve-se lembrar, entretanto, que o uso de materiais de área superficial muito alta pode aumentar a demanda de água dos materiais cimentícios (FERRARIS *et al.*, 2001; GHAFARI *et al.*, 2014; MEHTA e MONTEIRO, 2006).

A influência dos aditivos pode ser considerada uma das mais importantes nos concretos e argamassas. De acordo com Mehta e Monteiro (2006), aditivos incorporadores de ar melhoram a consistência e a coesão do concreto, reduzindo a tendência à segregação e à exsudação. Os plastificantes e superplastificantes, como os nomes sugerem, aumentam a trabalhabilidade por determinado tempo e reduzem a necessidade de água, mesmo com baixas relações água/cimento. Porém, deve-se notar que os aditivos químicos reagem de maneira distinta com diferentes cimentos e agregados, o que pode reduzir os efeitos desejados em alguns casos (BURGOS-MONTES *et al.*, 2012; MINDESS *et al.*, 2003; MOLLAH *et al.*, 2000).

Na prática, é difícil medir a trabalhabilidade conforme sua definição e o que se avalia é a trabalhabilidade resultante do método específico adotado. Assim, como não existem ensaios

aceitáveis de avaliação direta, a trabalhabilidade pode ser medida com referência ao método em questão (NEVILLE e BROOKS, 2010). Na literatura, um método tradicional utilizado para se avaliar a trabalhabilidade de pastas e argamassas é conhecido por ensaio de consistência ou *flow table* (GHAFARI *et al.*, 2014; NAVARRO-BLASCO *et al.*, 2014; SENFF *et al.*, 2010), descrito pela norma brasileira NBR 7215 (ABNT, 1997).

2.1.1.2. Propriedades do estado endurecido

As propriedades dos materiais cimentícios no estado endurecido como suas propriedades físicas e comportamento mecânico são de maior importância no estudo do concreto. Como mencionando anteriormente, o concreto é um material heterogêneo altamente complexo, e por isso sua resposta à tensão não depende apenas dos componentes individuais que o compõe, mas também da interação entre esses componentes. Pode-se dizer, por exemplo, que o comportamento de resistência à compressão do concreto é similar ao de sua argamassa, pela presença da zona de transição interfacial nos dois materiais, diferentemente do comportamento da pasta e do agregado, como mostra a Figura 2.1 (MINDESS *et al.*, 2003).

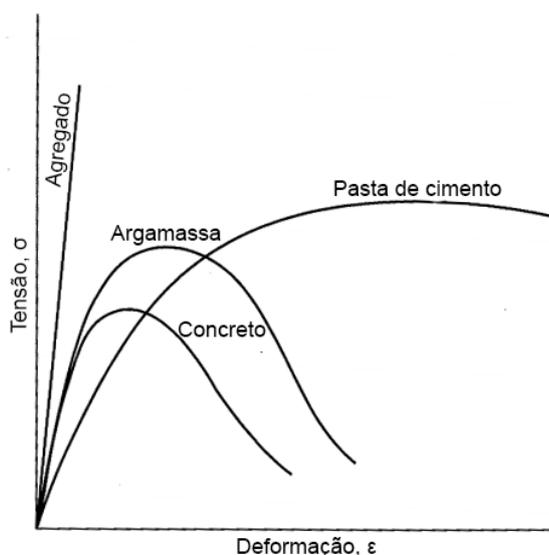


Figura 2.1 – Típicas curvas de tensão-deformação para agregado, pasta de cimento, argamassa e concreto (adaptado de MINDESS *et al.*, 2003).

Geralmente a resistência e a durabilidade do concreto são consideradas as propriedades mais importantes. Isso se deve ao fato de a resistência geralmente dar uma ideia geral da qualidade do material cimentício, por estar diretamente ligada à estrutura da pasta de cimento, se tornando assim a propriedade mais avaliada por engenheiros estruturais e de controle de qualidade (MEHTA e MONTEIRO, 2006; NEVILLE e BROOKS, 2010).

Por ser um material com várias fases, a porosidade de cada componente da microestrutura do concreto pode ser um limitante da resistência. Enquanto os agregados naturais são geralmente fortes e densos, é a porosidade da matriz da pasta de cimento, e principalmente da zona de transição interfacial entre a pasta e o agregado, que normalmente determinam a resistência de um concreto ou argamassa. A relação água/cimento é o fator primordial para a determinação dessa porosidade. Contudo, outros fatores também podem ter efeito importante na resistência, como a compactação, as condições de cura, o tipo de agregado, os tipos de adições, o tipo de tensão e as taxas de carregamento (MEHTA e MONTEIRO, 2006; NEVILLE e BROOKS, 2010).

Segundo Mehta e Monteiro (2006), a resistência de um material é definida como a capacidade de este resistir a tensões sem ruptura, o que nos materiais cimentícios está relacionada à tensão máxima que o concreto pode suportar. No teste de compressão, é considerado que o concreto foi rompido mesmo quando não há sinais de fratura externa visíveis, entretanto, a fissuração interna atingiu um estado tão avançado que o corpo-de-prova é incapaz de suportar uma carga maior.

A resistência à compressão axial é considerada uma das propriedades mais importantes do concreto, pois esta é muito maior que a resistência à tração, por exemplo, e as demais propriedades normalmente estão relacionadas a ela (JACINTHO e GIONGO, 2005; MINDESS *et al.*, 2003). A determinação dos seus valores é feita pelo ensaio à compressão axial padronizado dos corpos-de-prova, sendo o ensaio de resistência à compressão aos 28 dias de cura universalmente aceito como o índice geral da resistência do concreto e dos outros materiais cimentícios (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Já a durabilidade é essencial para que o concreto seja capaz de suportar as condições para as quais foi projetado durante a vida da estrutura (ABNT, 2014; NEVILLE e BROOKS, 2010). Um dos parâmetros de maior influência na durabilidade é a razão água/cimento (NEVILLE, 2011). Quando essa relação diminui, a porosidade da pasta diminui e o concreto ou argamassa se tornam mais impermeáveis. A permeabilidade do concreto desempenha uma função importante na durabilidade porque controla a taxa de entrada de umidade que, por sua vez, pode conter agentes químicos agressivos, além de minimizar os efeitos do movimento da

água contida no material durante o aquecimento ou congelamento da estrutura (MINDESS *et al.*, 2003; NEVILLE e BROOKS, 2010).

A NBR 6118 (ABNT, 2014) estabelece diretrizes para a durabilidade das estruturas de concreto, determinando as classes de agressividade ambiental e fazendo correspondência com a qualidade do concreto. Esta correlação é feita em função da razão água/cimento e a resistência à compressão do concreto, com o objetivo de permitir que sejam adotados os requisitos mínimos de durabilidade. A Tabela 2.2 exibe então a correspondência entre a classe de agressividade e a qualidade para concreto armado normal (C) acompanhada de um número que corresponde à resistência característica à compressão em MPa, estabelecida pela NBR 8953 (ABNT, 2015).

Tabela 2.2 – Correspondência entre a classe de agressividade e a qualidade do concreto (Adaptado de ABNT, 2014).

Concreto	Classe de agressividade			
	I	II	III	IV
Relação água/cimento em massa	$\leq 0,65$	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,45$
Classe do concreto	$\geq C20$	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C40$

2.1.2. Matérias primas

2.1.2.1. Cimento Portland

O cimento Portland pode ser definido como um aglomerante hidráulico produzido a partir da pulverização do clínquer, sendo constituído principalmente de silicatos e aluminatos de cálcio e outras adições específicas em menor quantidade (MEHTA e MONTEIRO, 2006). É caracterizado como um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob ação da água e que, depois de endurecido, quando submetido à ação da água, não se decompõe mais (ABCP, 2002).

Sua produção consiste da mistura das matérias primas cruas, que são moídas até a obtenção de um pó fino, misturadas intimamente em proporções adequadas e queimadas em um forno rotativo de 1400 a 1600°C. Nessas temperaturas ocorre o processo de clínquerização, que é a sinterização e a fusão parcial dos materiais na forma de clínquer. Quando resfriado, realiza-se a adição de sulfato de cálcio à mistura, que sofre uma moagem final até resultar no pó comercializado (MINDESS *et al.*, 2003; NEVILLE e BROOKS, 2010).

Para a produção do cimento Portland, é necessário que as matérias-primas utilizadas contenham em sua composição química os óxidos principais do clínquer, que são a cal (CaO), a sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃) e o óxido de ferro (Fe₂O₃). Para isso, preparam-se misturas com dois ou mais tipos de rochas, sendo as principais o calcário (75 a 80%) e a argila (20 a 25%) (ISAIA, 2005). No processo de sinterização, ocorre a recombinação dos óxidos principais nos quatro principais componentes formadores do clínquer Portland, C₃S (ou alita), C₂S (ou belita), C₃A e C₄AF, que são relacionados às propriedades do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2006; NEVILLE, 2011).

A alita é o principal constituinte do clínquer, compreendendo de 40% a 70% em massa do mesmo, e, após sua hidratação, é responsável por grande parte do endurecimento e da resistência mecânica do cimento às primeiras idades, ou seja, até os 7 dias de cura. A belita representa em média de 10 a 20% do clínquer e também desempenha importante papel nas resistências mecânicas, principalmente a partir dos 28 dias de cura (KIHARA e CENTURIONE, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2006). Já o C₃A é responsável pela pega do cimento², por ser o componente mais reativo do clínquer, enquanto o C₄AF tem importante papel na resistência química, em especial ao ataque de sulfatos às estruturas de concreto, como em ambientes marinhos e esgotos (KIHARA e CENTURIONE, 2005).

Esta relação entre os componentes do clínquer e as propriedades dos materiais cimentícios se dá através do processo de hidratação do cimento, que pode ser definido como o processo pelo qual uma suspensão fluida é transformada em um sólido rígido, em temperatura ambiente, sem a necessidade de outros agentes externos e com mudança mínima no volume total (SCRIVENER e NONAT, 2011). Kihara e Centurione (2005) afirmam ainda que a hidratação do cimento Portland não depende exclusivamente dos componentes mineralógicos do clínquer e das adições, mas também de fatores físicos como granulometria, relação água/cimento, temperatura, procedimentos de cura entre outros. Os mecanismos de hidratação

² A pega do cimento pode ser entendida também como o endurecimento do cimento após sua hidratação.

do cimento e formação de microestrutura decorrente serão abordados com maior profundidade no tópico 2.1.3 a frente.

Em todo caso, a composição do cimento Portland pode ser relatada através de análise química em termos de óxidos dos elementos presentes, bem como também em termos dos compostos do clínquer. É importante destacar que na química do cimento é usual apresentar os compostos do clínquer e os óxidos individuais utilizando notações e abreviaturas específicas, como as dispostas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Abreviação dos óxidos e compostos do cimento (Adaptado de MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Óxido/Composto	Nomenclatura	Abreviatura
CaO	Óxido de cálcio (cal)	C
SiO₂	Dióxido de silício (sílica)	S
Al₂O₃	Óxido de alumínio (alumina)	A
Fe₂O₃	Óxido de ferro	F
MgO	Óxido de magnésio	M
SO₃	Trióxido de enxofre	\bar{S}
CO₂	Dióxido de carbono	\bar{C}
H₂O	Água	H
3CaO · SiO₂	Silicato tricálcico (alita)	C ₃ S
2CaO · SiO₂	Silicato dicálcico (belita)	C ₂ S
3CaO · Al₂O₃	Aluminato tricálcico	C ₃ A
4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃	Ferroaluminato tetracálcico	C ₄ AF

A determinação dos óxidos é feita de maneira padronizada, geralmente através de espectroscopia de fluorescência de raios-X, porém, para se relatar em termos dos compostos por meio de análise direta, os métodos empregados são complexos e exigem técnicas e equipamentos especiais (MINDESS *et al.*, 2003). Por isso, uma forma mais simples de estimar a quantidade dos compostos é através das equações de Bogue (BOGUE, 1955) apresentadas abaixo (2.1-2.4), em que os termos entre parênteses representam a porcentagem do óxido em massa total do cimento.

$$C_3S = 4,07(CaO) - 7,60(SiO_2) - 6,72(Al_2O_3) - 1,43(Fe_2O_3) - 2,85(SO_3) \quad (2.1)$$

$$C_2S = 2,87(SiO_2) - 0,75(3CaO \cdot SiO_2) \quad (2.2)$$

$$C_3A = 2,65(Al_2O_3) - 1,69(Fe_2O_3) \quad (2.3)$$

$$C_4AF = 3,04(Fe_2O_3) \quad (2.4)$$

Deve-se notar, entretanto, que a composição de Bogue subestima o teor de C_3S e superestima o de C_2S em relação ao peso total do cimento (TAYLOR, 1989), porque assume que as reações químicas para a formação dos compostos ocorrem de forma completa e a presença de impurezas é ignorada, sendo que silicatos cálcicos quimicamente puros não ocorrem no clínquer do cimento Portland (NEVILLE, 2011). Dessa forma, outros estudos, como os de Aldridge (1982) e Taylor (1989), sugerem modificações na composição de Bogue levando em consideração esses fatores. A Tabela 2.4 disposta abaixo apresenta uma típica composição química do cimento Portland comum em termos de óxidos e compostos, através das equações de Bogue.

Tabela 2.4 – Típica composição química de um cimento Portland comum (Adaptado de MINDESS; YOUNG; DARWIN, 2003).

Óxido	Porcentagem em massa	Composto	Porcentagem em massa
CaO	64,67	C_3S	52,6
SiO ₂	21,03	C_2S	20,6
Al ₂ O ₃	6,16	C_3A	12,0
Fe ₂ O ₃	2,58	C_4AF	7,9
MgO	2,62		
K ₂ O	0,61		
Na ₂ O	0,34		
SO ₃	2,03		
CO ₂	-		
H ₂ O	-		

Como a composição química do cimento ocasiona a modificação das propriedades do mesmo, é possível afirmar então que o ajuste para cada composto possibilita a existência e a produção de tipos de cimentos Portland diferentes para várias propriedades desejadas (MINDESS *et al.*, 2003; NEVILLE, 2011). Outros fatores que proporcionam a mudança das

propriedades, além da composição química, são a granulometria das partículas de cimento e a existência ou não de adições minerais ou aditivos químicos.

Assim, onze tipos básicos de cimento Portland são produzidos e comercializados pela indústria brasileira de cimento (ISAIA, 2005). A Tabela 2.5 apresenta esses tipos de cimento, suas nomenclaturas e conteúdo dos componentes especificados pelas normas brasileiras. Segundo o autor, além dos apresentados na tabela abaixo, dois outros tipos de cimento especiais são também produzidos, sendo eles o Cimento Portland Branco não Estrutural (CPB) e Cimento para Poços Petrolíferos (CPP – Classe G).

Tabela 2.5 – Tipos de cimento Portland comercializados no Brasil (ISAIA, 2005).

Nome técnico do cimento Portland	Sigla	Classes	Conteúdo dos componentes (%)			
			Clínquer + gesso	Escória	Pozolana	Fíler calcário
Comum	CPI	25,32,40	100	0	0	0
Comum com Adição	CPI-S	25,32,40	99-95	0	1-5	0
Composto com Escória	CPII-E	25,32,40	94-56	6-34	0	0-10
Composto com Pozolana	CPII-Z	25,32,40	94-76	0	6-14	0-10
Composto com Fíler	CPII-F	25,32,40	94-90	0	0	6-10
Alto Forno	CPIII	25,32,40	65-25	35-70	0	0-5
Pozolânico	CPIV	25,32	5-45	0	15-50	0-5
Alta Resistência Inicial	CPV-ARI	-	100-95	0	0	0-5
Resistente a Sulfatos	RS	25,32,40	-	-	-	-
Baixo Calor de Hidratação	BC	25,32,40	-	-	-	-
Branco Estrutural	CPB	25,32,40	-	-	-	-

Cada cimento, então, possui suas aplicações gerais e específicas. O cimento Portland Composto CPII-E (com adição de escória granulada de alto forno), por exemplo, é a composição intermediária entre o cimento Portland comum e o cimento Portland de alto forno, e é recomendado para estruturas que exijam liberação de calor moderadamente lenta ou que possam ser atacadas por sulfatos (ABNT, 1991a; ISAIA, 2005). Já o cimento Portland CPV-ARI (alta resistência inicial) pode ser utilizado no preparo de concreto e argamassa em obras, desde as pequenas construções até as edificações de maior porte, e em todas as aplicações que necessitem de resistência inicial elevada e desforma rápida (ABNT, 1991b;

ISAIA, 2005). O desenvolvimento dessa propriedade do CPV-ARI é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer que resulta em elevação dos conteúdos de alita e C_3A , e pela moagem mais fina do cimento (ISAIA, 2005).

2.1.2.2. Água

A água é uma substância chave na fabricação do concreto e outros materiais cimentícios pois é responsável por promover a hidratação dos aglomerantes, que dependendo da quantidade e qualidade, pode alterar significativamente as propriedades do compósito cimentício. Assim, entender suas propriedades é fundamental para entender os seus efeitos, tanto como água de amassamento ou como agente nocivo aos materiais baseados em cimento (NEVILLE e BROOKS, 2010).

Segundo Neville e Brooks (2010), em muitas especificações, a qualidade da água é definida por uma cláusula que estabelece que a água potável é adequada para uso em concreto. Apesar disso, o critério de potabilidade não é absoluto. A água potável, por exemplo, quando contém uma alta concentração de sódio e potássio, pode ser inadequada como água de amassamento, existindo alto risco da ocorrência da reação álcali-agregado, que é uma reação entre a sílica constituinte dos agregados e os álcalis presentes no cimento, que afeta, por exemplo, a durabilidade do material.

No Brasil, são estabelecidos pela NBR 15900-1 (ABNT, 2009a) os requisitos para a água ser considerada adequada ao preparo do concreto. Segundo a norma, a água de abastecimento público é considerada adequada, sem a necessidade de ensaios. Contudo, água salobra pode ser utilizada somente em concretos simples, enquanto que água de fontes subterrâneas, natural de superfície, de captação pluvial e de resíduo industrial podem ser utilizadas, desde que aprovadas em ensaio técnico específico.

Nos materiais cimentícios, a determinação da quantidade de água adicionada é definida pela relação água/cimento, que é a relação entre a quantidade de água usada na mistura em relação à massa de cimento. Quando são utilizadas adições minerais na mistura, o termo “cimento” engloba também estas adições, podendo assim ser denominada de relação água/aglomerantes (NEVILLE e BROOKS, 2010). A quantidade de água utilizada é um dos principais determinantes da resistência final do concreto. Quando o concreto está

completamente compactado, sua resistência é admitida como inversamente proporcional à razão água/cimento, como apresentado na Figura 2.2 (NEVILLE, 2011).

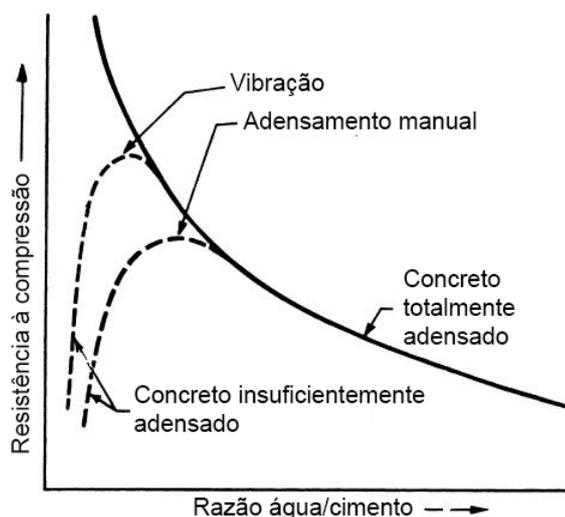


Figura 2.2 – Relação entre resistência e razão água/cimento do concreto (adaptado de NEVILLE, 2011).

2.1.2.3. Agregados

Os agregados geralmente ocupam de 60 a 80% do volume do concreto convencional e apresentam uma importante influência no seu desempenho. Eles não só limitam a resistência do concreto, como também suas propriedades afetam significativamente a durabilidade e o desempenho estrutural do mesmo. Em adição à essas importantes propriedades no estado endurecido do compósito, o agregado também desempenha um papel importante na determinação do custo e da trabalhabilidade das misturas do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2006; MINDESS *et al.*, 2003; NEVILLE e BROOKS, 2010).

Agregado é um material granular, sem forma ou volume definidos, de dimensões e propriedades adequadas às obras de engenharia, em particular ao fabrico de concretos e argamassas de cimento Portland (NETO, 2005). De acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009b), agregados são materiais granulares pétreos obtidos por fragmentação natural ou artificial, com propriedades e dimensões adequadas para a preparação de argamassas e concretos.

Eles podem ser classificados segundo sua origem (naturais, britados, artificiais ou reciclados), seu peso específico (leves, médios ou pesados) e dimensão dos grãos (miúdos ou graúdos). Além disso, podem ser classificados também segundo a petrografia, de acordo com o grupo rochoso, e segundo suas formas e texturas (NETO, 2005; NEVILLE e BROOKS, 2010).

Na classificação mais utilizada, o agregado graúdo, segundo a norma técnica (ABNT, 2009b), é o agregado cujos grãos passam pela peneira de malha 152 mm e ficam retidos na peneira com abertura de malha de 4,75 mm. Já o miúdo é aquele cujos grãos passam pela peneira com abertura de malha de 4,75 mm e ficam retidos na peneira com abertura de malha 0,075 mm (BAUER, 2000; NETO, 2005). É possível analisar ainda a composição granulométrica dos agregados, que mostra a distribuição dos grãos que os constituem, geralmente expressa em termos de porcentagens individuais ou acumuladas retidas em cada uma das peneiras definidas pelas normas.

O agregado miúdo mais utilizado é a areia, um sedimento clástico não consolidado, de grãos quartzosos com diâmetros médios entre 0,06 e 2,00 mm. Segundo a NBR 7211 (ABNT, 2009b), a areia pode ser classificada em quatro faixas: muito fina, fina, média e grossa, de acordo com o módulo de finura. Este módulo corresponde à soma das porcentagens retidas acumuladas em massa, de um agregado, nas peneiras da série normal, dividida por 100. Assim, segundo a norma, os módulos de finura para areia bem graduada, variam entre os limites apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Classificação das areias e módulos de finura (adaptado de BAUER, 2000).

Classificação	Zona	Módulo de finura
Muito fina	Faixa 1	de 1,35 a 2,25
Fina	Faixa 2	de 1,71 a 2,85
Média	Faixa 3	de 2,11 a 3,38
Grossa	Faixa 4	de 2,71 a 4,02

2.1.2.4. Adições

Uma adição pode ser definida como um dos ingredientes que é adicionado imediatamente antes ou durante a mistura da água, do cimento e dos agregados, para a

formação do concreto ou argamassa (ASTM, 2000). Embora não seja um componente essencial aos materiais cimentícios, o fato da adição modificar as propriedades do concreto tem modificado a indústria da construção civil, levado ao crescimento do número de empresas interessadas na fabricação e comercialização de de adições de concreto nos últimos anos (MEHTA e MONTEIRO, 2006; NEVILLE, 2011).

As adições variam amplamente em suas composições e podem ser classificadas em dois grandes grupos: as adições químicas, comumente chamadas de aditivos ou aditivos químicos, e as adições minerais. Ambas são geralmente usadas nos materiais cimentícios para melhorar a trabalhabilidade, acelerar ou retardar o tempo de pega, controlar o desenvolvimento da resistência e elevar a durabilidade à ação do gelo, expansão álcali-agregado, ataque de sulfato e corrosão da armadura (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Mehta e Monteiro (2006) definem adições minerais como materiais silicosos finamente moídos, adicionados aos materiais cimentícios em quantidades relativamente grandes. Atualmente, as adições minerais normalmente utilizadas em substituição ao cimento são resíduos provenientes de outras indústrias, como é o caso da sílica ativa. Assim, o uso dessas adições na indústria cimentícia ajuda a reduzir o impacto ambiental causado pelos resíduos das outras indústrias e também reduzem o volume de extração de matérias-primas para fabricação do cimento, além de reduzir consumo de energia e conseqüentemente a poluição (DAL MOLIN, 2005). As adições minerais serão abordadas com mais detalhes nos próximos tópicos.

2.1.2.5. Aditivos

A NBR 11768 (ABNT, 2011) define aditivo, é o produto que adicionado durante o processo de preparação do concreto em quantidade máxima de 5% em massa do material cimentício, modifica suas propriedades no estado fresco e/ou endurecido. Pode ser orgânico ou inorgânico, mas seu caráter químico é sua principal característica, possuindo uma função principal, que pode ser acompanhada de uma função secundária, ou modificações inevitáveis de certas propriedades dos concretos ou argamassas (ISAIA, 2005; NEVILLE, 2011).

Usados corretamente, os aditivos permitem melhorar a reologia do concreto em estado fresco, melhorando a trabalhabilidade e diminuindo a segregação, modificando a pega e o endurecimento do cimento, e melhorando a durabilidade e a resistência mecânica dos

materiais cimentícios. Permitem ainda obter uma regularidade na fabricação e na qualidade de concreto ou argamassas e diminuir seu custo, pois pode aumentar o rendimento, facilitar a aplicação na obra e reduzir o tempo da retirada de formas das estruturas (ISAIA, 2005).

Os aditivos geralmente são classificados de acordo com suas funções, assim, podem ser separados em três grupos básicos: agentes incorporadores de ar, aditivos controladores de pega e os redutores de água (MINDESS, YOUNG e DARWIN, 2003).

Os incorporadores de ar têm como objetivo principal a proteção do concreto contra os efeitos deletérios de ciclo gelo-degelo, mas também podem incrementar a trabalhabilidade, diminuir a segregação e reduzir a exsudação. Já os controladores de pega atuam sobre as velocidades das reações de hidratação do cimento e podem ser divididos em aceleradores e retardadores de pega (ISAIA, 2005; NEVILLE e BROOKS, 2010).

Por sua vez, os aditivos redutores de água, como o nome sugere, são aqueles que diminuem a quantidade de água requerida para a obtenção de uma mesma consistência, ou seja, reduz a demanda de água do concreto, por isso, também são chamados de plastificantes (MEHTA e MONTEIRO, 2006). Segundo Neville e Brooks (2010), os plastificantes são utilizados para obter uma resistência mais elevada pela redução da relação água/cimento para a mesma trabalhabilidade de uma mistura sem aditivo, para obter a mesma trabalhabilidade pela redução do teor de cimento, e reduzir o calor de hidratação em concreto massa e também para aumentar a trabalhabilidade de modo a facilitar o lançamento em locais inacessíveis.

Os aditivos redutores de água podem ser divididos em plastificantes e superplastificantes, sendo que a diferença entre os dois está na sua efetividade. Os superplastificantes são o mais recente e eficiente tipo de aditivo redutor de água, também conhecidos como redutores de água de alto desempenho (MOLLAH *et al.*, 2000; NEVILLE e BROOKS, 2010). Eles são polímeros orgânicos naturais ou artificiais que são solúveis em água (SINGH *et al.*, 1992) usados frequentemente para a produção de concretos de alto desempenho, pois possibilitam misturas trabalháveis com teores de água/cimento abaixo de 0,40. Comparado com os plastificantes de primeira geração, os superplastificantes podem ser incorporados nas misturas de concreto em quantidades mais altas, sem causar efeitos colaterais indesejados, como exsudação excessiva e retardamento do tempo de pega (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Existem vários tipos de superplastificantes, que se diferenciam pelos compostos que os constituem e podem ser baseados, em lignosulfonatos, condensados de naftaleno sulfonado (BNS) e condensados de melamina-formaldeído sulfonadas (SMF) (ISAIA, 2005; MINDESS, YOUNG e DARWIN, 2003). Além desses, uma geração de superplastificantes, baseados em

ésteres policarboxílicos, ou policarboxilatos (PCE), foi desenvolvida nos anos 80 (HIRATA, 1981). Eles possuem maior força de dispersão das partículas de cimento e com isso provêm maior fluidez, possibilitando o desenvolvimento de concretos de ultra alto desempenho (CUAD) e de concretos auto adensáveis (CAA). Apenas os PCEs tornaram possíveis a redução da razão água/cimento para valores tão baixos como 0,20 enquanto mantêm uma boa trabalhabilidade e prolongam a mesma (HOMMER, 2009; PLANK *et al.*, 2015).

Os policarboxilatos são baseados no mesmo princípio: uma cadeia principal aniônica com grupos carboxílicos e cadeias laterais de poliéteres ligadas covalentemente à cadeia principal. Apesar da cadeia principal levar uma carga negativa à superfície do cimento causando repulsão eletrostática, o mecanismo do efeito dispersante destes aditivos é claramente dominado pelo impedimento repulsivo estérico que é causado pelas cadeias laterais não adsorventes do polímero (ROUSSEL, 2012). Os desenhos esquemáticos do polímero e do seu mecanismo de dispersão são apresentados na Figura 2.3.

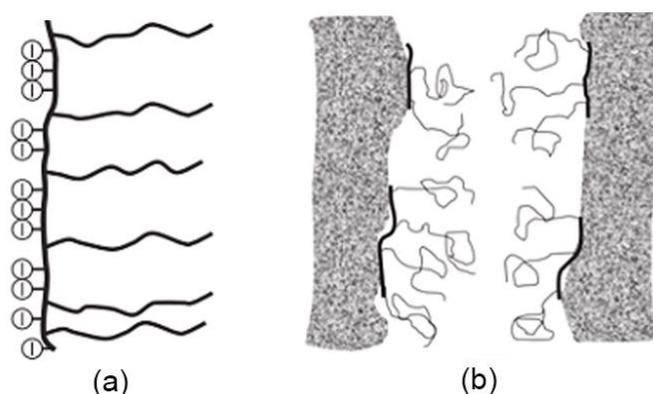


Figura 2.3 – Desenho esquemático de um polímero com cadeia principal aniônica e cadeias laterais flexíveis ligadas (a) e da estabilização estérica de suspensões de pós por polímeros policarboxílicos (b) (ROUSSEL, 2012).

Além disso, estudos recentes trazem evidências de que os aditivos químicos também podem influenciar na hidratação dos compostos cimentícios (LAND e STEPHAN, 2012; YAJUN e CAHYADI, 2004) e o entendimento desse efeito precisa ser investigado, tanto nas propriedades mecânicas quanto na escala microscópica (MULLER *et al.*, 2015; STARK, 2011; THOMAS *et al.*, 2011).

2.1.3. Microestrutura

O concreto tem uma microestrutura altamente complexa e heterogênea, tornando difícil a elaboração de modelos realistas que possam fazer uma predição confiável do seu comportamento microestrutural (MEHTA e MONTEIRO, 2006). Em nível macroscópico, o concreto pode ser considerado um material bifásico, consistindo de partículas de agregado dispersas em uma matriz de pasta de cimento. Em relação à microestrutura, o concreto e a argamassa podem ser diferenciados em três fases: matriz da pasta de cimento, o agregado, e a zona de transição interfacial entre a pasta e o agregado (AÏTCIN, 1998; MEHTA e MONTEIRO, 2006; TAYLOR, 1997).

Segundo Stark (2011), a maioria das propriedades do concreto dependem muito da qualidade da pasta de cimento endurecida e da interface entre a pasta e o agregado. A microestrutura da pasta então é composta por fases anidras (grãos de cimento ou adições minerais que não reagiram), fases hidratadas (C-S-H, etringita, portlandita, AFm) e fases menores como poros (STARK, 2011). Assim, para entender o desenvolvimento da microestrutura é necessária a compreensão do seu processo de formação a partir da hidratação do cimento, que é relatado com mais profundidade no estudo de Thomas *et al.* (2011).

A hidratação do cimento é a reação química dos grãos anidros do cimento com a água, formando produtos que possuem características cimentantes (MEHTA e MONTEIRO, 2006). O entendimento então desta reação é importante porque determina o tempo de pega, e o endurecimento do material. Como o cimento Portland é um sistema multicomponente, sua hidratação é um processo completo que consiste em uma série de reações químicas individuais que acontecem tanto em paralelo quanto sucessivamente (ODLER, 2004).

Desta maneira, os compostos do cimento não se hidratam a uma mesma velocidade; enquanto os aluminatos se hidratam mais rapidamente e são responsáveis pelo enrijecimento, e pela pega (solidificação), os silicatos, de hidratação mais lenta, são responsáveis na determinação das características do endurecimento e da taxa de desenvolvimento da resistência mecânica até as idades mais avançadas (KIHARA e CENTURIONE, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2006). Para compreender esse processo, é comum então o estudo separado do comportamento das diversas fases mineralógicas que compõem o clínquer Portland, para depois estudar a interação entre todas elas no cimento (BYE, 1999; KIHARA e CENTURIONE, 2005; SCRIVENER e NONAT, 2011).

2.1.3.1. Hidratação do cimento Portland

A hidratação do cimento pode ser definida como a combinação de todos os processos químicos e físicos que acontecem após o contato das partículas anidras com a água (STARK, 2011). Segundo Bullard *et al.* (2011), cada um desses processos químicos ocorrem em uma taxa que é determinada tanto pela natureza do processo quanto pelo estado do sistema naquele instante, e que podem ser separados em uma das seguintes categorias:

- Dissolução ou dissociação, que é a separação das unidades moleculares da superfície de um sólido em contato com a água.
- Difusão, que descreve o transporte dos componentes da solução através do volume de poros da pasta de cimento ou ao longo das superfícies dos sólidos.
- Crescimento, que envolve a incorporação de unidades moleculares na estrutura de um sólido cristalino ou amorfo dentro de sua própria camada de adsorção.
- Nucleação, que inicia a precipitação heterogênea de sólidos nas superfícies de outros sólidos, ou homogeneamente na solução.
- Complexação, reações entre íons simples para a formação de íons complexos ou complexos moleculares adsorvidos na superfície do sólido.
- Adsorção, que é a acumulação de íons ou outras unidades moleculares em uma superfície.

Esses processos podem operar em série, em paralelo, ou em outro tipo de combinação, o que torna complexo o estudo individual deles devido à dificuldade em isolar cada um dos processos (BULLARD *et al.*, 2011). De forma geral, Scrivener e Nonat (2011) afirmam que a hidratação é fundamentalmente um processo heterogêneo de dissolução-precipitação, em que existem pelo menos duas fases sólidas, a fase inicial (das partículas de cimento anidras) e a final (do composto hidratado), e uma fase líquida.

De acordo com Bye (1999), para entender as reações que ocorrem na hidratação do cimento e conectá-las com a pega e o desenvolvimento da resistência na pasta endurecida, é preciso saber entender as reações de hidratação dos compostos individuais do cimento. Assim, será apresentada nessa seção inicialmente a hidratação dos silicatos, depois dos aluminatos e finalmente a hidratação completa do cimento Portland.

Na maior parte da literatura, a atenção sobre cinética de hidratação do cimento Portland é focada na hidratação do silicato tricálcico (SCRIVENER e NONAT, 2011). Isto se dá porque o C_3S constitui de 50 a 70% do cimento Portland em massa, domina o período inicial de hidratação que compreende o desenvolvimento da pega e do desenvolvimento das propriedades do material, já que é o componente mais responsável pela formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o principal produto da hidratação do cimento (BULLARD *et al.*, 2011; SCRIVENER *et al.*, 2015).

A sequência de reação do C_3S é melhor descrita tomando-se como referência a curva de calorimetria, que exibe a evolução da taxa de calor com o tempo, como pode se observar pela Figura 2.4. Esta curva pode ser dividida em quatro estágios que são de (1) reação inicial, (2) período de reação lenta, (3) período de aceleração e (4) período de desaceleração, embora o início e o fim de cada período seja difícil de identificar precisamente (BULLARD *et al.*, 2011; MINDESS *et al.*, 2003; SCRIVENER e NONAT, 2011).

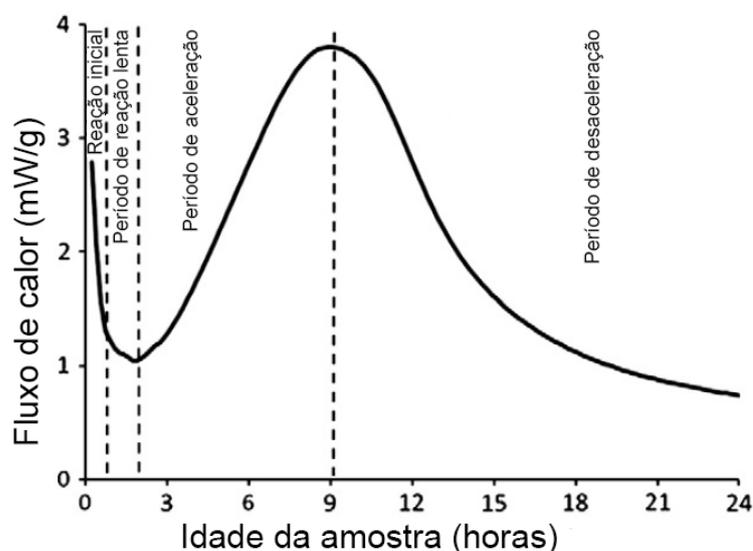


Figura 2.4 – Taxa de hidratação da alita em função do tempo dada por medições de calorimetria isotérmica (adaptado de BULLARD *et al.*, 2011).

O período de reação inicial é caracterizado pelas reações rápidas entre o silicato tricálcico e a água que começam imediatamente após a adição de água e é identificado por um largo sinal exotérmico nos experimentos de calorimetria, que se encerra em aproximadamente 15 minutos, sendo seguido pelo período de reação lenta. Este estágio pode ser chamado de período dormente ou de indução, e se caracteriza por sua relativa inatividade, mas que tem grande importância prática pois é o responsável pelo tempo em que o concreto pode ser

transportado e lançado antes da pega (MINDESS *et al.*, 2003; SCRIVENER e NONAT, 2011).

Este período de indução é seguido pelo estágio de aceleração da reação, que geralmente está relacionado ao mecanismo de nucleação e crescimento do C-S-H na superfície da alita e à nucleação do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2 ou CH) na forma cristalina, também chamada de portlandita. Então, finalmente, acontece o período de desaceleração, onde a taxa de hidratação é controlada por um processo de difusão. Outros fatores também são importantes, como o consumo das partículas pequenas, deixando apenas as grandes para reagir, e a falta de espaço ou a falta de água (BULLARD *et al.*, 2011; SCRIVENER e NONAT, 2011). O C_2S hidrata-se de maneira similar, mas de forma mais lenta porque é menos reativo que a alita, contribuindo principalmente para o desenvolvimento da resistência nas idades mais avançadas (MEHTA e MONTEIRO, 2006; ODLER, 2004).

O cimento Portland, porém, além de ser formado principalmente pelos silicatos, tem a presença do aluminato tricálcico, que é a outra fase que afeta a cinética da hidratação nos primeiros dias. De acordo com Bullard *et al.* (2011), a reação do C_3A na ausência do sulfato de cálcio (ou gesso) é muito rápida, não tendo período de dormência, com pega quase instantânea. Os primeiros hidratos formados são hidróxido de alumínio pobremente cristalino ou fases AFm. Já na presença de uma fonte de gesso, a reação do C_3A muda drasticamente, existindo um período inicial de reação rápida, onde a etringita é a principal fase hidratada formada. Esta reação inicial logo dá espaço para um período de baixa liberação de calor, cuja extensão depende da quantidade de sulfato de cálcio no sistema (BULLARD *et al.*, 2011; POURCHET *et al.*, 2009). Quando todo o sulfato de cálcio é consumido, a taxa de reação rapidamente aumenta, sendo o monosulfoaluminato de cálcio a fase do produto principal.

Levando em consideração os principais compostos que o constituem e suas interações, a hidratação do cimento Portland também pode ser acompanhada pela curva de calorimetria, como apresentada na Figura 2.5. Assim, quando o cimento Portland é dispersado em água, os compostos de cálcio começam a participar da solução, fazendo com que a fase líquida fique rapidamente saturada com várias espécies iônicas. Como um resultado da interação entre os íons de cálcio, sulfato, aluminato e hidroxila, dentro de poucos minutos são formados cristais aciculares de trissulfoaluminato de cálcio hidratado, chamado etringita ou fase AFt. Algumas horas depois, largos cristais prismáticos de hidróxido de cálcio e pequenos cristais fibrosos de silicatos de cálcio hidratados começam a preencher o espaço vazio ocupado pela água e pelas partículas de alita dissolvidas, até o crescimento total do C-S-H gel. Após alguns dias, dependendo da razão alumina-sulfato do cimento, a etringita pode se tornar instável e se

decompor, formando o monosulfoaluminato hidratado, ou fase AFm, que tem uma morfologia similar a placas hexagonais (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

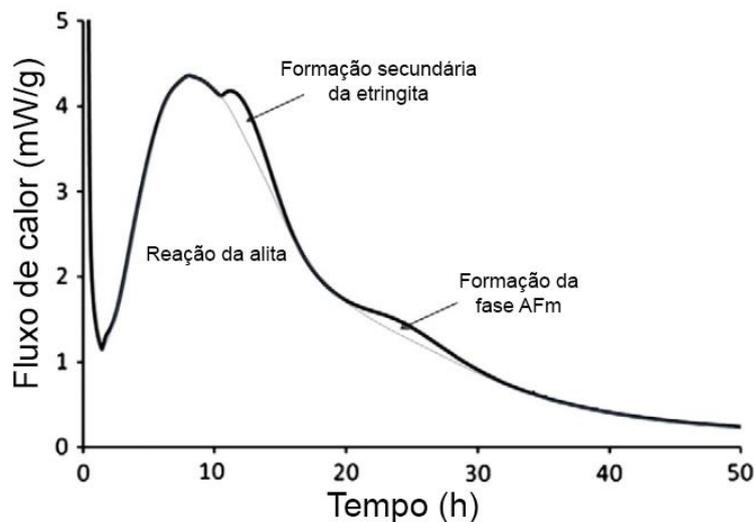


Figura 2.5 – Curva de calorimetria do cimento Portland moderno (adaptado de BULLARD et al., 2011).

2.1.3.2. Produtos da hidratação do cimento Portland

Como já mencionado, o principal produto da hidratação do cimento Portland é o silicato de cálcio hidratado, comumente referido como C-S-H ou C-S-H gel (RICHARDSON, 1999), pois exerce o papel mais importante no desempenho mecânico e físico do concreto e dos outros materiais cimentícios, ocupando de 50 a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento completamente hidratada (HU *et al.*, 2014; MEHTA e MONTEIRO, 2006). O fato do termo C-S-H ser hifenizado significa que ele não é um composto bem definido, possuindo uma estequiometria variável, que pode ser escrita como $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Em um cimento Portland puro, geralmente a razão cálcio/silício (C/S) é de 1,75, com uma extensão de valores que variam de aproximadamente 1,2 a 2,1 na pasta (MEHTA e MONTEIRO, 2006; RICHARDSON, 2008).

Segundo Qomi *et al.* (2014), a estrutura molecular do C-S-H muda de cristalina, ou em camadas, para amorfa a partir do aumento da razão C/S, conforme apresentado na Figura 2.6, que correlaciona o nível de anisotropia no C-S-H com a razão entre Ca e Si do composto. Assim, a investigação desses compostos em pastas de cimento comuns por meio de técnicas

de difração de raios-X se torna limitada (RICHARDSON, 2008). Além disso, é consenso entre a comunidade científica que há a formação de dois tipos de C-S-H nas pastas cimentícias, chamados de produto externo (*outer product* ou OP), que é o produto de hidratação que cresce no espaço originalmente ocupado pela água, e produto interno (*inner product* ou IP), que é o produto de hidratação que cresce no espaço do grão de cimento (FONSECA e JENNINGS, 2010; RICHARDSON, 1999, 2008; TAYLOR, 1997).

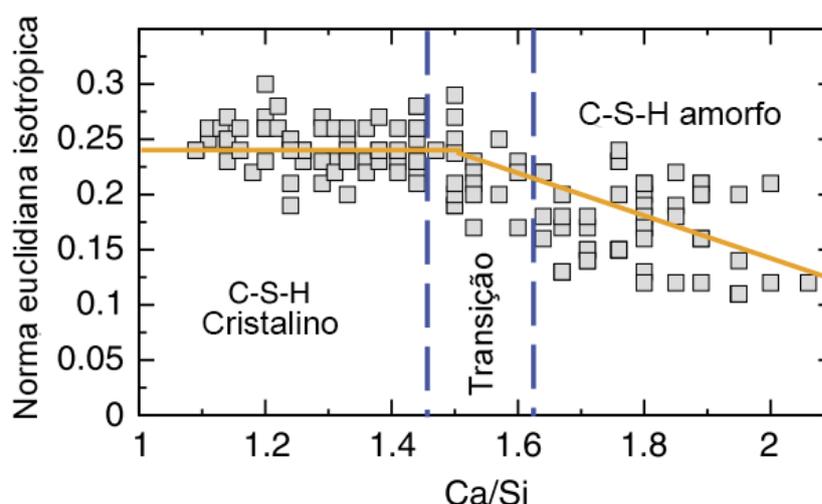


Figura 2.6 – Norma Euclidiana isostrópica computada como uma indicação do nível de anisotropia no C-S-H (adaptado de QOMI et al., 2014).

Por outro lado, a morfologia do C-S-H não segue padrões característicos, podendo assumir formas como, por exemplo, de estruturas similares a fibras pobremente cristalinas, ou então a aparência de uma rede reticular similar a um favo de mel, ou até mesmo parecendo como uma estrutura densa e maciça com grãos bem empacotados (MEHTA e MONTEIRO, 2006; MINDESS *et al.*, 2003; TAYLOR, 1997). O mecanismo da formação dessas várias morfologias não é bem entendido, mas há trabalhos que sugerem que mudanças na umidade da amostra ou taxas de secagem podem modificar também a morfologia desses compostos, tendo o C-S-H propriedades similares a géis (FONSECA e JENNINGS, 2010). A Figura 2.7 mostra imagens de C-S-H feitas em microscopia eletrônica de varredura em modo ambiental, exemplificando as principais estruturas morfológicas encontradas em pastas cimentícias.

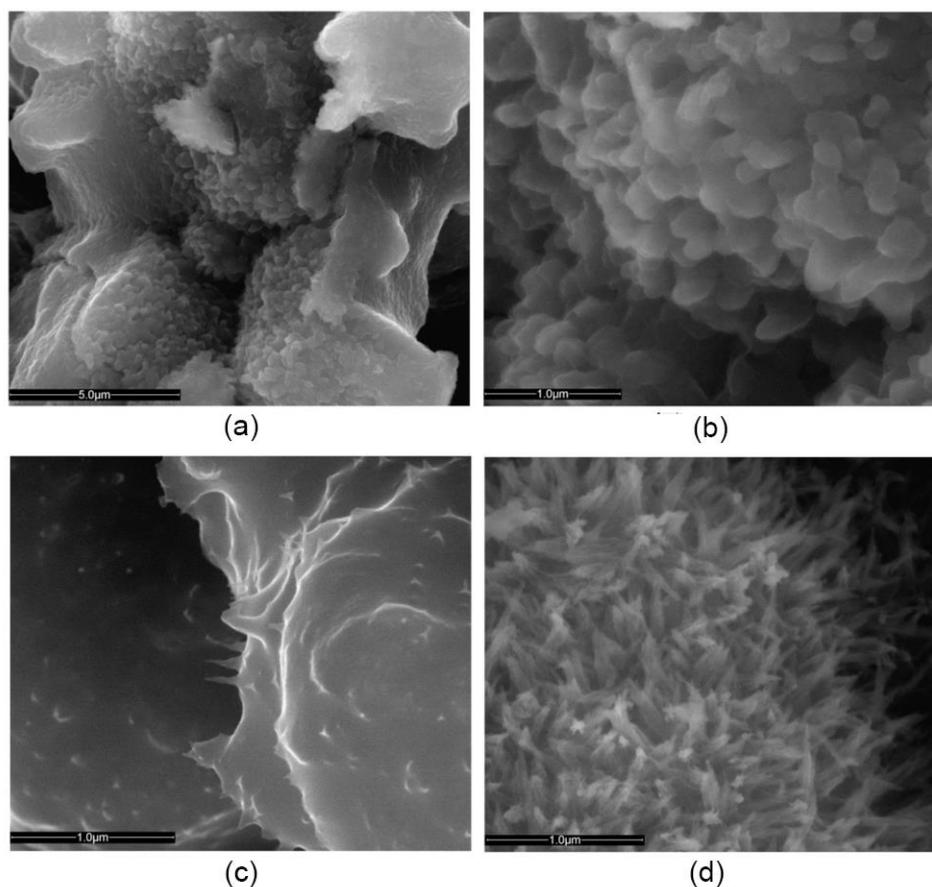


Figura 2.7 – Micrografias de pasta cimentícia de C_3S hidratada por 3 dias. As amostras em (a) e (b) foram secadas até 75% de umidade relativa, exibindo C-S-H com estrutura amorfa e morfologia granulosa. As figuras (c) e (d) exibem a mesma amostra com 100% e 33% de umidade relativa, respectivamente, passando de uma morfologia mostrando água em massa para uma fibrilar ou acicular (FONSECA e JENNINGS, 2010).

O outro composto formado na hidratação das partículas dos silicatos no cimento é o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$ ou CH, na notação da química do cimento), comumente referido pelo seu nome mineral, portlandita, que constitui 15% do volume de sólidos na pasta hidratada. Em condições ideais de cristalização, o CH tem estequiometria bem definida e forma cristais com uma morfologia de placas hexagonais prismáticas. Essa morfologia pode variar, no entanto, dependendo do espaço disponível, da temperatura de hidratação e das impurezas presentes no sistema. Além disso, adições podem afetar significativamente a morfologia desses produtos, especialmente as dimensões da célula unitária do cristal (MEHTA e MONTEIRO, 2006; TAYLOR, 1997). Algumas das morfologias mais comuns encontradas em pastas e argamassas podem ser observadas na Figura 2.8.

O hidróxido de cálcio contribui um pouco para a resistência e impermeabilidade da pasta, ao reduzir o volume total de poros ao converter parte da água líquida em forma sólida.

O composto, no entanto, é o mais solúvel dos produtos de hidratação, limitando a durabilidade, pois se a pasta é exposta à água fresca, o CH será lixiviado ou dissolvido, aumentando a porosidade e fazendo o material cimentício mais vulnerável ao ataque químico (MEHTA e MONTEIRO, 2006; TAYLOR, 1997; THOMAS e JENNINGS, 2008).

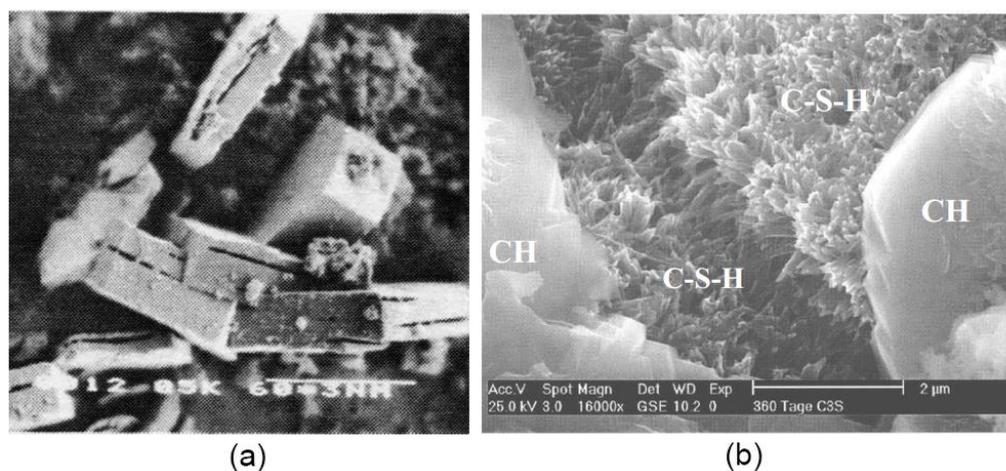


Figura 2.8 – (a) Imagem de MEV de cristais de hidróxido de cálcio (MEHTA e MONTEIRO, 2006) e (b) Imagem obtida a partir de MEV ambiental mostrando cristais de hidróxido de cálcio e silicato de cálcio hidratado (STARK e WICHT, 2000).

Além do C-S-H e do CH, a hidratação do cimento Portland também resulta na formação das fases AFm e AFt, a partir dos grãos de aluminato tricálcico, ferroaluminato tetracálcico, e da presença de sulfato de cálcio. As duas fases têm impacto significativo na pega do cimento, no ganho de resistência nas primeiras idades e no desempenho das propriedades à longo prazo, como resistência aos sulfatos (FENG *et al.*, 2016).

As fases AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$) são compostas de camadas principais carregadas positivamente $[\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})(\text{OH})_6]^+$ e camadas intermédias carregadas negativamente $[\text{X.nH}_2\text{O}]^-$ onde X pode ser um ânion monovalente (OH^- , NO_3^-) ou um ânion bivalente (SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), como apresentado na Figura 2.9. O ânion depende da composição do cimento, assim, em um típico cimento Portland os ânions comuns são hidróxido e sulfato (BAQUERIZO *et al.*, 2015; MATSCHEI *et al.*, 2007; TAYLOR, 1997).

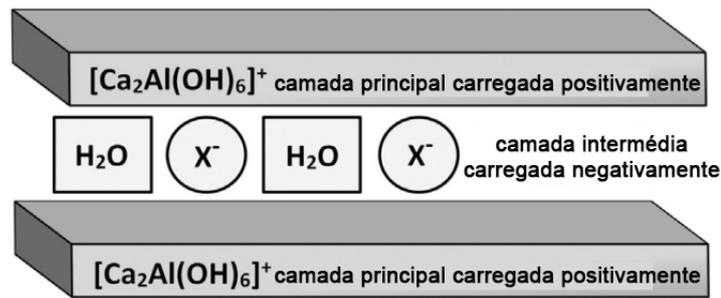


Figura 2.9 – Desenho esquemática da estrutura lamelar de uma fase AFm (BAQUERIZO *et al.*, 2015).

As principais fases AFm são exibidas na Figura 2.10, como o monosulfoaluminato, monocarboaluminato, hemicarboaluminato, stratlingita e hidroxi-AFm. O monosulfoaluminato é um composto formado durante a hidratação de cimentos com teor de $\text{CaCO}_3 < 1\%$ pela reação da etringita formada inicialmente com o C_3A remanescente, cuja fórmula é $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{6+x}$. O monocarboaluminato ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$) e o hemicarboaluminato ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}_{0.5}\text{H}_{12}$) são fases similares.

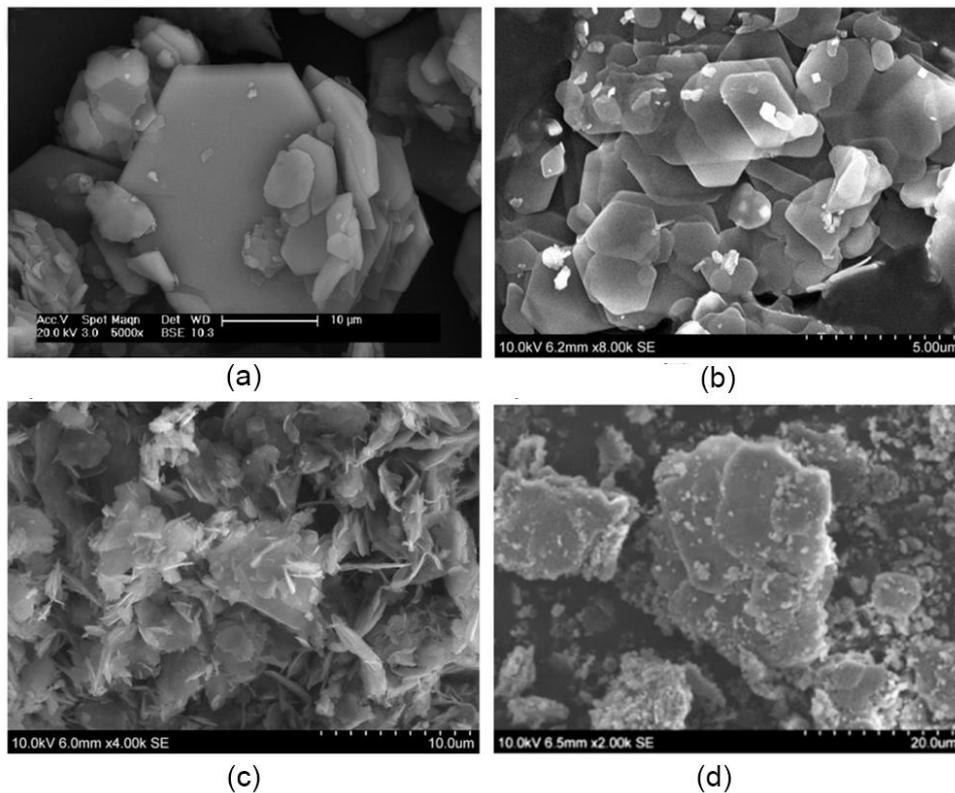


Figura 2.10 – Imagens de MEV das fases AFm exibindo (a) monosulfoaluminato (MATSCHEI *et al.*, 2007), (b) hemicarboaluminato, (c) stratlingita e (d) hidroxi-AFm (BAQUERIZO *et al.*, 2015).

A stratlingita (C_2ASH_8) pode ocorrer como um produto da hidratação em cimentos compostos com escória, metacaulim ou cinzas volantes como em cimentos com alto teor de alumina. A fase hidróxi-AFm, ou C_4AH_{7+x} , não é muito provável devido à presença de sulfatos e carbonatos e também à sua característica metaestável (BAQUERIZO *et al.*, 2015; TAYLOR, 1997).

Já as fases AFt ($Al_2O_3-Fe_2O_3$ -tri) têm a fórmula constitucional geral $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot X_3 \cdot xH_2O$, onde X representa geralmente um ânion bivalente, e são formadas em condições similares às fases AFm, mas em altas razões CaX para $Ca_3(Al,Fe)$. A fase AFt mais importante é a etringita, um sulfoaluminato de cálcio de alto sulfato, que tem a morfologia de cristais aciculares ou hexagonais prismáticos, como pode ser observado na Figura 2.11. Podem se formar ainda a “etringita de carbonatos” e a “etringita de ferro”, quando o ânion da fórmula é CO_3 ou quando há Fe no lugar do alumínio (BALONIS e GLASSER, 2009; TAYLOR, 1997).

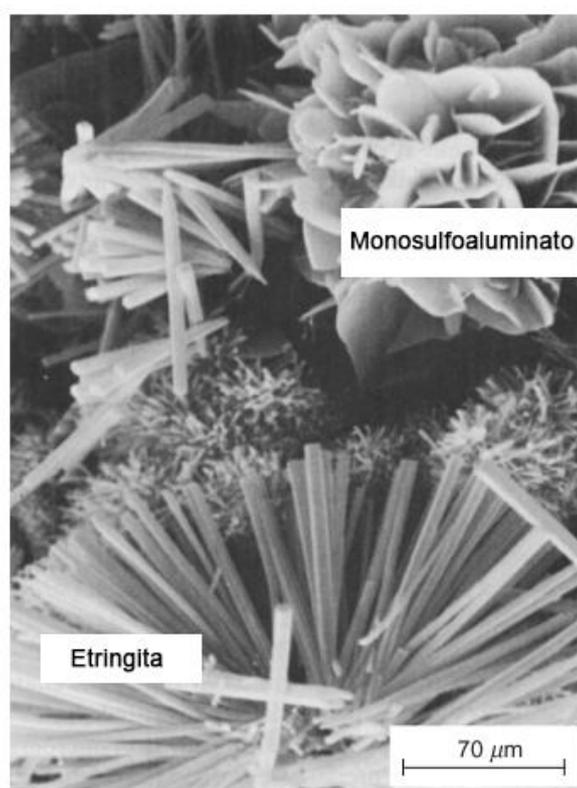


Figura 2.11 – Imagem de MEV de típicos cristais hexagonais de monosulfoaluminato de cálcio e cristais em formato de agulhas de etringita, formados pela mistura de soluções de aluminato de cálcio e sulfato de cálcio (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

2.1.3.3. Estrutura da pasta e da zona de transição

A pasta endurecida de cimento Portland é constituída de grãos anidros de cimento, dos produtos hidratados a partir dos compostos do cimento, como o C-S-H, a portlandita, a etringita e outros, e também de poros capilares (MEHTA e MONTEIRO, 2006). Segundo Neville (2011), a relação entre o volume total de produtos sólidos da hidratação do cimento e o volume total dos poros depende tanto da relação água/cimento da mistura como também do estágio da hidratação. Dessa forma, a porosidade capilar e o excesso de água necessário para a trabalhabilidade do concreto fresco determinam a resistência do concreto. A durabilidade de pastas, argamassas e concretos a base de cimento Portland está diretamente associada à porosidade desses materiais no estado endurecido (MORANVILLE-REGOURD, 1992).

Entretanto, as várias fases existentes na pasta de cimento hidratada não possuem uniformidade na distribuição, tamanho ou morfologia. Esta falta de homogeneidade pode ocasionar efeitos na resistência e em outras propriedades mecânicas, uma vez que essas propriedades são controladas pelos extremos microestruturais, ou seja, pelas regiões mais fracas (MEHTA e MONTEIRO, 2006; NEVILLE, 2011).

Uma das fases mais importantes na microestrutura de concretos e argamassas é a zona de transição interfacial (ITZ) entre a pasta e o agregado. Ela é a responsável pelo comportamento quase-dúctil do concreto (NEVILLE, 2011; SCRIVENER *et al.*, 2004). A existência dessa região está baseada no chamado efeito de “parede” do empacotamento dos grãos de cimento diante da superfície praticamente plana do agregado, que é diretamente responsável por sua maior porosidade. Assim, devido ao modo que é formada, a ITZ não é uma zona bem definida, mas uma região de transição cuja espessura pode variar com a microestrutura do compósito cimentício e é considerada a fase limitante da resistência no concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2006; SCRIVENER *et al.*, 2004)

No estado fresco, a ITZ é a responsável pela necessidade de mais água na mistura, pois filmes de água são formados ao redor das partículas de agregado, devido ao efeito de “parede” (MEHTA e MONTEIRO, 2006). Esse efeito provoca o acúmulo de mais água na superfície do agregado, onde a razão água/cimento dessa zona se torna maior do que na pasta de cimento mais distante. Além disso, por causa da porosidade da região, há um favorecimento da deposição de mais hidróxido de cálcio e também de etringita, com o progresso da hidratação (AÏTCIN, 1998; MEHTA e MONTEIRO, 2006; SCRIVENER *et al.*, 2004).

Uma das estratégias, então, para a melhora no desempenho mecânico do concreto e dos outros materiais cimentícios é modificar a zona de transição interfacial até um nível comparável à pasta de cimento mais afastada do agregado. Essa modificação da ITZ pode ser feita através da mudança na distribuição dos tamanhos das partículas dos materiais cimentícios e incorporação de adições minerais na mistura. (AÏTCIN, 1998; GHAFARI *et al.*, 2014; NILI e EHSANI, 2015; SCRIVENER *et al.*, 2004).

2.2. Adições minerais

Além da redução do impacto ambiental, de acordo com Dal Molin (2005), a incorporação de adições minerais em geral resulta na produção de materiais cimentícios com melhor desempenho, pois modificam a estrutura interna da pasta de cimento hidratada. Esses materiais são adicionados na mistura com o objetivo de aumentar a densidade, a impermeabilidade e a resistência do concreto, melhorar a trabalhabilidade, diminuir o risco de segregação durante o transporte e o manuseio, diminuir o teor de cimento para menor custo e para melhorar a resistência do concreto em ambientes agressivos e ataques químicos (BRANDT, 2009; MEHTA e MONTEIRO, 2006).

As adições minerais possuem várias classificações, de acordo com sua composição química, mineralógica e morfológica, mas a mais utilizada é a classificação de acordo com suas ações físico-químicas nos compósitos cimentícios, dividida em três grupos: material pozolânico, material cimentante e fíler (DAL MOLIN, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2006). Em geral, a química desses materiais suplementares é caracterizada (com a exceção da pedra calcária) pelo baixo teor de cálcio em relação ao cimento Portland, como pode ser observado no diagrama da Figura 2.12 (LOTHENBACH, SCRIVENER e HOOTON, 2011).

Segundo a NBR 12653 (ABNT, 1992), materiais pozolânicos são “materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si sós, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades aglomerantes”. Exemplos de materiais pozolânicos são a cinza volante com baixo teor de cálcio, as argilas calcinadas, cinzas vulcânicas e cinza da casca de arroz. Existem ainda os materiais considerados superpozolânicos, cujos efeitos de reação com o hidróxido de cálcio são maiores, como o metacaulim e a sílica ativa, sendo esta

uma das adições minerais mais utilizadas atualmente na indústria da construção civil (DAL MOLIN, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2006).

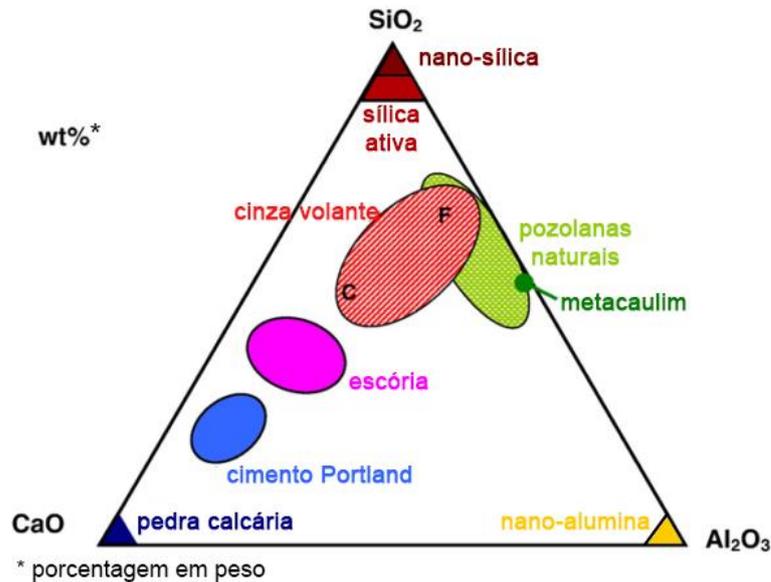


Figura 2.12 – Diagrama ternário $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ dos materiais cimentícios suplementares (adaptado de LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Diferentemente dos pozolânicos, os materiais cimentantes não necessitam do hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades aglomerantes, mas sua hidratação é normalmente lenta. Um material cimentante bastante utilizado é a escória granulada de alto-forno, até mesmo na fabricação de cimentos compostos como o CP II-E. Já o fíler pode ser definido como uma adição mineral finamente dividida sem atividade química, sendo sua ação através do efeito físico de empacotamento granulométrico e pontos de nucleação para a hidratação dos grãos, como calcário e pó de pedra.

Além das adições minerais conhecidas, a síntese, caracterização e aplicação de materiais na extensão da escala nanométrica possibilitaram o desenvolvimento de novas adições e aditivos, como superplastificantes, nanopartículas e nanoarmaduras. As nanopartículas são usadas como adições no concreto, melhorando suas propriedades mecânicas, durabilidade, e também utilizadas no controle da hidratação do cimento. Dentre as nanopartículas mais utilizadas, estão a nano- SiO_2 (nano-sílica), nano- Fe_2O_3 , nano- TiO_2 (nano-titânia) e nano- Al_2O_3 (nano-alumina) (RAKI *et al.*, 2010; SANCHEZ e SOBOLEV, 2010). Partículas de C-S-H obtidas por moagem de minerais como tobermorita e xonotlita também são usadas como adições minerais, para controle da hidratação do cimento (LAND e STEPHAN, 2012, 2015; THOMAS, JENNINGS e CHEN, 2009).

2.2.1. Sílica ativa

A sílica ativa é um subproduto resultante da fabricação do silício metálico, ligas de ferrosilício e outras ligas, que são produzidos em grandes fornos elétricos de fusão onde o quartzo é reduzido na presença de carvão. A redução do quartzo para silício, em temperaturas acima de 2000 °C, produz vapor de monóxido de silício, SiO, que oxida e condensa na zona de baixa temperatura do forno em pequenas partículas (Figura 2.13) chamadas de sílica ativa ou micro sílica (AÏTCIN, 1998; DAL MOLIN, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Esta adição mineral silicosa, é caracterizada por suas partículas pequenas e esféricas (Figura 2.13) e composição de mais de 85% de sílica amorfa, sendo considerada uma pozolana altamente reativa. As propriedades da sílica ativa dependem muito do tipo de liga produzida e do processo usado para sua fabricação. Assim, há variações de cor, dependendo da quantidade de impurezas na adição, como carbono e ferro. Assim, quanto mais carbono, mais escura é a cor da micro sílica. Há também diferenças no teor de sílica amorfa e cristalina e na uniformidade do tamanho das partículas, variando de diâmetros de 0,1 a 1 µm (AÏTCIN, 1998; CHANDRA e BERNTSSON, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2006).

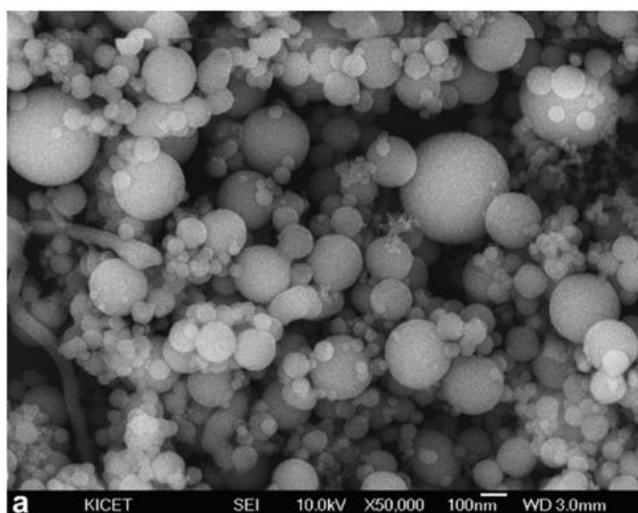


Figura 2.13 – Micrografia das partículas de sílica ativa (BYUNG-WAN *et al*, 2007).

Apesar de haver muitos estudos relatando as melhoras da adição da sílica ativa na resistência e na durabilidade de concretos, argamassas e até pastas de cimento (MEHTA e GJORV, 1982; NILI e EHSANI, 2015; RAO, 2001; TOUTANJI e TAHAR, 1995), outros pesquisadores mostram que não existe diferença significativa nos materiais cimentícios com

ou sem a micro sílica (DUVAL e KADRI, 1998; MAZLOOM, RAMEZANIANPOUR e BROOKS, 2004; SENFF *et al.*, 2010; YAJUN e CAHYADI, 2003). De fato, muitos fatores podem influenciar o desempenho de uma adição mineral nos materiais cimentícios, como o tipo e a estrutura da adição, o tamanho de suas partículas, a razão água/cimento e o uso combinado de superplastificante. Para entender o comportamento dos materiais cimentícios com a incorporação de adições minerais é preciso, assim, compreender o efeito da inclusão dessas adições, como será abordado no próximo tópico.

2.2.2. Efeito das adições minerais silicosas

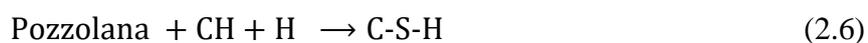
O uso de adições minerais e sua combinação com aditivos químicos tem diferentes efeitos no comportamento fresco, nas propriedades mecânicas e na microestrutura dos materiais cimentícios, através de mudanças nos fenômenos físicos e químicos em escalas macro, micro e nanométricas (CHANDRA e BERNTSSON, 1997; DAL MOLIN, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2006). De acordo com a literatura, a micro e nano-sílica podem agir de três maneiras diferentes nos materiais cimentícios, através dos efeitos de atividade pozolânica, efeito fíler e como sementes de hidratação (LOTHENBACH *et al.*, 2011; MULLER *et al.*, 2015; SCRIVENER e NONAT, 2011).

O efeito pozolânico se dá através da reação do hidróxido de cálcio liberado durante a hidratação cimento Portland (2.5) com a sílica incorporada no sistema como adição mineral, e pode ser chamada também de reação pozolânica, apresentada na equação (2.6). Esta reação produz o C-S-H, responsável pelo desempenho mecânico do material, e consome o CH da pasta, diminuindo a quantidade de portlandita e também a razão C/S do C-S-H formado.

Reação do cimento Portland:



Reação pozolânica:



O efeito fíler acontece quando há uma maior densidade de empacotamento das partículas devido ao menor tamanho da micro e nano-sílica que preenche os vazios entre os grãos de cimento e contribui para a redução da porosidade capilar e consequente aumento da

resistência mecânica (LAND e STEPHAN, 2012; MEHTA e MONTEIRO, 2006). Esse empacotamento é beneficiado com a existência de distribuições granulométricas diversas e também da morfologia e porosidade das partículas no sistema, assim como da dispersão das mesmas (CASTRO e PANDOLFELLI, 2009).

A adição de nanopartículas, além dos efeitos de reação e fíler, pode estimular os processos de nucleação durante o início da hidratação do cimento. Devido ao tamanho pequeno das nanopartículas, elas fornecem grandes áreas superficiais para uma mesma massa de partículas micrométricas, que podem agir como pontos de nucleação de C-S-H, ou sementes de C-S-H, acelerando a hidratação do cimento. Thomas *et al.* (2009) ainda estudaram a adição de nanopartículas de C-S-H, que diretamente servem como sementes de nucleação para a fase do silicato de cálcio hidratado, acelerando ainda mais a hidratação do cimento (LAND e STEPHAN, 2012, 2015). Um desenho esquemático do processo de hidratação do cimento com adição das partículas pode ser visto na Figura 2.14.

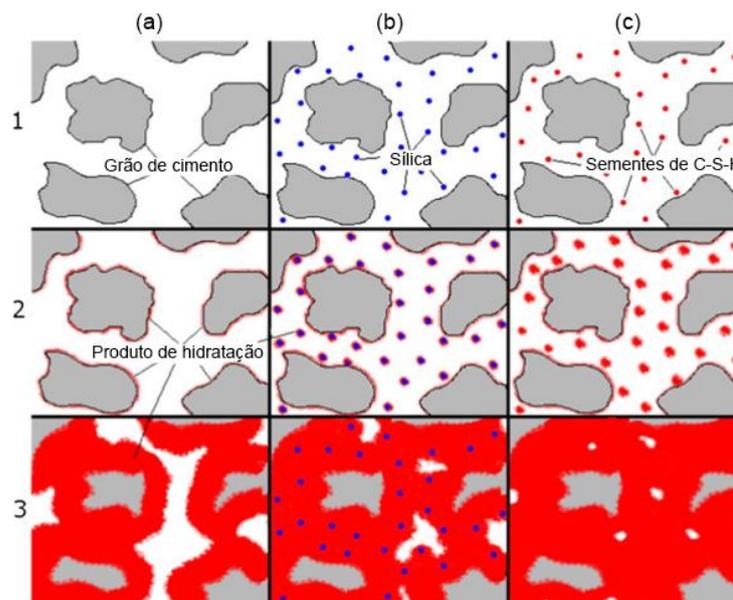


Figura 2.14 – Processo de hidratação (a) do cimento puro, (b) com adição de nano-sílica e (c) com adição de sementes de C-S-H, em diferentes tempos (1-3) depois da mistura (adaptado de LAND; STEPHAN, 2012).

Assim, através dos efeitos descritos acima, a utilização de adições minerais silicosas podem influenciar benéficamente as propriedades das pastas, argamassas e concretos. É importante salientar que a eficiência de uma adição pode variar em função da quantidade utilizada, das condições de cura e das suas propriedades, como composição química, mineralógica e granulométrica (DAL MOLIN, 2005).

No estado fresco, a incorporação de adições minerais afeta a coesão e a fluidez dos materiais cimentícios, principalmente quando seu diâmetro médio é semelhante ou inferior ao do cimento. O aumento da relação do volume de sólidos para o volume de água produz uma pasta com maior plasticidade e coesão. A exsudação e a segregação também são reduzidas em função do maior volume de finos e menor consumo de água para uma dada trabalhabilidade, como é o caso da cinza volante. No entanto, quando as partículas das adições são muito pequenas, como é o caso da sílica ativa, o consumo de água (e de superplastificante, quando adicionado) aumenta, devido à maior área superficial para molhagem, mesmo reduzindo a tendência à segregação e exsudação (DAL MOLIN, 2005; MAZLOOM, RAMEZANIANPOUR e BROOKS, 2004; RAO, 2003).

No estado endurecido geralmente a utilização de adições minerais aumenta a resistência à compressão dos materiais cimentícios, através da diminuição dos poros presentes na pasta de cimento e da diminuição da zona de transição entre a pasta e o agregado. A resistência final do concreto com adições minerais e sua evolução dependem da quantidade e características da adição, da dosagem do concreto, das condições de cura, da presença de superplastificantes, entre outros. No caso das adições comum, a substituição pode variar entre 5 e 15%, podendo ser menores quando a adição for nanoparticulada (BRANDT, 2009; DAL MOLIN, 2005; NILI e EHSANI, 2015; QUERCIA e BROUWERS, 2010).

A durabilidade dos concretos, argamassas e pastas também é favorecida com a adição de materiais suplementares, através da redução da porosidade capilar, da substituição de compostos solúveis e lixiviáveis, como o hidróxido de cálcio, por compostos estáveis e resistentes e diminuição da permeabilidade. Os efeitos causados pelas adições também contribuem para uma maior resistência a sulfatos, para redução das reações expansivas dos álcalis do cimento com agregados (BRANDT, 2009; DAL MOLIN, 2005).

2.3. Nanopartículas de quartzo

2.3.1. Nanotecnologia aplicada à construção civil

Pode-se dizer que a atuação da nanotecnologia na construção civil começou nos anos 90, quando o setor identificou a indústria do concreto como um dos 40 setores mais prováveis

de serem influenciados pela nanotecnologia em 10-15 anos (BARTOS, 2009; ZHU, BARTOS e PORRO, 2004). De acordo com a literatura, podem ser citados como os principais avanços da nanotecnologia com impacto na construção civil:

- Nanociência dos materiais cimentícios, que engloba o entendimento dos fenômenos básicos na escala nanométrica como a hidratação do cimento e formação de nanoestruturas, a correlação das propriedades macro com o comportamento microestrutural e as interfaces no concreto (BARTOS, 2009; ZHU, BARTOS e PORRO, 2004).
- Novas técnicas e instrumentações para observação e medição na nanoescala, como microscopia eletrônica de varredura e transmissão, microscopia de força atômica, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e outros (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010).
- Novos materiais estruturais de alto desempenho como nanotubos de carbono, nanocompósitos e nanopartículas, modificação da nanoestrutura de materiais tradicionais como concretos, aços e aditivos químicos e novos materiais e componentes multifuncionais como é o caso dos materiais auto curáveis (BARTOS, 2009; GE e GAO, 2008; SANCHEZ e SOBOLEV, 2010; ZHU, BARTOS e PORRO, 2004).
- Estruturas inteligente e uso de micro e nano sensores. Por exemplo sistemas nano eletromecânicos e sensores biomiméticos, assim como sistemas de diagnóstico e monitoração integrados (BARTOS, 2009; GE e GAO, 2008).
- Aplicações em energia sustentável e meio ambiente, através do desenvolvimento de células a combustível, lâmpadas de eficiência energética e materiais fotocatalíticos (BARTOS, 2009; ZHU, BARTOS e PORRO, 2004).

Segundo Sanchez e Sobolev (2010), no concreto e em outros materiais cimentícios, a nanotecnologia é aplicada de duas principais maneiras, a nanociência e a nanoengenharia. A nanociência que lida com a medida e caracterização de estrutura na escala micro e nanométrica dos materiais cimentícios para entender melhor como essa estrutura afeta as propriedades e o desempenho do material na escala macro. Já a nanoengenharia envolve as técnicas de manipulação da estrutura na nanoescala para desenvolver compósitos cimentícios multifuncionais e com superior desempenho mecânico e durabilidade. O concreto pode ser projetado através da incorporação de materiais de tamanho nanométrico, como nanopartículas e nanotubos, para controlar seu comportamento e adicionar novas propriedades.

As nanopartículas são caracterizadas pela grande área superficial em relação ao volume (Figura 2.15), o que provê potencial para alta reatividade química. Como já mencionado, as nanopartículas podem agir como núcleos para a hidratação das fases do cimento, devido à alta reatividade, como nano-reforços e como fíler, densificando a microestrutura e a zona de transição de concretos e argamassas e levando à redução da porosidade (LOTHENBACH *et al.*, 2011; SANCHEZ e SOBOLEV, 2010). Além disso, se forem ricas em sílica, as nanopartículas também podem reagir com o hidróxido de cálcio do sistema para a formação da fase de silicato de cálcio hidratado (SAID *et al.*, 2012; SANCHEZ e SOBOLEV, 2010). Já existem vários estudos sobre materiais cimentícios com a incorporação de nano-sílica (BYUNG-WAN *et al.*, 2007; GHAFARI *et al.*, 2014; NILI e EHSANI, 2015; QING *et al.*, 2007; SAID *et al.*, 2012; SENFF *et al.*, 2010) e alguns estudos com adição de nano-Fe₂O₃, nano-TiO₂ e nano-Al₂O₃ (LI *et al.*, 2004; LIU, LI e XU, 2015).

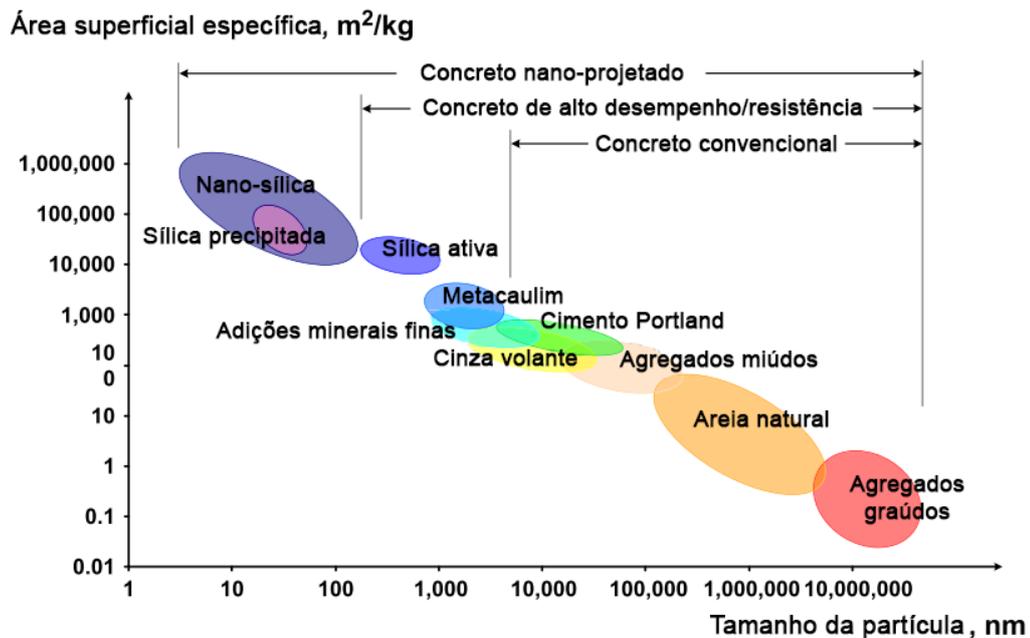


Figura 2.15 – Tamanho da partícula e área superficial específica relacionadas aos materiais do concreto (adaptado de SOBOLEV; GUTIÉRREZ, 2005).

2.3.2. Nanopartículas de quartzo e suas propriedades

A sílica, ou dióxido de silício (SiO₂), é o maior componente da crosta terrestre e é o material chave em muitas aplicações tecnológicas como vidros (SANTOS *et al.*, 2013),

sensores (SUZUKI *et al.*, 2012) e eletrônicos. Ela pode se apresentar na forma cristalina, onde sua estrutura molecular tem uma ordenação periódica de longo alcance, ou na forma vítrea ou amorfa, em que a estrutura não apresenta ordenação, ou possui ordenação de curto alcance. Segundo Götze (2009), o principal mineral de sílica é o quartzo, também chamado de quartzo- α , que é a forma de sílica cristalina mais comum e abundante, ocorrendo em grandes quantidades em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares.

Embora nanopartículas de quartzo possam ser encontradas na natureza (LINDGREEN *et al.*, 2010), essas formações são incomuns, por isso a obtenção de nanopartículas de quartzo geralmente é realizada de forma sintética. Segundo Schenkel (2015), a principal rota *bottom-up* de obtenção de nanopartículas de quartzo é por síntese hidrotermal, caracterizada pela submissão dos reagentes à condições de alta temperatura e pressão no meio aquoso. Pela rota *top-down*, o processo mais utilizado para essa obtenção é a moagem de alta energia, que pode ser feita através de moinho de bolas devido à alta energia mecânica (BHUSHAN, 2010).

A transformação de materiais *bulk* em nanomateriais pode resultar também na mudança de suas propriedades, devido principalmente à influência dos fenômenos quânticos e dos efeitos de superfície (BHUSHAN, 2010). Os efeitos de superfície ocorrem porque os átomos da superfície têm menos vizinhos do que os átomos do interior das partículas e, devido ao baixo número de coordenação e de ligações químicas, são menos estáveis. A diminuição do tamanho das partículas, então, leva à uma maior fração de átomos na superfície, ou seja, à uma maior razão área superficial/volume. Esse efeito pode causar mudança nas propriedades termodinâmicas do material e também em sua estrutura (ROUDNER, 2006).

2.3.3. Aplicações de partículas de quartzo em materiais cimentícios

Por muito tempo acreditou-se que a atividade pozolânica de um material utilizado como adição mineral estava relacionada à sua estrutura amorfa (GREENBERG, 1957; MEHTA e GJORV, 1982). Trabalhos utilizando pós de quartzo com partículas de diâmetros com mais de 10 μm classificam o quartzo como um material quimicamente inerte. Essas pesquisas ressaltam que o mecanismo de contribuição das partículas de quartzo desses diâmetros nos materiais cimentícios está relacionado ao seu efeito fíler a partir da densificação da matriz da pasta de cimento e maior empacotamento dos grãos (COURTIAL *et al.*, 2013; RAHMANI e RAMZANIANPOUR, 2008).

No entanto, no desenvolvimento do concreto de pós reativos por Richard e Cheyrezy (1995) a utilização de pó de quartzo se mostrou necessária para a obtenção das altas resistências após o tratamento térmico. Em seus estudos com a adição de partículas de quartzo de 10 μm e sílica ativa de 1 μm nas formulações deste tipo de concreto, foi investigada a reatividade pozolânica dessas duas adições através de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e observada a ocorrência de atividade pozolânica tanto do quartzo quanto da sílica ativa, que aumentou com a duração do tratamento térmico imposto ao concreto (ZANNI *et al.*, 1996).

Da mesma forma, os trabalhos de Benezet e Benhassaine (1999a, 1999b) demonstraram que a estrutura cristalina das partículas não é um obstáculo para os pós de quartzo e que a reação pozolânica não está relacionada à estrutura amorfa das partículas na reação, suportando a afirmação de que o quartzo não é um material quimicamente inerte. Suas análises afirmam que a reatividade pozolânica das partículas de quartzo dependem fortemente do seu tamanho, possuindo melhor desempenho quanto menor o diâmetro e conseqüente maior área superficial. Os autores definiram como diâmetro crítico o valor de aproximadamente 5 μm associado à área superficial específica crítica de 10.000 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ para que haja reatividade do pó de quartzo.

Em seu livro de química do cimento, Taylor (1997) expõe estudos que relatam a reatividade pozolânica do quartzo em curas sob pressão em processos de autoclave. Agarwal (2006) também avaliou a atividade pozolânica de vários materiais silicosos e concluiu que partículas de quartzo com diâmetro médio de 5 μm possui atividade pozolânica, corroborando com os trabalho de Benezet e Benhassaine (1999a, 1999b) . Rashad e Zeedan (2012) estudaram pastas de cimento com pó de quartzo sob o efeito de elevadas temperaturas e observaram a reação do material com o hidróxido de cálcio nas pastas de cimento. Di Bella *et al.* (2015) buscou utilizar partículas de quartzo visando seu comportamento inerte e concluiu que o material possuía alguma atividade pozolânica devido à uma pequena porção de partículas finas.

Além dos mecanismos de reação pozolânica e efeito fíler, o entendimento de que as adições minerais podem agir como sementes de hidratação na matriz da pasta de cimento ajudou a entender a atuação das partículas de quartzo nos materiais cimentícios (CYR *et al.*, 2006; KADRI e DUVAL, 2002; LAND e STEPHAN, 2012; LAWRENCE *et al.*, 2005). Assim, a partir dos três mecanismos de ação, são demonstrados em diversos trabalhos o satisfatório desempenho de partículas de quartzo na resistência e durabilidade dos materiais cimentícios (CWIRZEN *et al.*, 2008; JUSTNES *et al.*, 2005; RASHAD e ZEEDAN, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Considerações iniciais

A fim de um melhor entendimento do efeito da adição das nanopartículas de quartzo em materiais cimentícios de alto desempenho, este trabalho foi conduzido em duas partes diferentes e complementares. A primeira parte foram experimentos conduzidos em pastas de cimento, utilizadas tanto para testar a adição de nanoquartzo neste tipo de compósito, quanto para fazer um levantamento dos fatores que mais influenciaram o desempenho da adição. Após a seleção desses fatores pela análise do desempenho das pastas, realizou-se a segunda parte do trabalho, que foram os experimentos conduzidos em argamassas. Então os resultados para os dois compósitos foram comparados e discutidos e, por fim, foi feita uma análise da microestrutura dos materiais cimentícios, a fim de correlacionar os resultados mecânicos com a microestrutura apresentada.

Primeiramente serão dispostos neste capítulo os métodos de caracterização dos materiais e os equipamentos utilizados para as análises. Depois será exibida a própria caracterização dos materiais utilizados tanto na pasta quanto na argamassa. Então serão apresentados o teste de verificação de atividade pozolânica para o nanoquartzo e as metodologias dos experimentos em pastas e em argamassas, e por fim a metodologia adotada para a realização da análise microestrutural dos compósitos.

3.2. Métodos de caracterização dos materiais

3.2.1. Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) pode ser definida como uma técnica elementar que permite identificar a composição química de uma amostra a partir da produção e detecção de raios-X característicos (CULLITY, 1956).

Neste trabalho, a análise foi feita a partir de um espectrômetro modelo RIX-3100 da Rigaku Corporation, equipado com um alvo de ródio (Rh) excitado com 50 kV e 50 mA e um cristal analisador de LiF (200) do laboratório multiusuários do DEMM, UNICAMP.

3.2.2. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica que permite determinar a estrutura cristalina dos materiais, consistindo na irradiação de uma amostra com um feixe de raios-X e na coleta da radiação difratada em função do ângulo de incidência do feixe. A partir dos difratograma é possível identificar as estruturas e a cristalinidade do material, pois cada composto tem um padrão de difração único (CULLITY, 1956).

O difratômetro utilizado neste trabalho foi o Difratômetro de Raios-X PANalytical, modelo X'Pert Pro MRD XL do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). O difratômetro foi equipado com tubo de cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, passo de $0,01^\circ$ em 2θ , operado a 45 kV e 40 mA.

3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura opera a partir da irradiação de um feixe de elétrons na amostra a ser estudada e da utilização dos sinais provenientes dessa interação entre elétron e matéria, gerando imagens a partir da reconstrução desses sinais, com a ajuda de diferentes detectores. A partir dessa técnica é possível obter informações como a morfologia do material, através do modo de detecção de elétrons secundários (SE) e sua composição química analisada por meio de espectroscopia de energia de raios-X (EDS) (REIMER, 1998).

As micrografias feitas neste trabalho foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI modelo Quanta 650 FEG, equipado com canhão Schottky do LNNano/CNPEM. O microscópio operou em modo alto vácuo e tensão de aceleração de 15 kV.

3.3. Caracterização dos materiais

Alguns dos materiais apresentados foram utilizados apenas em um dos compósitos, como é o caso do cimento Portland CP V-ARI, utilizado apenas nos experimentos em pastas, e da areia, utilizada apenas nos experimentos de argamassa.

3.3.1. Cimento Portland

Os cimentos utilizados foram os cimentos Portland CP II-E e CP V-ARI da LafargeHolcim, cujas propriedades são especificadas pelas normas brasileiras NBR 11578 (ABNT, 1991a) e NBR 5733 (ABNT, 1991b), respectivamente. A análise da composição química dos cimentos em termos de óxidos foi feita a partir de FRX do pó de cimento, disposta na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química dos cimentos Portland utilizados.

Óxidos (wt%)	CP II-E	CP V-ARI
CaO	79,25	76,65
SiO ₂	8,77	8,59
Al ₂ O ₃	1,76	1,62
Fe ₂ O ₃	3,77	4,30
MgO	0,46	0,65
SO ₃	2,10	4,56
K ₂ O	0,94	1,29
P ₂ O ₅	0,49	0,92
TiO ₂	0,56	0,55
MnO	0,83	0,34
Na ₂ O	-	0,24
SrO	0,71	0,23
V ₂ O ₅	0,38	-

Foi também realizada difração de raios-X dos dois tipos de cimento para a determinação da composição das fases formadas, como pode-se observar nas Figuras 3.1 e 3.2.

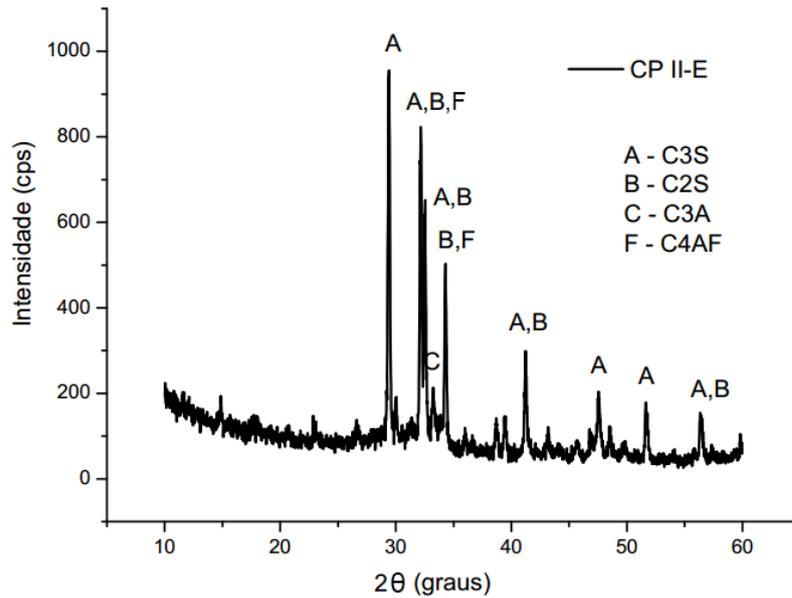


Figura 3.1 – Difratograma do cimento CP II-E.

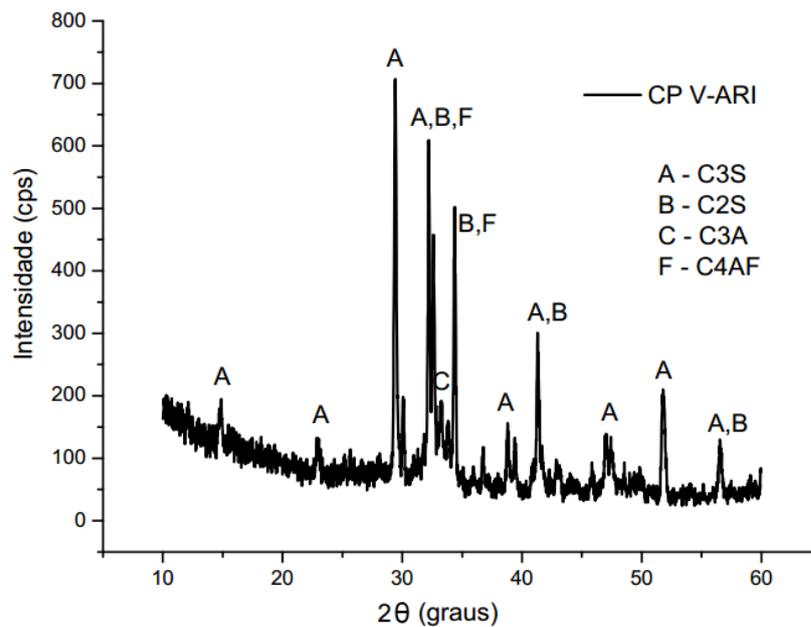


Figura 3.2 – Difratograma do cimento CP V-ARI.

A determinação da massa específica dos dois tipos de cimento foi realizada segundo a norma NBR NM 23 (ABNT, 2001a), a partir de duas amostras para cada cimento. Com auxílio de um funil de haste longa, foi introduzido o querosene nos dois frascos de Le Chatelier, até os níveis ficarem entre as marcas de zero a 1 cm³. Os frascos foram tampados e colocados em banho termorregulador de temperatura 23 °C por 30 minutos. Após esse tempo,

eles foram retirados e realizadas as leituras iniciais. Então colocou-se em cada amostra uma massa de 60 g de cimento, tampando e retirando o ar dos frascos para a leitura final.

O valor da massa específica para cada cimento consiste na média dos resultados de cada frasco, obtida através do cálculo da massa da amostra dividida pela diferença entre os volumes final e inicial. Os resultados estão expostos nas Tabela 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2 – Massa específica do cimento Portland CP II-E.

Nº dos frascos	Massa da amostra (g)	Temperatura (°C)		Leitura dos volumes (cm³)		V ₂ -V ₁ (cm³)	Massa específica (g/cm³)
		Inicial	Final	Inicial V ₁	Final V ₂		
Frasco 1	60	23	23	0,5	20,7	20,2	2,97
Frasco 2	60	23	23	0,6	20,8	20,2	2,97
Resultado							2,97

Tabela 3.3 – Massa específica do cimento Portland CP V-ARI.

Nº dos frascos	Massa da amostra (g)	Temperatura (°C)		Leitura dos volumes (cm³)		V ₂ -V ₁ (cm³)	Massa específica (g/cm³)
		Inicial	Final	Inicial V ₁	Final V ₂		
Frasco 1	60	23	23	0,2	19,9	19,7	3,04
Frasco 2	60	23	23	0,3	20,0	19,7	3,04
Resultado							3,04

Os outros ensaios físicos dos cimentos, apresentados na Tabela 3.4, foram retirados dos dados do fabricante, a partir do relatório de ensaios de cimento da fábrica Pedro Leopoldo da LafargeHolcim.

Tabela 3.4 – Outros ensaios físicos dos cimentos CII-E e CP V-ARI.

Ensaio	Unidade	CP II-E	CP V-ARI	Norma
Área específica (Blaine)	cm²/g	3630	4704	NBR 16372
Índice de finura - #325	%	6,70	-	NBR 9202
Índice de finura - #400	%	-	2,60	NBR 9202
Início de pega	Minutos	199	124	NBR NM 65
Fim de pega	Minutos	258	169	NBR NM 65

Os resultados dos ensaios mecânicos dos cimentos, apresentados na Tabela 3.5, também foram retirados dos dados do fabricante, a partir do relatório de ensaios de cimento da fábrica

Pedro Leopoldo da LafargeHolcim, que realizou os ensaios com base na NBR 7215 (ABNT, 1997).

Tabela 3.5 – Ensaios mecânicos dos cimentos CP II-E e CP V-ARI.

Ensaio	Unidade	CP II-E	CP V-ARI
Resistência à compressão – 1 dia	MPa	7,3	29,3
Resistência à compressão – 3 dias	MPa	20,3	42,4
Resistência à compressão – 7 dias	MPa	28,4	48,0
Resistência à compressão – 28 dias	MPa	40,0	55,4

3.3.2. Água

A água utilizada nos ensaios foi proveniente da rede pública de abastecimento de água da cidade de Campinas-SP, não necessitando de nenhum ensaio ou tratamento adicional, de acordo com a NBR 15900-1 (ABNT, 2009a).

3.3.3. Areia

O agregado miúdo utilizado para a confecção das argamassas foi uma areia média disponível nos mercados de Campinas e região, de origem em Roseira. Esta areia foi seca em estufa para seu uso nas misturas e também para os ensaios de caracterização.

A massa específica do agregado foi obtida pelo método do picnômetro, descrito na norma NM 52 (ABNT, 2009c), a partir de duas determinações. Dessa forma, o valor encontrado para a areia usada foi 2,6 g/cm³.

A distribuição granulométrica da areia, determinada segundo a NM 248 (ABNT, 2003), é apresentada na Tabela 3.6, que mostra também o diâmetro máximo do agregado e seu módulo de finura. A representação gráfica dessa composição pode ser vista na Figura 3.3, que compara a curva granulométrica da areia utilizada com a zona ótima e a zona utilizável de acordo com a NM 26 (ABNT, 2001b).

Tabela 3.6 - Distribuição granulométrica da areia utilizada.

Abertura das peneiras		Massa retida (g)	Porcentagens retidas	
(mm)	(pol/#)		Individuais	Acumuladas
9,50	3/8	0	0	0
6,30	1/4	0	0	0
4,75	#4	0,4	0,1	0,1
2,38	#8	9,1	1,8	1,9
1,18	#16	39,6	7,9	9,8
0,60	#30	90,7	18,2	28,0
0,30	#50	160,8	32,2	60,3
0,15	#100	151,9	30,5	90,7
Fundo	#200	46,2	9,3	100,0
Total		498,7	100,0	-
Diâmetro máximo do agregado (D_{máx}):				4,75 mm
Módulo de finura do agregado (MF):				1,91

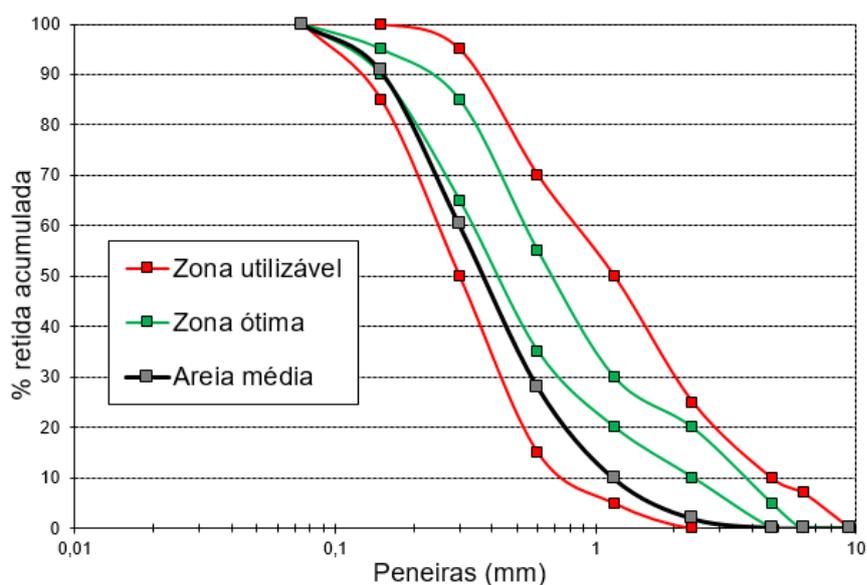


Figura 3.3 – Curva granulométrica da areia média utilizada.

3.3.4. Sílica ativa (SA)

A sílica ativa utilizada neste trabalho foi fornecida pela Tecnosil e, segundo a Ficha de Segurança de Produto Químico disponível no website da empresa (TECNOSIL, 2010), consiste em mais de 85% de sílica amorfa e partículas de diâmetro médio de 0,40 μm e massa específica de 2,20 g/cm^3 . Na Figura 3.4 é possível observar o tamanho a forma das partículas

da sílica ativa, através da micrografia obtida pelo MEV do LNNano/CNPEM. O tamanho e a distribuição granulométrica das partículas foram estimadas por meio da medição das partículas através da análise de imagens de MEV pelo software ImageJ. Com esse software foi possível calibrar a escala de acordo com a imagem obtida pelo microscópio e obter o histograma da distribuição do tamanho das partículas, como exibida na Figura 3.5, assim como a média dos seus tamanhos. Nesse caso, as partículas de sílica ativa possuem tamanho médio de 0,10 μm .

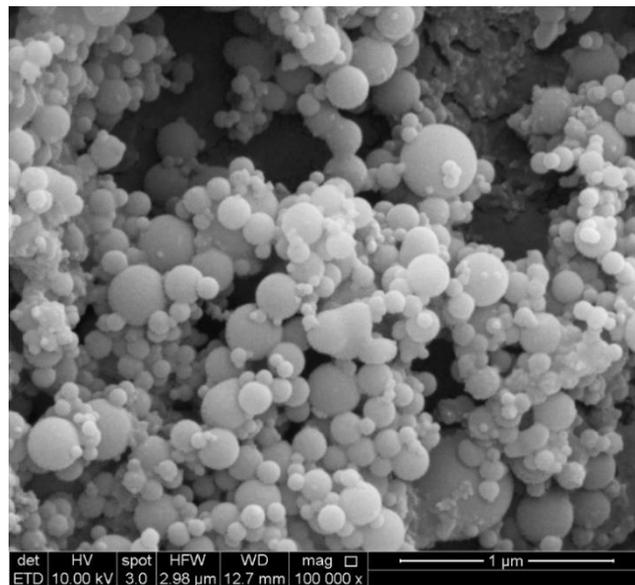


Figura 3.4 – Imagem de MEV da sílica ativa.

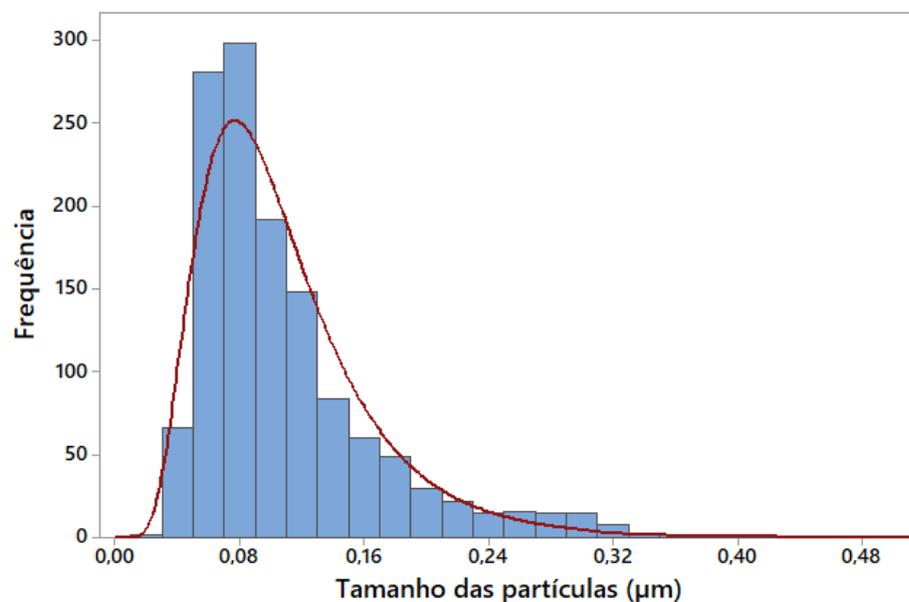


Figura 3.5 – Distribuição do tamanho das partículas de sílica ativa.

Já a análise da composição química desta adição (Tabela 3.7) também foi conduzida utilizando a técnica de FRX no equipamento previamente especificado. Foi também realizada análise de difração de raios-X do material para observação das fases formadas. Através do difratograma da Figura 3.5 é possível observar o alo amorfo da sílica, sem fase cristalina.

Tabela 3.7 – Composição química da sílica ativa.

Composição química (wt%)	Sílica ativa
SiO ₂	92,86
CaO	1,74
Al ₂ O ₃	0,17
Fe ₂ O ₃	0,18
MgO	0,23
SO ₃	0,19
K ₂ O	2,58
P ₂ O ₅	1,45
V ₂ O ₅	0,30
NiO	0,03
MnO	0,08
Na ₂ O	0,17

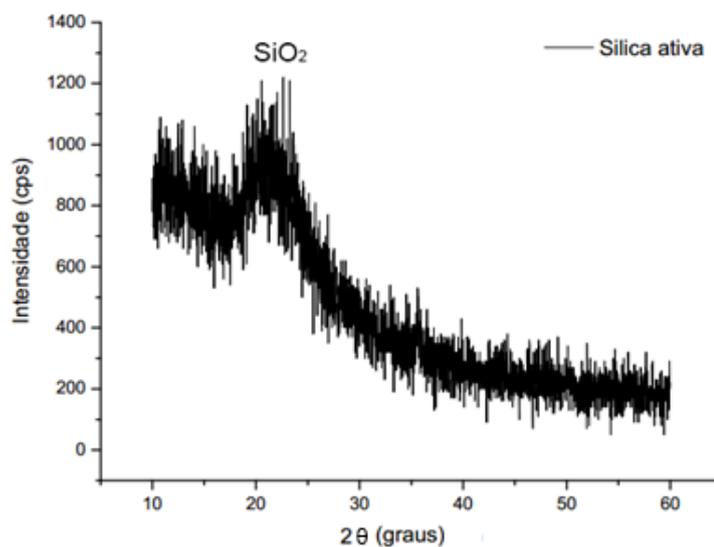


Figura 3.6 – Difratograma da sílica ativa.

3.3.5. Nanoquartzo (NQ)

As nanopartículas de quartzo utilizadas foram fornecidas pela empresa Beneficiamento de Minérios Rio Claro (BMRC) (SCHENKEL, 2015). A obtenção das nanopartículas foi feita

através de um processo *top-down*, moagem de alta energia em um moinho de bolas a partir de areia de quartzo. A massa específica do nanoquartzo utilizado é de $2,55 \text{ g/cm}^3$, como publicado por Soares *et al.* (2016). A análise da composição química (Tabela 3.8) também foi feita a partir de FRX. A Figura 3.7 mostra a extensão dos tamanhos das partículas e suas formas irregulares, através da micrografia também obtida pelo MEV do LNNano/CNPEM. O tamanho e a distribuição granulométrica das partículas também foram estimados por meio da medição das partículas através da análise de imagens de MEV pelo software ImageJ, similarmente ao conduzido pela sílica ativa. Assim, foi possível a obtenção do histograma de distribuição do tamanho das partículas de nanoquartzo, como mostra a Figura 3.8, assim como a obtenção do tamanho médio de $0,38 \text{ }\mu\text{m}$.

Tabela 3.8 – Composição química das partículas de quartzo.

Composição química (wt%)	Nanoquartzo
SiO ₂	95,77
CaO	0,47
Al ₂ O ₃	0,11
Fe ₂ O ₃	0,27
K ₂ O	0,10
P ₂ O ₅	1,58
ZnO	1,31
Na ₂ O	0,39

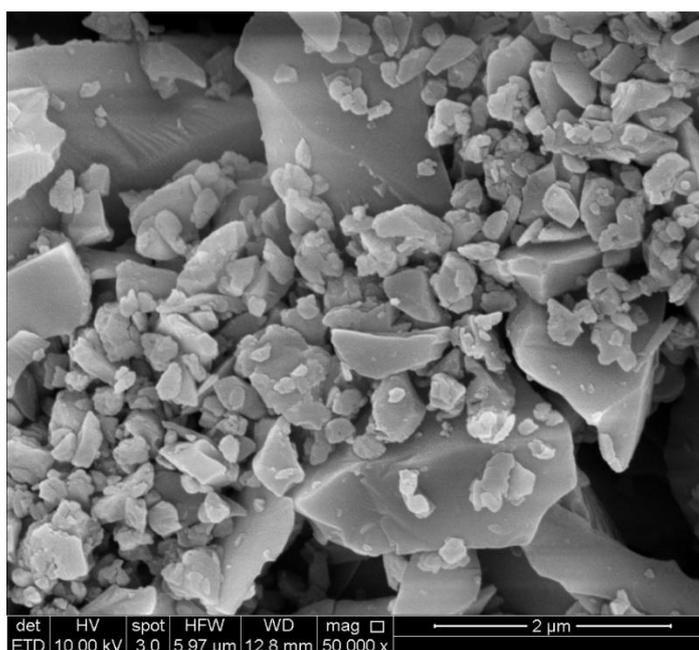


Figura 3.7 – Imagem de MEV das partículas de quartzo.

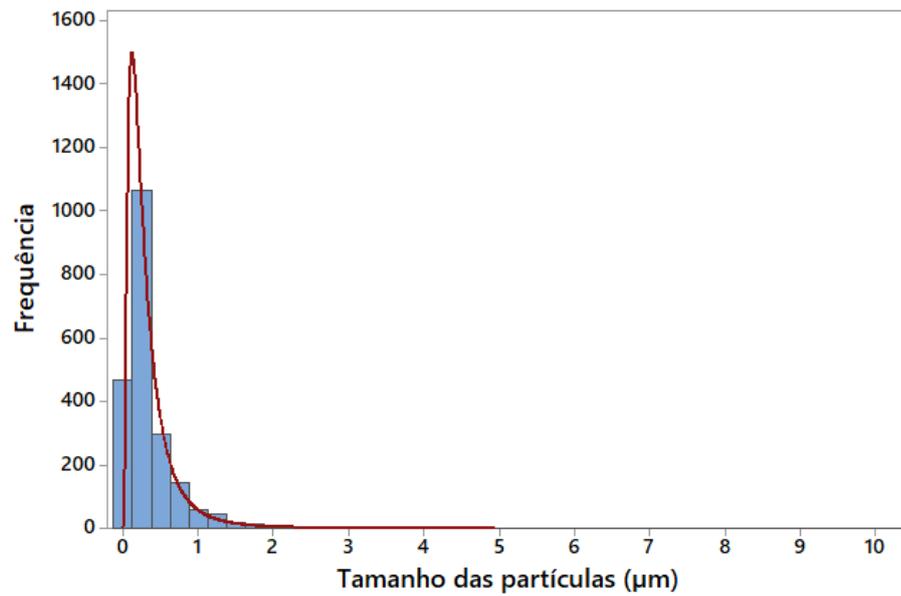


Figura 3.8 – Distribuição do tamanho das partículas de nanoquartzo.

Assim como realizado para a sílica ativa, o Nanoquartzo também foi analisado através de difração de raios-X do material para observação das fases formadas a partir do equipamento já especificado anteriormente. Através do difratograma da Figura 3.9 é possível observar as fases cristalinas do quartzo- α do material.

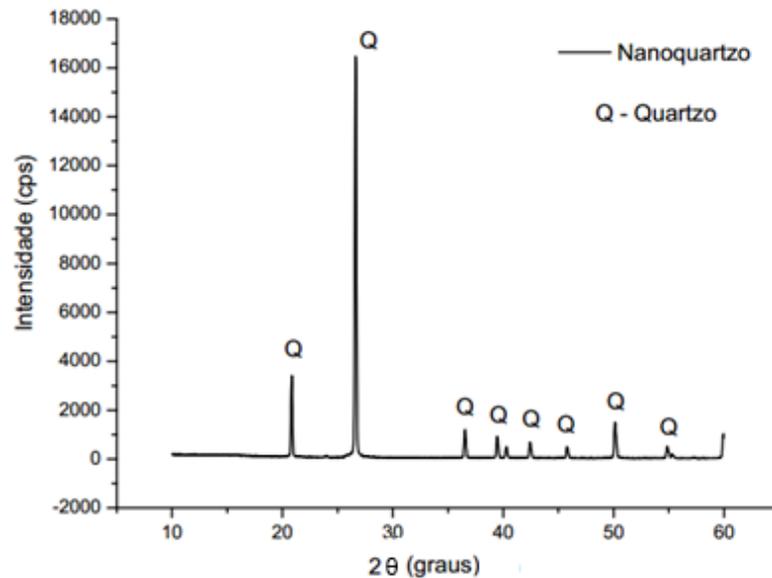


Figura 3.9 – Difratograma do Nanoquartzo.

3.3.6. Superplastificante

O superplastificante utilizado foi o ADVA Cast 585 baseado em policarboxilato (PCE) fornecido pela GRACE Construction Products no Brasil. Ele possui densidade de 1,10 g/cm³ e pH 5,8.

3.4. Testes de atividade pozolânica do nanoquartzo

Um dos métodos diretos de avaliação do índice de pozolanicidade de um material a ser utilizado como adição mineral é o teste de Chapelle modificado, no Brasil estabelecido segundo a NBR 15895 (ABNT, 2010). Esse método faz uma determinação qualitativa da reatividade de um material, se baseando na consideração de que o consumo de hidróxido de cálcio é um indicativo de reatividade pozolânica (QUARCIONI *et al.*, 2015). Ele consiste em deixar reagir uma solução de CaO e material pozolânico em excesso de água à uma temperatura de 90±5°C por 16±2 h. Depois de esfriada, é adicionada uma solução de sacarose ao frasco, e a solução final é filtrada para retirada e titulação de uma amostra. No entanto essa metodologia apresenta limitações por permitir apenas a análise final da reação, além de falhas como a fraca repetibilidade e a escolha equivocada do indicador devido ao pH das soluções analisadas, como são discutidos com mais detalhes no trabalho de Mendes *et al.* (2016).

Assim, foi montado um experimento que permite a aferição contínua do pH da solução pelo uso de um pHmetro, permitindo a obtenção de valores durante toda a reação entre o hidróxido de cálcio e a adição mineral a ser utilizada. O equipamento utilizado foi o pHmetro Gehaka PG 2000 com eletrodo Sensoglass SC26. As soluções foram preparadas em volume de água de 250 ml e proporção molar de 1:4 de CaO em relação à SiO₂ em temperatura média de 65°C durante o experimento completo. O teste foi conduzido a partir de duas determinações com o nanoquartzo a fim da verificação da atividade pozolânica deste material e também com duas determinações com a sílica ativa para comparação.

3.5. Experimentos em pastas de cimento

Para a análise do comportamento das pastas com adição de nanopartículas de quartzo, foram escolhidos fatores que podiam ter diferente influência nos compósitos. Assim, foram empregados dois tipos de cimento utilizados no mercado brasileiro. Para efeito de comparação, os experimentos também foram conduzidos com sílica ativa, por ser uma das adições minerais mais empregadas em compósitos cimentícios de alto desempenho. Depois de uma pesquisa no teor ideal de substituição do cimento, foram escolhidos dois teores de adições. Além disso, também se optou pela ausência de aditivo superplastificante em algumas misturas, e o uso do mesmo em outras, para observar sua contribuição nos compósitos.

3.5.1. Planejamento dos experimentos

O planejamento dos experimentos foi realizado levando em consideração quatro fatores com dois níveis cada:

- Tipo de cimento: CP II-E ou CP V-ARI.
- Tipo de adição: sílica ativa ou nanoquartzo.
- Teor de adição: 8 ou 12% em substituição à massa do cimento.
- Uso do aditivo: sem ou com aditivo superplastificante.

O estabelecimento arranjo experimental permite a análise dos resultados através do método de design fatorial 2^k , onde K são os fatores e a base 2 representa os níveis de tratamento para cada fator. Esse tipo de análise permite a investigação dos efeitos de diferentes fatores e suas interações em uma variável resposta (MONTGOMERY, 2013). O organograma do projeto está disposto na Figura 3.10.

Os outros fatores de influência nas pastas foram fixados para todas as misturas, como a relação água/cimento, o tipo de aditivo, a ordem e o tempo de mistura e o método de moldagem, para a limitação do arranjo experimental.

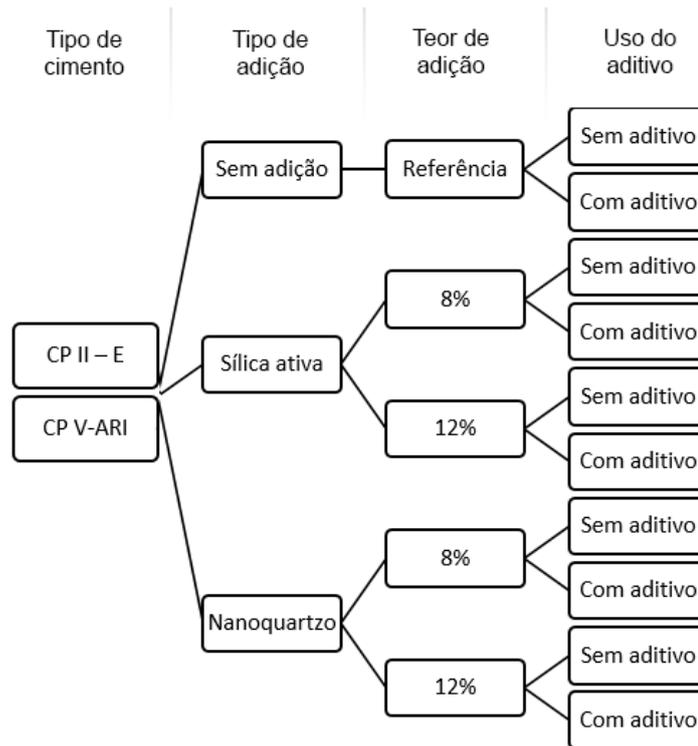


Figura 3.10 – Organograma do planejamento dos experimentos em pastas de cimento.

Os teores de adição foram escolhidos tomando como base as diversas referências bibliográficas que utilizaram sílica ativa em proporções de 5 a 15% em substituição à massa do cimento, obtendo os melhores resultados entre esses valores (AİTCIN, 1998; MAZLOOM *et al.*, 2004; MEHTA e MONTEIRO, 2006; NILI e EHSANI, 2015; SIDDIQUE, 2011). Como buscou-se a utilização de dois níveis para o planejamento fatorial, foram escolhidos dois teores de 8 e 12% por serem valores entre os mais utilizados e suportados pela literatura.

3.5.2. Metodologia do preparo das pastas

3.5.2.1. Determinação do teor de aditivo superplastificante

A dosagem do superplastificante foi feita de forma a obter consistências semelhantes para os dois tipos de cimento e melhor dispersão sem exsudação. Para isso, foi utilizado o método do Cone de Marsh, que consiste em um cone de metal invertido, aberto no topo e com uma abertura no fundo, onde é colocada uma proveta graduada para medição do volume

escoado. Um volume de pasta é colocado no interior do cone e é medido o tempo gasto para esse volume fluir através da abertura inferior.

A metodologia aplicada consistiu em preencher o cone de Marsh com 800 ml de pasta e medir o tempo de escoamento total da mesma, marcando o tempo a partir de uma câmera digital. Assim, foram testados os teores de 0,20, 0,25, 0,30 e 0,40% de aditivo superplastificante para o cimento CP II-E e os teores de 0,30, 0,40, 0,50 e 0,60% de aditivo para o cimento CP V-ARI em pastas sem adições. As pastas foram testadas com 5 minutos e também com 60 minutos após a mistura, e os resultados para esses dois tempos foram plotados nos gráficos exibidos nas Figuras 3.11 e 3.12.

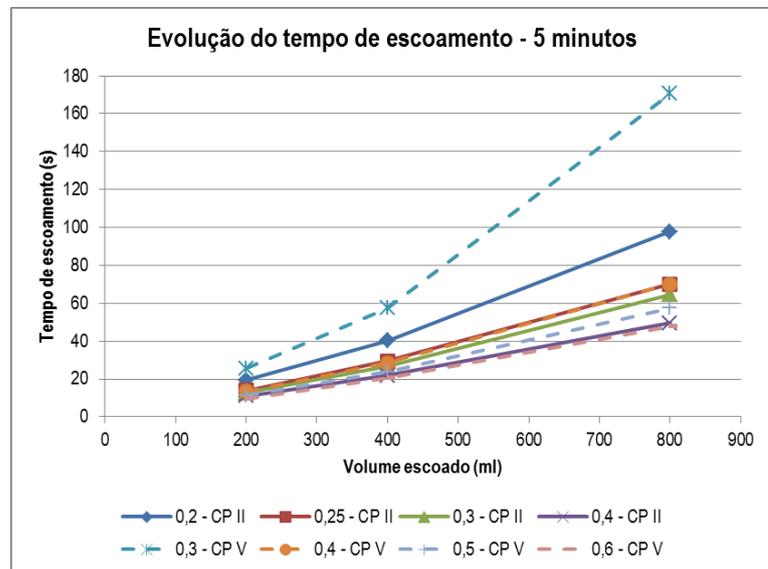


Figura 3.11 – Ensaio do cone de Mash para as pastas após 5 minutos de mistura.

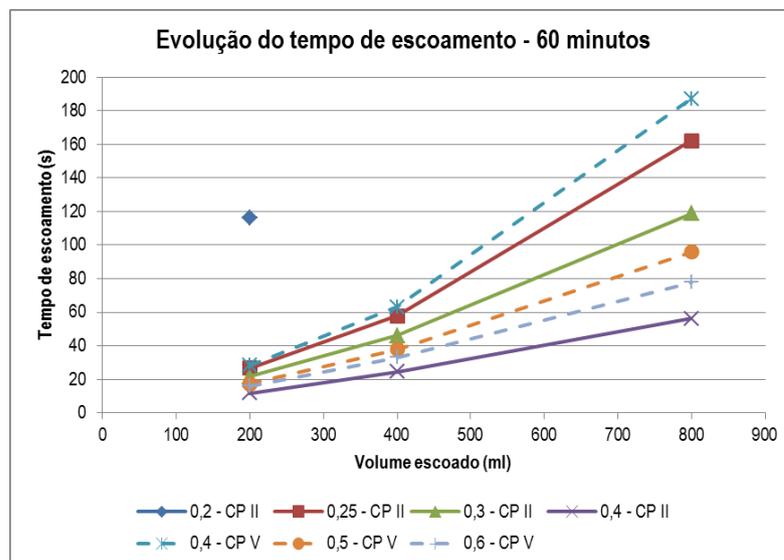


Figura 3.12 – Ensaio do cone de Mash para as pastas após 60 minutos de mistura.

Foi possível notar na preparação das pastas que as misturas com CP II-E e teores de 0,30% e 0,40% apresentaram exsudação. Assim, buscando o mesmo comportamento no estado fresco para os dois cimentos, e se baseando nas curvas que apresentaram comportamentos similares, foram escolhidos os teores de 0,25% para o CP II-E e de 0,4% para o CP V-ARI.

3.5.2.2. Proporções das misturas

Como fatores fixos para todas as misturas, estão o fator água/cimento definido em 0,30 e o teor de aditivo superplastificante utilizado, sendo este de 0,25% em relação ao peso do cimento para o tipo de cimento CP II-E e de 0,4% para o CP V-ARI. A Tabela 3.9 dispõe as misturas e proporções utilizadas.

Tabela 3.9 – Proporções das misturas das pastas de cimento.

Nº	Amostras	Materiais				Relação a/c
		Cimento	Adição	Teor de adição (%)	Aditivo SP	
1	CIRef	CP II - E	-	-	-	0,30
2	CIISRef	CP II - E	-	-	0,25	0,30
3	CIISA08SS	CP II - E	Sílica ativa	8	-	0,30
4	CIISA08SL	CP II - E	Sílica ativa	8	0,25	0,30
5	CIISA12SS	CP II - E	Sílica ativa	12	-	0,30
6	CIISA12SL	CP II - E	Sílica ativa	12	0,25	0,30
7	CIINQ08SS	CP II - E	Nanoquartzo	8	-	0,30
8	CIINQ08SL	CP II - E	Nanoquartzo	8	0,25	0,30
9	CIINQ12SS	CP II - E	Nanoquartzo	12	-	0,30
10	CIINQ12SL	CP II - E	Nanoquartzo	12	0,25	0,30
11	CVRef	CP V - ARI	-	-	-	0,30
12	CVSRef	CP V - ARI	-	-	0,40	0,30
13	CVSA08SS	CP V - ARI	Sílica ativa	8	-	0,30
14	CVSA08SL	CP V - ARI	Sílica ativa	8	0,40	0,30
15	CVSA12SS	CP V - ARI	Sílica ativa	12	-	0,30
16	CVSA12SL	CP V - ARI	Sílica ativa	12	0,40	0,30
17	CVNQ08SS	CP V - ARI	Nanoquartzo	8	-	0,30
18	CVNQ08SL	CP V - ARI	Nanoquartzo	8	0,40	0,30
19	CVNQ12SS	CP V - ARI	Nanoquartzo	12	-	0,30
20	CVNQ12SL	CP V - ARI	Nanoquartzo	12	0,40	0,30

3.5.2.3. Procedimentos de mistura

A preparação das pastas foi feita tomando como base a NBR 7215 (ABNT, 1997) e a modificando para aumentar o tempo de mistura, resultando nas seguintes etapas:

- a) Toda a água de mistura juntamente com metade do aglomerante (cimento ou cimento mais adição e aditivo, se houver) foi colocada na cuba.
- b) Ligou-se a argamassadeira em velocidade baixa e o resto do aglomerante foi colocado durante 1 minuto.
- c) Após colocado todo o material, deixou-se misturar por 2 minutos em velocidade baixa.
- d) Parou-se de misturar e deixou a pasta descansar por 1 minuto.
- e) Voltou a misturar em velocidade rápida por dois minutos.

3.5.2.4. Moldagem e cura dos corpos-de-prova

Faltando uma norma brasileira para a moldagem e cura de pastas de cimento, a metodologia utilizada para este trabalho tomou como base a norma brasileira NBR 7215 (ABNT, 1997) e a norma americana C109 (ASTM, 2015). Foram moldados então corpos-de-prova cilíndricos em moldes metálicos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. A moldagem foi feita em mesa vibratória, enchendo os moldes até a metade, vibrando por 30 segundos, e então completando e vibrando por mais 30 segundos. Os corpos-de-prova foram selados com filme plástico e curados durante 24 horas, então retirados dos moldes e curados em câmara úmida com 94% de umidade e temperatura de 18,4°C até o dia da ruptura.

3.5.3. Obtenção e análise dos resultados

3.5.3.1. Ensaio de resistência à compressão axial

Assim como na moldagem e cura dos corpos-de-prova, não há normatização para os ensaios de resistência das pastas, de forma que a metodologia utilizada para a realização desse

ensaio também foi baseada na norma americana C109 (ASTM, 2015). Os ensaios de resistência à compressão axial foram realizados aos 7, 28 e 90 dias de cura em uma prensa hidráulica Emic com 300 kN de capacidade de carga e com taxa de incremento de 0,15 MPa/s. Esta taxa foi escolhida pois a norma determina taxa de carregamento de 900 a 1800 N/s, ou seja, de 0,11 a 0,23 MPa/s para esse tipo de corpo-de-prova.

Moldaram-se 8 corpos-de-prova por idade para cada uma das idades de cura para todas as 20 misturas, totalizando 480 corpos-de-prova para o trabalho, de forma a se obter boa representatividade estatística. Todos os dados coletados no teste de resistência foram levados em consideração e analisados através de um planejamento fatorial 2^4 e também avaliados pelo método de análise de variância (ANOVA), com o objetivo de descobrir a influência dos fatores, suas interações e seus níveis na resistência à compressão das pastas.

3.6. Experimentos em argamassas

O planejamento dos experimentos foi realizado levando em consideração três fatores:

- Tipo de adição: sílica ativa ou nanoquartzo.
- Uso do aditivo: sem ou com aditivo superplastificante.
- Ordem de mistura: ordem A e ordem B.

Diferentemente dos experimentos em pastas de cimento, nas argamassas foram fixados o tipo de cimento CP II-E e o teor de adição de 12%, devido aos resultados obtidos a partir do comportamento das pastas. Buscou-se testar dessa vez, complementarmente, se a ordem de mistura dos materiais influenciava o comportamento das argamassas, através da ordem comumente utilizada (ordem A) ou da prévia dispersão das adições minerais em água com superplastificante (ordem B). Com a utilização da ordem B, pretendeu-se verificar se a adsorção dos superplastificantes pode acontecer nas partículas de adições minerais e se isso influencia o comportamento fresco e mecânico das argamassas.

Foram fixados os outros fatores para todas as misturas, como a relação água/cimento de 0,30 como nas pastas, a relação cimento/agregado de 1:2 em massa, o tipo de aditivo superplastificante e o método de moldagem, para a limitação do arranjo experimental. O organograma do projeto experimental das argamassas está disposto na Figura 3.13.

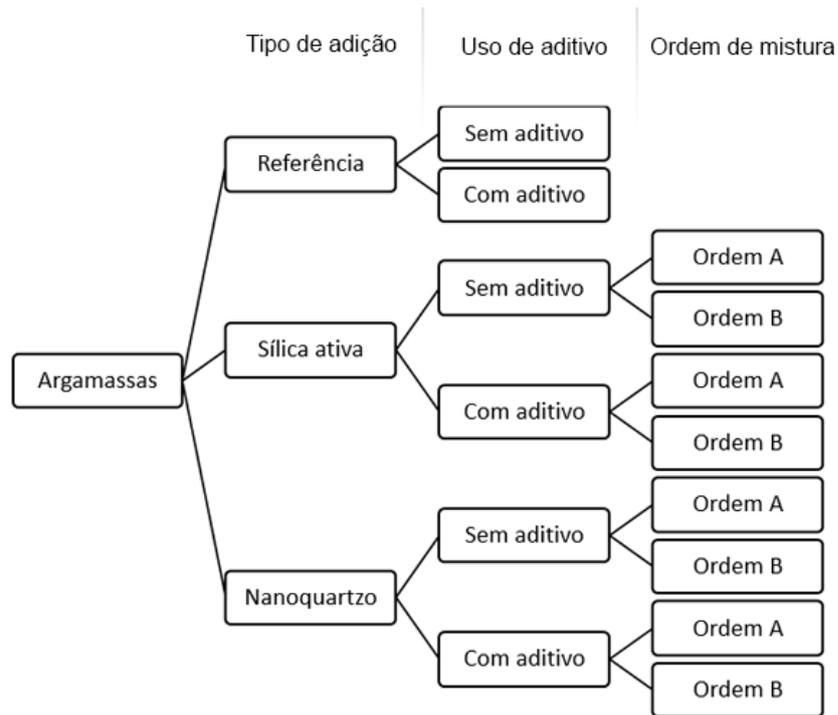


Figura 3.13 – Organograma do planejamento dos experimentos em pastas de cimento.

3.6.1. Metodologia do preparo das argamassas

3.6.1.1. Determinação do teor de aditivo superplastificante

Para a determinação do teor de superplastificante para as misturas de argamassa, foi feito um experimento a partir do teste de consistência *flow table*, que pode ser encontrado na NBR 13276 (ABNT, 2002). Esse teste consiste no preenchimento de um molde tronco-cônico colocado no centro da mesa de consistência, que é retirado para aplicação de 30 golpes em 30 segundos, e então é medido o espalhamento da argamassa a partir da média de três diâmetros.

O experimento foi conduzido com a argamassa de referência, de 0,30 de água/cimento e relação cimento/agregado de 1:2. Assim, foram testados valores de superplastificante de 1,0 a 3,0% em relação à massa do cimento. Essas argamassas foram preparadas e a média dos diâmetros medidos foram tabulados e plotados em um gráfico em relação ao teor de aditivo testado, como mostra a Figura 3.14 em um gráfico de linha ajustada.

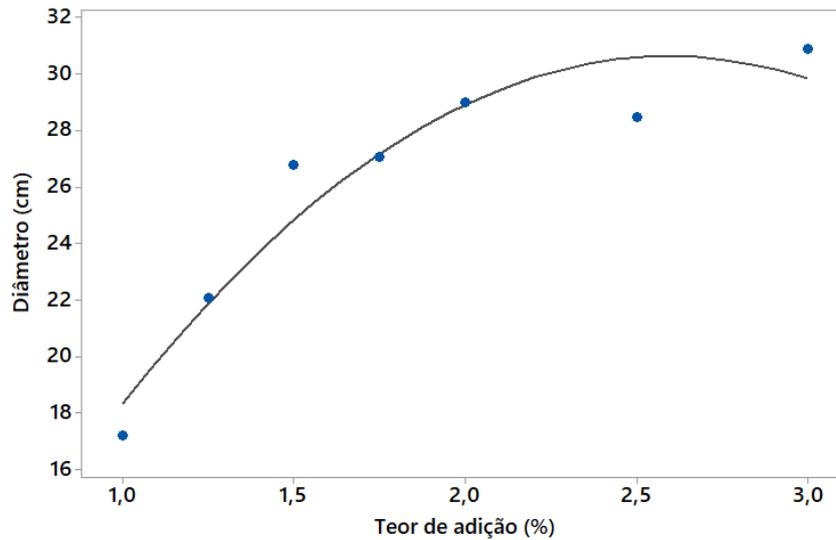


Figura 3.14 – Gráfico de linha ajustada para escolha do teor de aditivo superplastificante.

Buscou-se escolher então um teor de aditivo ideal em que maiores adições do mesmo não tivessem alteração significativa na consistência da argamassa. Assim, foi determinado o teor de 2,0% de aditivo superplastificante para as argamassas.

3.6.1.2. Estudo sobre fatores que afetam a variabilidade

Antes da confecção das argamassas, fez-se um estudo dos fatores que poderiam afetar a variabilidade das resistências à compressão. Primeiramente foi testado o tipo de moldagem para argamassas sem adições, com proporção de cimento para areia de 1:2, relação água/cimento de 0,30 e teor de superplastificante 2,0%. Foram testados então quatro tipos de moldagem: tipo 1, moldagem com 4 camadas e 30 golpes manuais com soquete em cada camada; tipo 2, com duas camadas e 1 minuto de vibração em mesa vibratória em cada; tipo 3, com 4 camadas e 30 segundos de vibração em cada e tipo 4, com 4 camadas e 1 minuto de vibração em cada. Assim, foram moldados 14 corpos-de-prova para cada tipo de moldagem e ensaiados para resistência à compressão com 7 dias de cura úmida. Os resultados se encontram na Figura 3.15 onde o gráfico mostra o intervalo de confiança para o desvio padrão.

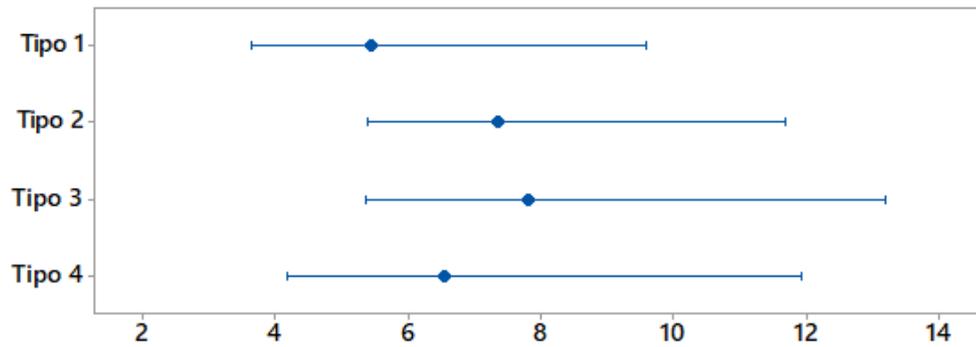


Figura 3.15 – Gráfico de intervalo de confiança para o desvio padrão dos tipos de moldagem.

Através da figura pode-se perceber então que não há diferença significativa nos desvios padrão para os quatro tipos de moldagem. Os valores de média para esses tipos também não se diferenciaram significativamente. Dessa forma, o tipo de moldagem escolhido não influencia os resultados de argamassa. Escolheu-se então o tipo 1, moldagem manual, para a condução dos experimentos em argamassas, pois visualmente foi o que apresentou melhor conformação nos moldes, além de seguir as recomendações da NBR 7215 (ABNT, 1997).

Dando seguimento aos experimentos de variabilidade dos valores de resistência à compressão dos corpos-de-prova, também foram testadas a condição de umidade do corpo-de-prova no momento da ruptura e a taxa de incremento do carregamento da máquina de ensaio da resistência à compressão. Realizou-se assim um experimento fatorial 2^2 com os dois fatores e dois níveis cada, sendo eles: a condição de umidade do corpo-de-prova, podendo estar úmido (logo após retirado da câmara úmida) ou seco em estufa por 2 horas e a taxa de incremento, com 0,10 MPa/s e 0,15 MPa/s. A análise das resistências à compressão aos 7 dias das quatro misturas com 14 corpos-de-prova preparadas são exibidas na Figura 3.16.

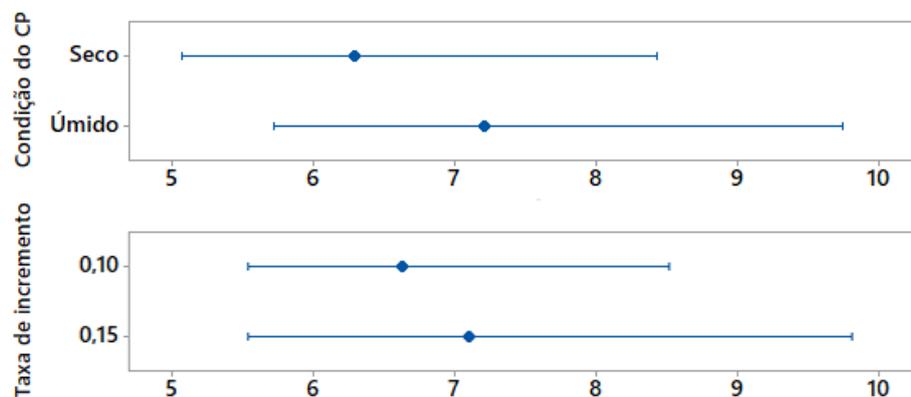


Figura 3.16 – Gráfico de intervalo de confiança para o desvio padrão da condição de umidade do CP e taxa de incremento.

Como pelo gráfico os desvios padrões nas condições úmido e seco e com taxas de incremento de 0,10 e 0,15 MPa/s não apresentaram diferença significativa entre as misturas, escolheu-se a condição úmida para os testes de argamassa e taxa de incremento de 0,15 MPa/s pois foram a condição e a taxa utilizadas nos experimentos de pastas.

3.6.1.3. Proporções das misturas

A Tabela 3.10 dispõe as misturas e proporções utilizadas para a preparação das argamassas.

Tabela 3.10 – Proporções das misturas das argamassas.

Nº	Amostras	Materiais				Relação Cimento/ Agregado	Relação a/c	Ordem de mistura
		Cimento	Adição	Teor de adição (%)	Aditivo			
1	Ref	CP II - E	-	-	-	1:2	0,30	-
2	SRef	CP II - E	-	-	2,00	1:2	0,30	-
3	SASSOA	CP II - E	Sílica ativa	12	-	1:2	0,30	A
4	SASSOB	CP II - E	Sílica ativa	12	-	1:2	0,30	B
5	SASLOA	CP II - E	Sílica ativa	12	2,00	1:2	0,30	A
6	SASLOB	CP II - E	Sílica ativa	12	2,00	1:2	0,30	B
7	NQSSOA	CP II - E	Nanoquartzo	12	-	1:2	0,30	A
8	NQSSOB	CP II - E	Nanoquartzo	12	-	1:2	0,30	B
9	NQSLOA	CP II - E	Nanoquartzo	12	2,00	1:2	0,30	A
10	NQSLOB	CP II - E	Nanoquartzo	12	2,00	1:2	0,30	B

3.6.1.4. Procedimentos de mistura

Sendo a ordem de mistura uma das variáveis nesse planejamento experimental, os procedimentos foram divididos em ordem de mistura A e B. A metodologia da ordem A é similar à dos experimentos em pastas de cimento, modificada a partir da NBR 7215 (ABNT,

1997) apenas para aumento do tempo de mistura. Esta ordem foi utilizada também para a preparação das argamassas de referência e consiste nas seguintes etapas:

- a) Toda a água de mistura (juntamente com aditivo, se houver) e todo o aglomerante (cimento ou cimento mais adição, se houver) foi colocada na cuba.
- b) Ligou-se a argamassadeira em velocidade baixa por 1 minuto e depois em velocidade alta por mais 1 minuto.
- c) Sem desligar a argamassadeira, a areia foi adicionada por 1 minuto em velocidade baixa.
- d) Misturou-se em velocidade alta por 1 minuto.
- e) Parou-se de misturar e deixou a pasta descansar por 2 minutos.
- f) Voltou a misturar em velocidade alta por mais 2 minutos.

Já a ordem de mistura B faz a dispersão da adição mineral com o aditivo antes de adicionar o cimento, para a verificação se uma diferença na ordem de mistura interfere na consistência e na resistência das argamassas. A ordem B tem a seguinte metodologia:

- a) Toda a água de mistura (juntamente com aditivo, se houver) e toda a dição foi colocada na cuba e misturada por 1 minuto em velocidade baixa.
- b) Com a argamassadeira ligada ainda em velocidade baixa, adicionou-se o cimento por 1 minuto.
- c) Misturou-se por mais 1 minuto em velocidade alta.
- d) Adicionou-se a areia em velocidade baixa por 1 minuto.
- e) A argamassa foi misturada por mais 1 minuto em velocidade alta.
- f) Deixou-se a mistura descansar por 2 minutos.
- g) Misturou-se a argamassa por mais 2 minutos em velocidade alta.

3.6.1.5. Moldagem e cura dos corpos-de-prova

Similarmente às pastas, foram moldados corpos-de-prova cilíndricos em moldes metálicos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. A moldagem foi feita de forma manual, em quatro camadas com alturas aproximadamente iguais e 30 golpes com soquete em cada camada, como especificado na NBR 7215 (ABNT, 1997). Os corpos-de-prova foram rasados com uma régua e curados ao ar por 24 horas, então retirados dos moldes e curados em câmara úmida com 94% de umidade e temperatura de 18,4°C até o dia da ruptura.

3.6.2. Análise dos resultados

3.6.2.1. Ensaio de consistência

A consistência no estado fresco das argamassas foi avaliada por meio do teste de consistência *flow table*, especificado na NBR 13276 (ABNT, 2002). Como descrito no experimento para determinação do teor superplastificante, esse teste consiste no preenchimento de um molde tronco-cônico colocado no centro da mesa de consistência, em três camadas sucessivas com alturas aproximadamente iguais, aplicando em cada uma delas, respectivamente, 15, 10 e 5 golpes com soquete. A argamassa é rasada com uma régua metálica rente à borda do molde que é retirado logo em seguida. A manivela da mesa então é acionada, de modo que são aplicados 30 golpes em 30 segundos, e é medido com paquímetro o espalhamento da argamassa a partir da média de três diâmetros. O índice de consistência da argamassa corresponde à média das três medidas de diâmetro.

3.6.2.2. Ensaio de resistência à compressão axial

Os ensaios de resistência à compressão axial também foram realizados aos 7, 28 e 90 dias de cura em uma prensa hidráulica Emic com 300 kN de capacidade de carga e com taxa de incremento de 0,15 MPa/s. Moldaram-se 4 corpos de prova para cada idade de cura de todas as misturas, que foram repetidas mais duas vezes, totalizando então 12 corpos-de-prova por idade para todas as 10 misturas, totalizando 360 corpos-de-prova para os experimentos em argamassas, com o objetivo de uma maior representatividade estatística.

Os dados coletados no teste de resistência foram analisados através de um planejamento fatorial 2^3 e também avaliados pelo método de análise de variância (ANOVA), com o objetivo de investigar a influência dos fatores, suas interações e seus níveis na resistência à compressão das pastas na evolução das idades de cura das argamassas.

3.7. Metodologia das análises microestruturais

A preparação das amostras para análise por microscopia foi feita a partir de pedaços fraturados durante o ensaio de compressão axial nas idades de cura analisadas. Essas amostras foram colocadas em solução de isopropanol por 48 horas e então retiradas e secas em vácuo. Elas foram mantidas em uma câmara de vácuo até o dia da análise.

A superfície fraturada das pastas e argamassas foram analisadas por microscopia e a preparação para colocação no microscópio foi feita a partir da fixação dessas amostras em *stubs* metálicos com fita de carbono. As amostras foram cobertas com filme de ouro de 10 nm a partir de uma máquina de *sputtering*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Testes de atividade pozolânica do nanoquartzo

Ao se estudar uma nova adição mineral, torna-se interessante investigar como a sua presença influencia a hidratação do cimento nos materiais cimentícios. Assim, buscou-se analisar se o nanoquartzo possui atividade pozolânica quando adicionado nesses compósitos. Os resultados dos testes de atividade pozolânica do nanoquartzo e da sílica ativa são apresentados no gráfico de tendência dos dados, mostrado na Figura 4.1.

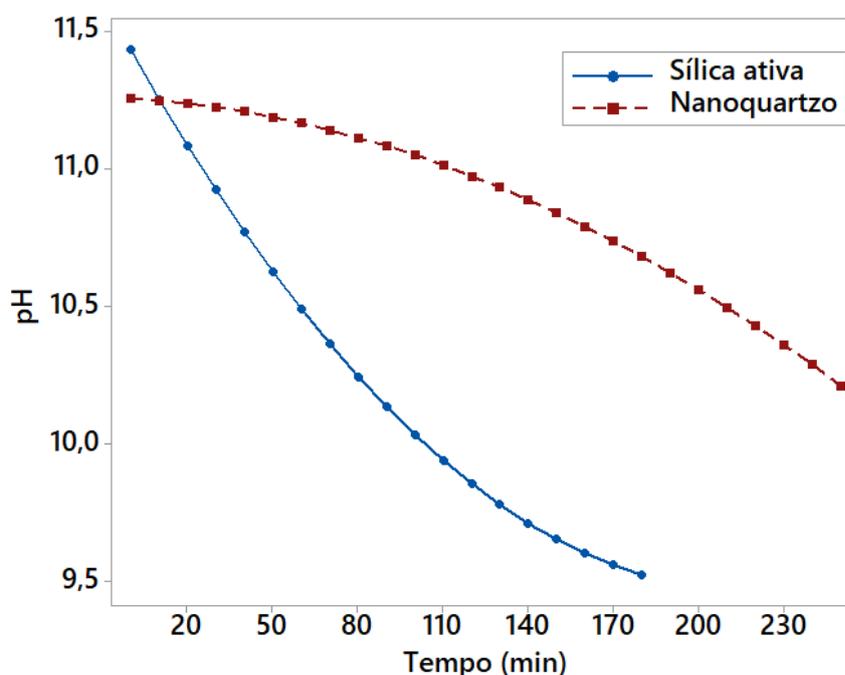


Figura 4.1 – Análise de tendência da atividade pozolânica do nanoquartzo e da sílica ativa.

O gráfico mostra o pH da solução de hidróxido de cálcio e adição mineral a ser estudada. O decréscimo do pH da solução com o tempo indica o decréscimo dos íons OH^- e, teoricamente, o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na solução, pela formação de silicato de cálcio.

Os resultados mostram que o nanoquartzo reagiu com o hidróxido de cálcio na solução, embora com uma taxa de reação menor que a da sílica ativa. A partir desses dados experimentais é possível encontrar a energia de ativação da reação para as duas adições, como detalha o trabalho de Mendes *et al.* (2016), que relata que a sílica ativa precisa de menor

energia de ativação para reagir do que o nanoquartzo, levando a uma diminuição do pH da solução até a estabilização em 180 minutos.

Um dos fenômenos que podem explicar o comportamento das curvas do nanoquartzo e da sílica ativa é a diferença de diâmetro entre as duas adições minerais, como foi visto na caracterização dos materiais. Esses resultados reforçam os estudos de Agarwal (2006) e Benezet e Benhassaine (1999a; b) em que partículas de quartzo menores que 5 μm apresentam reatividade pozolânica. Pode-se esperar, então, que utilizados como adições minerais, o nanoquartzo ajude a aumentar a resistência dos compósitos através de efeito pozolânico, que pode não ser tão significativo quanto o efeito da sílica ativa.

4.2. Experimentos em pastas de cimento

4.2.1. Tratamento e análise das resistências à compressão

Apesar da moldagem de 8 corpos-de-prova de pasta de cimento para cada idade (7, 28 e 90 dias de cura) de cada mistura, foi possível perceber que os valores de desvio padrão e de coeficiente de variação das resistências à compressão para muitas delas foi alto, chegando a valores acima de 50%. De fato, segundo o Instituto Americano de Concreto (ACI COMMITTEE 363, 2010), muitos fatores podem influenciar a variabilidade dos resultados dos testes de resistência à compressão, incluindo variações nos equipamentos e procedimentos do teste, nos materiais constituintes, nas instalações da produção e nas condições ambientais. Além disso, o Instituto também afirma que concretos de alta resistência são mais sensíveis às variações nas proporções dos materiais e nos ensaios do que concretos convencionais, sendo mais desafiador avaliar com precisão o CAD do que concretos de resistência mais baixa.

Além disso, foram encontradas algumas anomalias nos dados obtidos. Em algumas misturas, a média de resistência aos 28 dias foi menor do que a média aos 7 dias, embora aos 90 dias de cura essa média volte a subir. Nas misturas que ocorreram esse evento, foi aplicado um teste t para as duas médias, verificando que em todas as misturas as médias não são significativamente diferentes. Não se encontrou nenhuma explicação nos fundamentos dos compósitos cimentícios para esse comportamento, por isso supomos que a média pode ter se

apresentado a mesma devido à alta dispersão dos dados, não representando o comportamento da pasta em si.

Assim, optamos por fazer um tratamento dos dados retirando os *outliers* de cada grupo de mistura através do teste de valor extremo de Grubbs, indicados pelo programa utilizado para as análises estatísticas, o Minitab. Todas as análises e gráficos apresentados possuem intervalo de confiança (CI) de 95% para a média.

Os dados obtidos foram inseridos na tabela criada a partir do planejamento fatorial completo 2^4 realizado. Pela grande quantidade de dados, a análise da resistência à compressão das pastas foi separada em várias etapas nesta seção, dando foco nos fatores mais relevantes nos experimentos para o trabalho. Primeiramente foi feita a identificação da influência dos fatores e suas interações nas resistências aos 7, 28 e 90 dias através do gráfico de Pareto dos efeitos. Então, a partir desses gráficos, foram selecionadas as variáveis com influência significativa para investigação dos seus níveis, por meio dos gráficos de efeitos principais e interações por análise de variância (ANOVA). Por fim, foram destacadas algumas misturas com os fatores significativos a fim da comparação do seu comportamento nas três idades com as referências. Os dados completos das resistências de todas as misturas foram plotados na forma de gráficos de intervalo de confiança para a média, disponíveis no Anexo A do trabalho.

4.2.2. Influência dos fatores e suas interações em pastas

Para a investigação dos fatores e interações mais significativos nos resultados de resistência à compressão aos 7, 28 e 90 dias, foram plotados gráficos de Pareto dos efeitos. Esses efeitos são divididos em 4 fatores principais (tipo de cimento A, tipo de adição B, teor de adição C e superplastificante D), 6 interações entre dois fatores (A*B, A*C, A*D, B*C, B*D C*D), 4 interações entre três fatores (A*B*C, A*B*D, A*C*D e B*C*D) e 1 interação entre os quatro fatores (A*B*C*D), totalizando 15 efeitos. Os diagramas de Pareto mostram as variáveis e suas interações em barras colocadas verticalmente da mais significativa para a menos significativa, onde a linha plotada na vertical indica o nível de significância α de 0,05, ou seja, 95% de nível de confiança.

Primeiramente, a Figura 4.2 exibe o gráfico de Pareto para as pastas de cimento com resistência aos 7 dias de cura. O gráfico mostra que três efeitos principais têm influência

significativa nas pastas nessa primeira idade, sendo eles o tipo de cimento, tipo de adição e uso de superplastificante. As interações entre dois fatores que se apresentaram significativas foram o tipo de cimento*teor de adição e o tipo de cimento*superplastificante. As interações consideráveis entre três fatores foram o tipo de cimento*teor de adição*superplastificante e tipo de adição*teor de adição*superplastificante, e também a interação entre os quatro fatores. Dentre esses efeitos, destacam-se o tipo de adição e a interação entre o tipo de adição, o teor de adição e o uso de superplastificante.

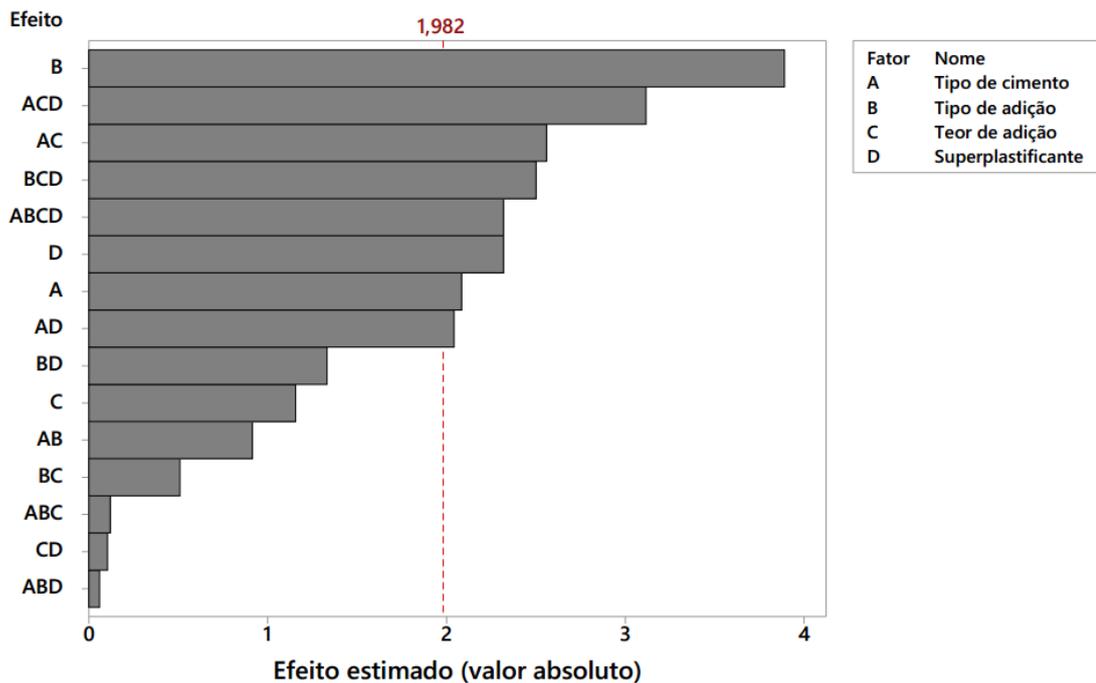


Figura 4.2 – Gráfico de Pareto das pastas de cimento aos 7 dias de cura.

Já a Figura 4.3 apresenta o gráfico de Pareto para as pastas de cimento com resistência aos 28 dias de cura. Diferentemente do gráfico de Pareto das pastas com 7 dias de cura, o único fator principal que tem influência significativa nas resistências aos 28 dias é o tipo de adição. Duas interações entre dois fatores são significativas, segundo este Pareto, sendo elas o tipo de cimento*superplastificante e o tipo de adição*superplastificante. E uma interação de três fatores, tipo de cimento*tipo de adição*teor de adição também se apresentou como efeito significativo. Deve-se notar, entretanto, que a magnitude dos maiores efeitos é menor do que no gráfico de Pareto aos 7 dias. Isso se deve possivelmente às anomalias dos resultados aos 28 dias já citadas anteriormente no texto.

Por fim, o gráfico de Pareto para as pastas de cimento com resistência aos 90 dias de cura é apresentado na Figura 4.4. Nessa idade, apenas dois efeitos são significativos na

determinação das resistências das pastas, sendo eles os fatores principais uso de aditivo superplastificante e tipo de adição. Eles se apresentam com uma magnitude mais parecida com os efeitos mais significativos aos 7 dias e não apresentam uma diferença grande entre si.

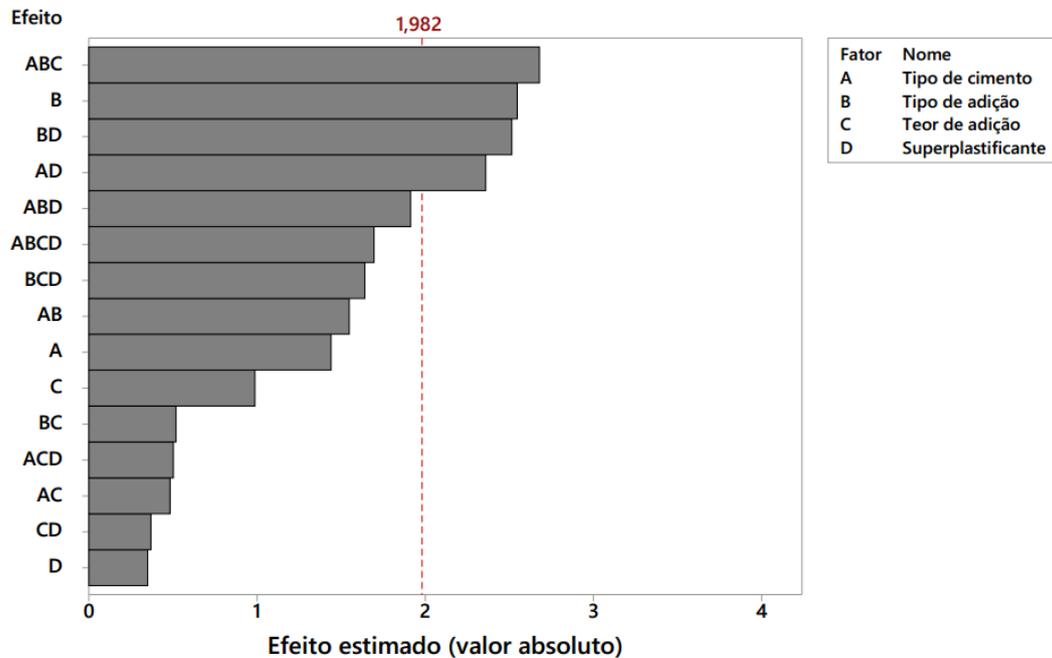


Figura 4.3 – Gráfico de Pareto das pastas de cimento aos 28 dias de cura.

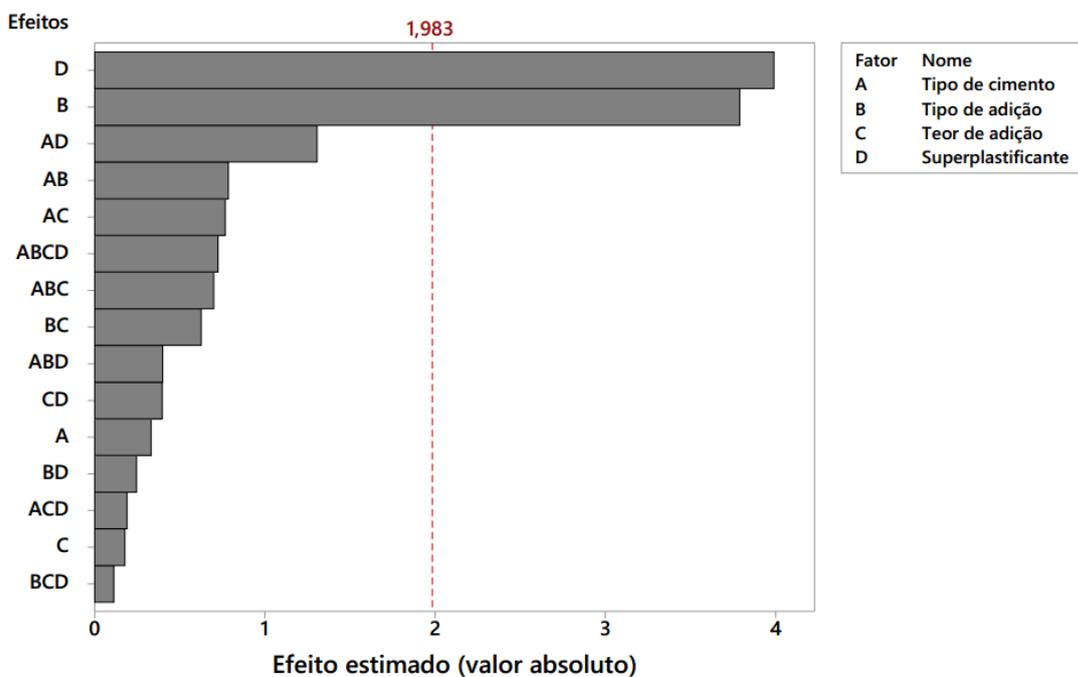


Figura 4.4 – Gráfico de Pareto das pastas de cimento aos 90 dias de cura.

Assim, analisando esses três gráficos é perceptível que o único efeito que se mostrou significativo para todas as idades foi o fator principal tipo de adição. O fator uso de superplastificante teve significância para os 7 e os 90 dias e o efeito da interação entre o tipo de cimento e o uso do superplastificante para os 7 e os 28 dias. Assim, esses efeitos destacados serão investigados com maior profundidade a seguir, por meio da análise dos gráficos de efeitos principais e interações através de ANOVA. Será dada uma ênfase maior nos resultados aos 90 dias de cura pois representam o desenvolvimento até idades mais avançadas da pasta.

Então foram plotados os gráficos de efeito principal tipo de adição para as três idades na Figura 4.5. Observa-se que a média das resistências para as pastas com adição de nanoquartzo foi superior à das pastas com adição de sílica ativa, sendo essa diferença ainda mais significativa aos 90 dias de cura.

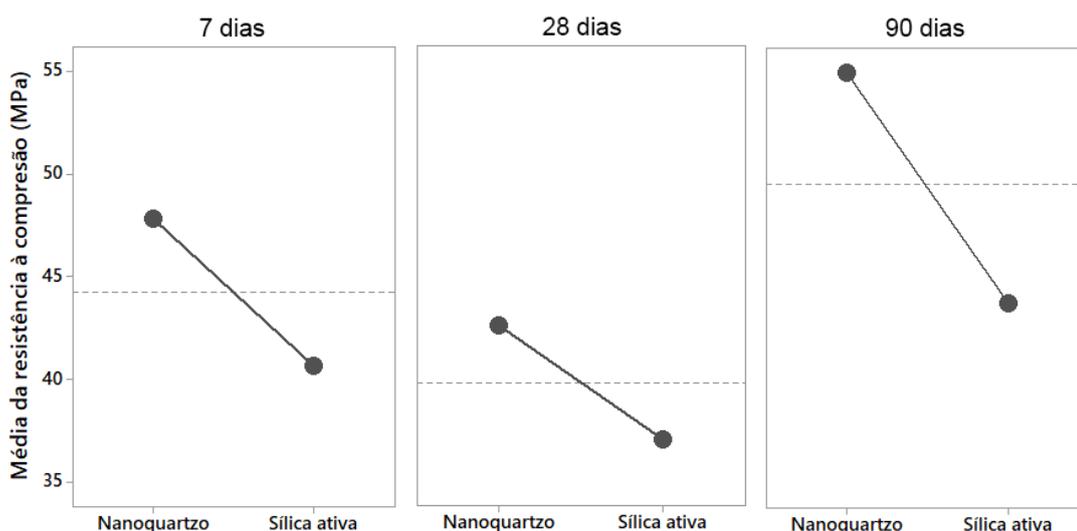


Figura 4.5 – Gráficos de efeito principal do tipo de adição para as três idades de cura das pastas.

Seguindo com a apresentação dos resultados, a Figura 4.6 exibe o gráfico de efeitos principais do uso de aditivo superplastificante para os 7 e 90 dias. As pastas com superplastificante tiveram desempenho superior às que não tinham o aditivo, onde esse efeito se torna mais significativo também aos 90 dias de cura.

Agora, a Figura 4.7 mostra os gráficos de interação entre o tipo de cimento e a presença de aditivo superplastificante nas pastas para 7 e 28 dias de cura. Nos 7 dias, sem superplastificante as pastas com os dois tipos de cimento obtiveram o mesmo comportamento

em relação à resistência mecânica. Já com superplastificante, as pastas com CP V-ARI apresentaram resistências maiores do que com CP II-E aos 7 dias.

Nos 28 dias, porém, este comportamento se inverte e as médias das pastas diminuem em relação aos 7 dias. Esse comportamento foi investigado no comportamento de cada mistura e observou-se que a maioria das misturas com CP II-E e sem superplastificante e também das misturas com CP V-ARI e uso de superplastificante foram as que apresentaram resultados anômalos aos 28 dias, o que pode ser observado no Anexo A. Dessa forma, não será dado aprofundamento do efeito nesta idade.

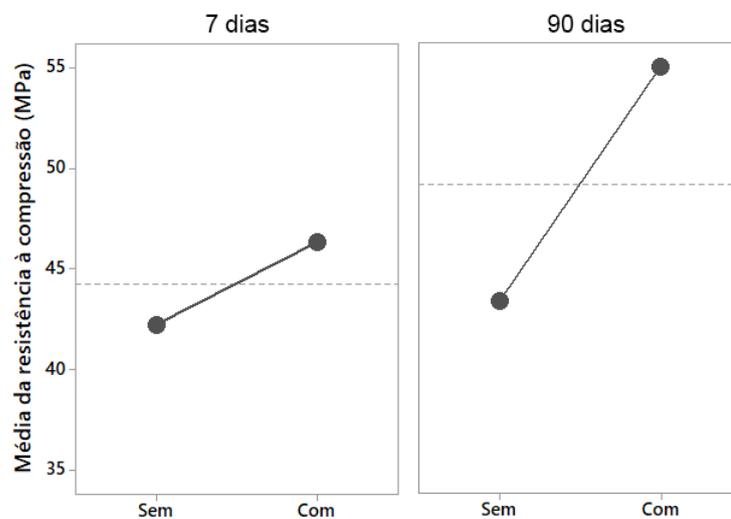


Figura 4.6 – Gráficos de efeito principal do uso de superplastificante para 7 e 90 dias de cura das pastas.

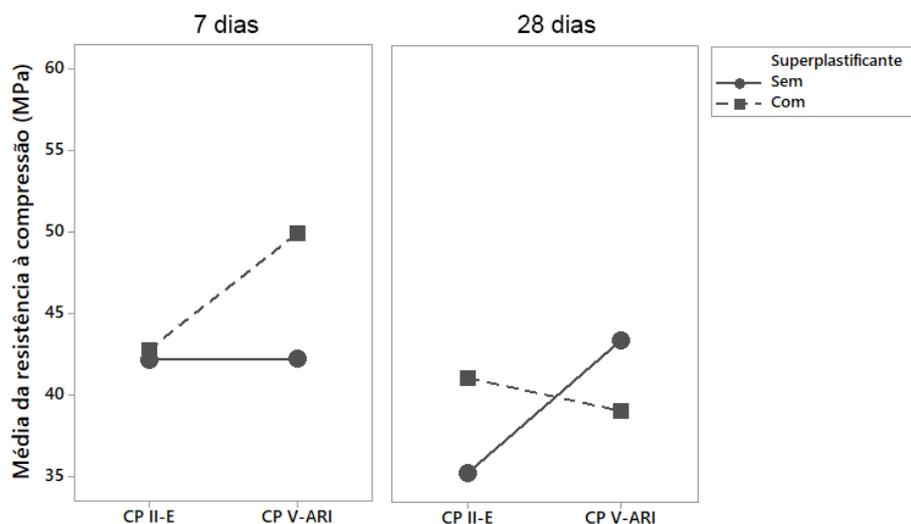


Figura 4.7 – Gráficos de interações entre os fatores tipo de cimento e uso de superplastificante para 7 e 28 dias de cura das pastas.

4.2.3. Análise das misturas de pasta selecionadas

Com base na influência dos fatores na determinação das resistências nas idades de cura estudadas, foram escolhidas algumas amostras para a análise individual. Foram selecionadas, então, amostras com o tipo de cimento CP II-E e com aditivo superplastificante. Buscou-se comparar as misturas com adição de nanoquartzo (CIINQ12SL) ou de sílica ativa (CIISA12SL), ambas com teor de 12%, entre si e em relação à referência (CIISRef). A Figura 4.8 mostra então, os gráficos de intervalo para as resistências aos 7, 28 e 90 dias de cura das misturas de pasta de cimento selecionadas.

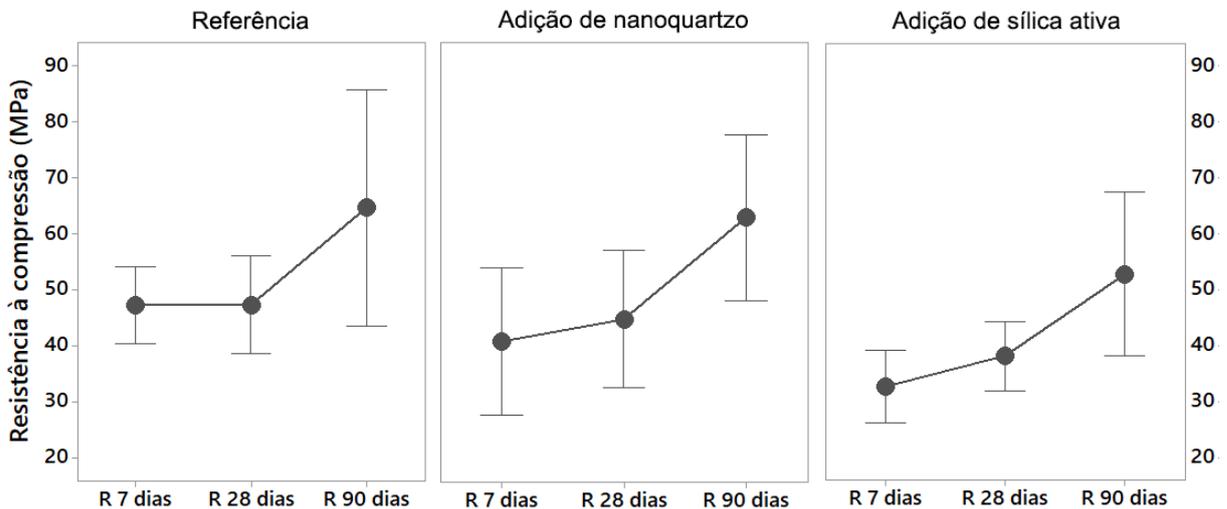


Figura 4.8 – Gráficos de intervalo das misturas de pasta selecionadas.

Os gráficos mostram o mesmo comportamento mecânico para as três misturas, com diferenças nas médias das resistências. Para verificar se essas médias são significativamente diferentes, realizou-se a comparação dos valores a partir de ANOVA. Assim, verificou-se que aos 7 dias de cura, a resistência da pasta com sílica ativa é significativamente menor do que a referência (p-valor de 0,01), mas não é significativamente menor do que a pasta com adição de nanoquartzo. Nessa idade também não existe diferença significativa entre a pasta de referência e a pasta com nanoquartzo. Aos 28 e aos 90 dias de cura, as misturas apresentaram resistências similares, não se diferenciando entre si, com p-valor de 0,15 e 0,43 respectivamente.

4.2.4. Discussão dos resultados das pastas de cimento

A partir dos resultados exibidos nos tópicos anteriores em relação ao comportamento das pastas nas primeiras idades, é possível afirmar que o cimento CP V-ARI algumas vezes apresenta resistências superiores ao CP II-E aos 7 dias, com uso de aditivo superplastificante. Este fenômeno pode ser atribuído ao menor tamanho das partículas e consequente maior área superficial, possuindo uma velocidade de hidratação superior à outros tipos de cimento, como o CP II-E (KIHARA e CENTURIONE, 2005; NEVILLE e BROOKS, 2010).

Este fenômeno não ocorreu, porém, sem a presença do superplastificante, o que pode indicar que a falta de dispersão das partículas, ou a alteração da consistência da pasta, afeta a hidratação deste cimento, que já necessita de um teor maior de aditivo superplastificante do que o CP II-E. Em todas as misturas, no entanto, os dois cimentos apresentaram desempenhos similares nas idades avançadas, comportamento justificado pelas menores diferenças entre os cimentos em pastas bem hidratadas (NEVILLE e BROOKS, 2010).

A análise dos gráficos também mostrou, para todas as misturas, que as pastas de cimento com adição de nanoquartzo apresentaram desempenho similar ou superior ao da sílica ativa. Essa diferença, porém, não é estatisticamente significativa ao se analisar as misturas individuais nas idades mais avançadas, talvez pelo número insuficiente de amostras para esta determinação. Analisando as misturas individuais, é possível perceber também que a substituição do cimento por qualquer uma das adições não afetou significativamente o comportamento mecânico das pastas, principalmente aos 90 dias de cura.

Como o experimento de determinação da atividade pozolânica mostrou que o nanoquartzo reage com o hidróxido de cálcio em solução, os resultados do desempenho mecânico das pastas indicam que o nanoquartzo pode estar contribuindo com a resistência do cimento através do efeito de reação pozolânica. Além deste, sua adição pode estar contribuindo como fíler, preenchendo os espaços vazios na pasta, ou como sementes de hidratação dos produtos. Esses mecanismos podem agir também em paralelo.

Em relação ao teor de adição, não foram observados comportamentos diferentes entre as misturas ao se mudar a quantidade de substituição do cimento de 8 para 12%. Isso pode ser justificado devido à essas porcentagens escolhidas estarem entre os teores de sílica mais utilizados na literatura, em que apresentam os melhores resultados (SIDDIQUE, 2011).

A presença de aditivo superplastificante está influenciando o desempenho das pastas quando em interação com outros fatores aos 7 e 28 dias. Já aos 90 dias de cura, o uso do

superplastificante contribuiu com as resistências das pastas, independente dos outros fatores presentes. Isso é justificado principalmente devido à ação dispersante do aditivo promover o maior contato das partículas de cimento e adição com a água, promovendo a melhor hidratação.

4.3. Experimentos em argamassas

4.3.1. Consistência no estado fresco

As argamassas sem superplastificantes não foram possíveis de serem ensaiadas devido à sua consistência seca, provocando desmoronamento e não espalhamento com os golpes da mesa, como mostram as Figuras 4.9. Por isso, apenas as consistências das argamassas com aditivo superplastificante foram avaliadas. Dessa forma, é provado que o uso de aditivo superplastificante é necessário para a garantia da consistência fluida da argamassa e garantia da trabalhabilidade adequada.



Figura 4.9 – Consistência seca das argamassas sem superplastificante.

A determinação das consistências das argamassas com superplastificante foi definida a partir de três execuções da mesma mistura, ao se medir também três diâmetros para cada determinação. Nenhuma das misturas apresentou tendência à segregação. Os resultados foram analisados por ANOVA e estão dispostos no gráfico de intervalos para comparação de médias da Figura 4.10.

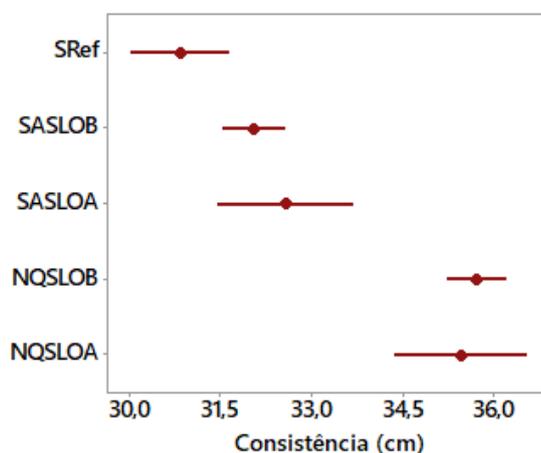


Figura 4.10 – Gráfico de comparação de médias das consistências das argamassas.

A partir dos resultados, é possível afirmar então que a quantidade de superplastificante determinada foi o suficiente para promover a fluidez das argamassas tanto de referência quanto com as adições. O gráfico mostra também que as adições ocasionaram melhora na consistência das argamassas em comparação com a referência independente da ordem de mistura. Autores afirmam que adições minerais podem melhorar as propriedades no estado fresco dos materiais cimentícios reduzindo a exsudação e aumentando a coesão a partir de uma máxima densidade de empacotamento das partículas (FERRARIS *et al.*, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Como esperado, as argamassas com nanoquartzo apresentaram maior fluidez do que as argamassas com sílica ativa. Isso ocorre porque mesmo que as partículas do nanoquartzo sejam angulosas, o que pode diminuir a lubrificação dos materiais (MEHTA e MONTEIRO, 2006; NEVILLE, 2011), essas partículas são maiores que as da sílica ativa, diminuindo a área superficial e a demanda de água. Em relação à sílica ativa, poderia se esperar que a sua adição diminuísse a trabalhabilidade da mistura em relação à argamassa de referência por causa da sua maior área superficial (GHAFARI *et al.*, 2014; SENFF *et al.*, 2009). Os resultados apresentados corroboram, entretanto, com os trabalhos que afirmam que combinada com o

superplastificante, a sílica ativa contribui com a dispersão das partículas de cimento, além de aumentar a coesão (DUVAL e KADRI, 1998; MAZLOOM *et al.*, 2004).

A ordem das misturas não pareceu influenciar a consistência das argamassas para nenhuma das duas adições, a partir desse tipo de avaliação de espalhamento.

4.3.2. Resistência à compressão axial das argamassas

4.3.2.1. Tratamento e análise dos dados

Para os experimentos em argamassas, foram moldados 12 corpos-de-prova para cada idade (7, 28 e 90 dias de cura) de cada mistura, a partir da repetição de cada mistura em 3 blocos de 4 corpos-de-prova cada. O tratamento dos dados foi realizado retirando os *outliers* de cada grupo de mistura através do teste de valor extremo de Grubbs, assim como nos experimentos em pastas de cimento. Todas as análises e gráficos apresentados possuem intervalo de confiança (CI) de 95% para a média.

Desta vez, os dados obtidos foram inseridos na tabela criada a partir do planejamento fatorial completo 2^3 realizado. A análise da resistência à compressão das argamassas foi separada em várias etapas nesta seção, de maneira similar à análise dos experimentos em pastas de cimento. Assim, de início identificou-se a influência dos fatores e suas interações nas resistências aos 7, 28 e 90 dias através do gráfico de Pareto dos efeitos. Então foram selecionadas as variáveis com influência significativa para investigação dos seus níveis, por meio dos gráficos de efeitos principais e interações por análise de variância (ANOVA). E, por fim, foram destacadas algumas misturas com os fatores significativos a fim de comparação do seu comportamento nas três idades com as referências.

4.3.2.2. Influência dos fatores e suas interações em argamassas

Os gráficos de Pareto dos efeitos nas três idades de cura buscaram a investigação dos fatores e interações mais significativos nos resultados de resistência à compressão das

argamassas. Esses efeitos são divididos em 3 fatores principais (tipo de adição A, uso de superplastificante B e ordem de mistura C), 3 interações entre dois fatores (A*B, A*C e B*C) e 1 interação entre três fatores (A*B*C), em um total de 7 efeitos. Os diagramas de Pareto mostram as variáveis e suas interações em barras colocadas verticalmente da mais significativa para a menos significativa, onde a linha plotada na vertical indica o nível de significância α de 0,05, ou seja, 95% de nível de confiança.

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 exibem os gráficos de Pareto para as argamassas com resistência aos 7, 28 e 90 dias de cura, respectivamente. Os gráficos mostram que para todas as idades, os dois efeitos que têm influência significativa na determinação das resistências são os fatores principais uso de superplastificante e tipo de adição. Dentre os dois, o que tem mais significância é o superplastificante, especialmente aos 90 dias, o que quer dizer que esse fator é o principal determinante das resistências das argamassas. O uso de superplastificante e o tipo de adição serão investigados com maior profundidade por meio da análise dos gráficos de efeitos principais através de ANOVA. Como o efeito de interação entre o superplastificante e a ordem de mistura é apenas encontrado no gráfico de Pareto aos 7 dias e está muito próximo à linha de confiança, não será considerado para futura investigação.

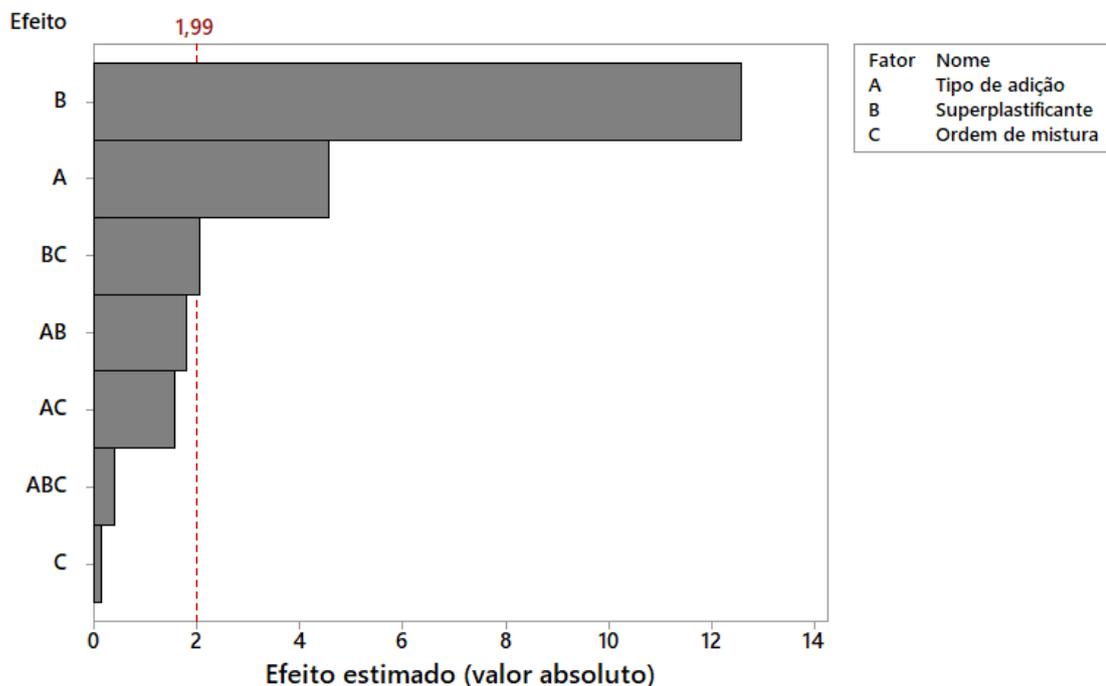


Figura 4.11 – Gráfico de Pareto das argamassas aos 7 dias de cura.

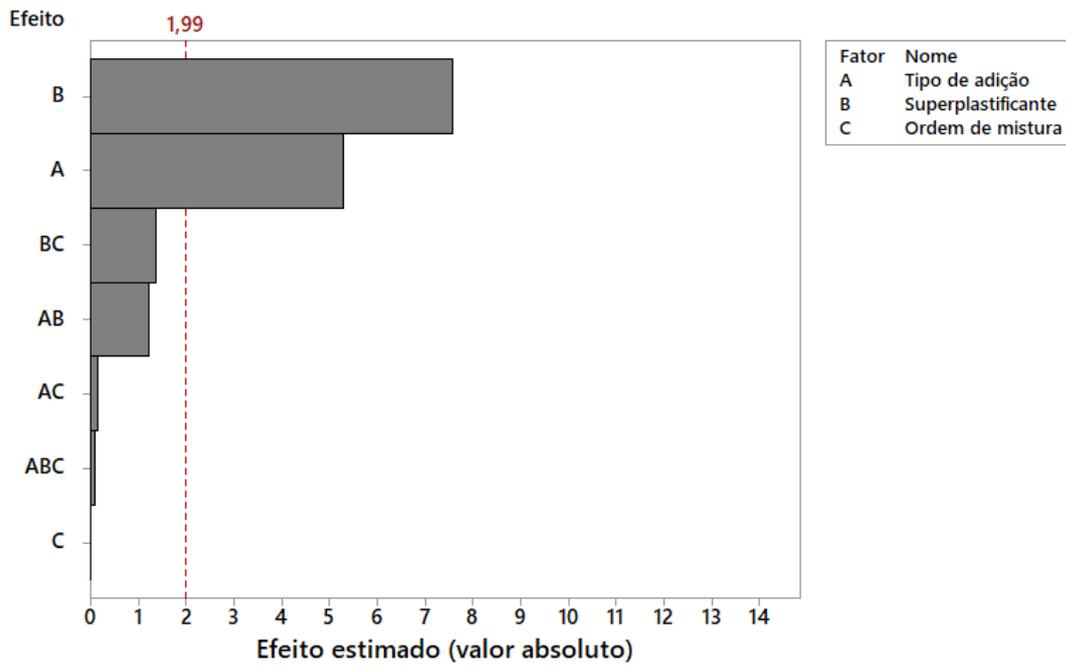


Figura 4.12 – Gráfico de Pareto das argamassas aos 28 dias de cura.

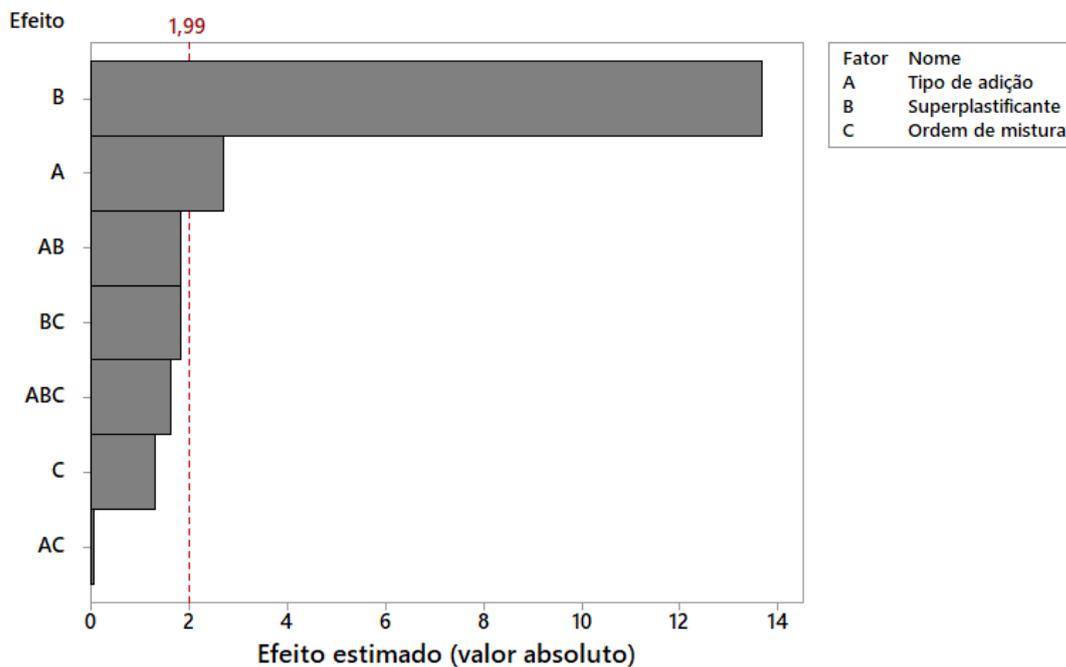


Figura 4.13 – Gráfico de Pareto das argamassas aos 90 dias de cura.

Assim, foram plotados os gráficos de efeito principal do tipo de adição e do uso de superplastificante para as três idades de cura nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente.

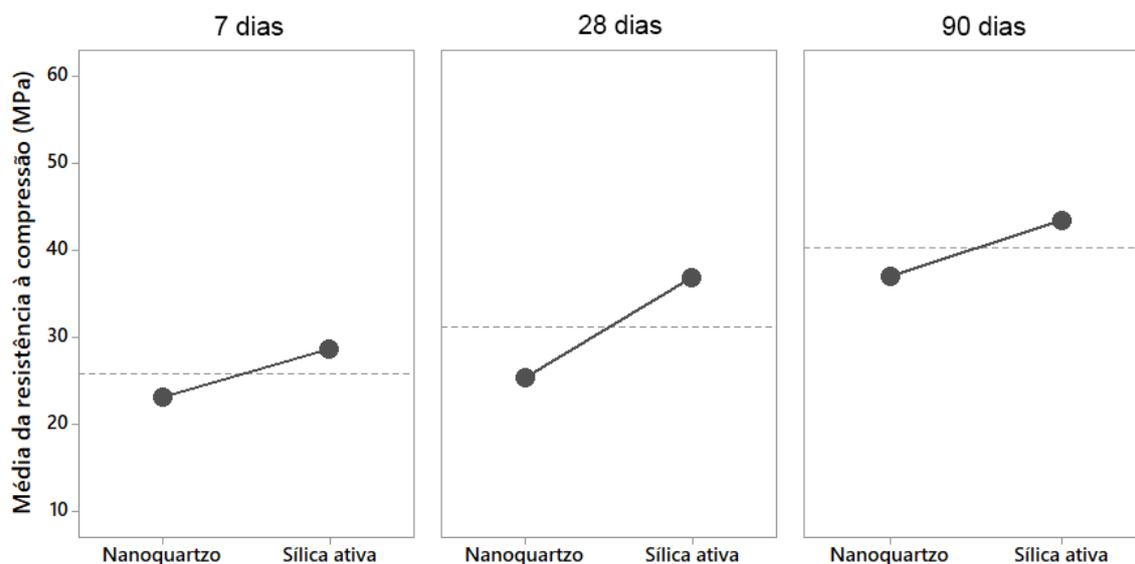


Figura 4.14 – Gráficos de efeito principal do tipo de adição para as três idades de cura de argamassas.

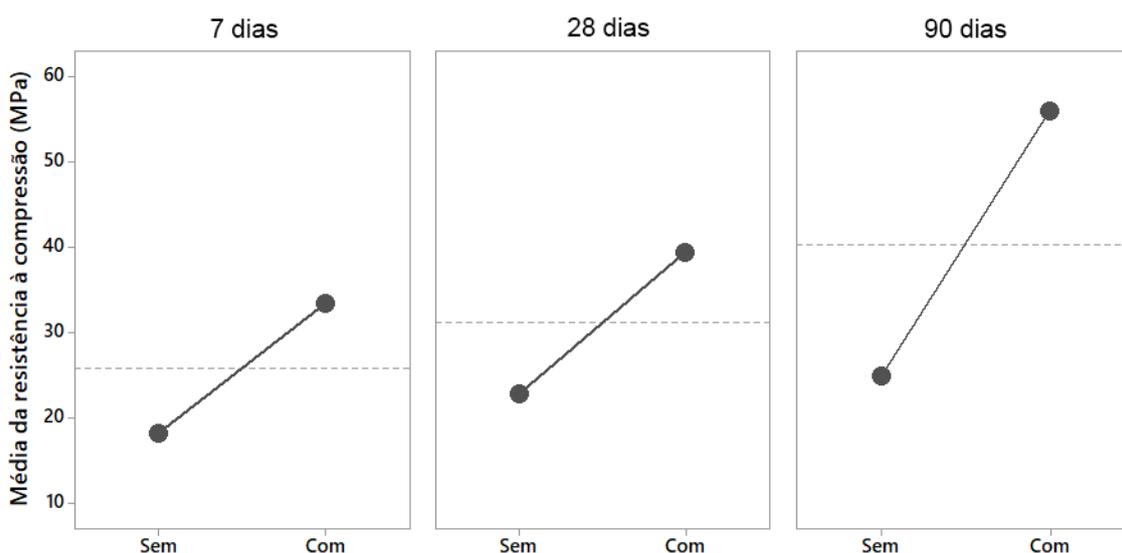


Figura 4.15 – Gráficos de efeito principal do uso de superplastificante para as três idades de cura das argamassas.

Os gráficos mostram que para o tipo de adição, a sílica ativa apresenta desempenho superior ao nanoquartzo, mesmo que essa diferença não seja tão acentuada aos 90 dias. Já para o uso de superplastificante, a presença do aditivo se torna cada vez mais influente com o passar das idades de cura, aumentando em aproximadamente 30 MPa a diferença entre as médias sem e com superplastificante aos 90 dias de cura.

4.3.2.3. Análise das misturas de argamassa selecionadas

Como não foi verificada a influência da ordem de mistura no comportamento mecânico das argamassas, todas as amostras com ordem de mistura A foram plotadas para análise em gráficos de intervalo para as resistências aos 7, 28 e 90 dias, a fim de serem comparadas também com as referências. Esses gráficos estão dispostos na Figura 4.17. Os gráficos de intervalo de todas as misturas se encontram no Anexo B do trabalho.

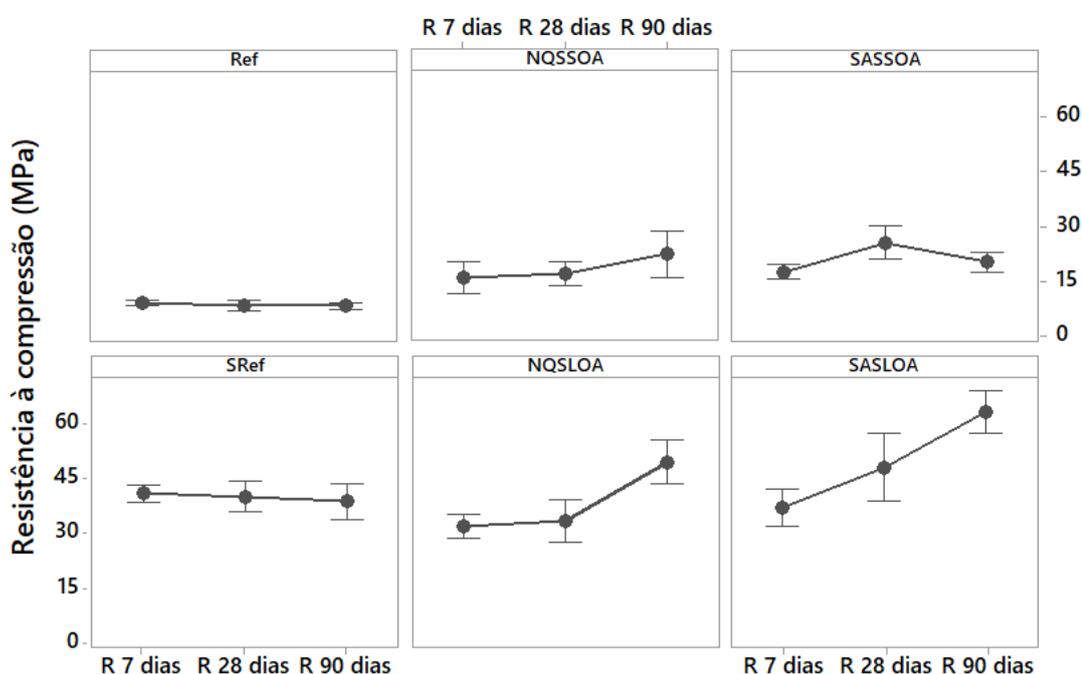


Figura 4.16 – Gráficos de intervalo das misturas de argamassa selecionadas

Em uma análise das referências, é fácil ver que o uso de superplastificante resultou em um aumento considerável da resistência em todas as idades. O comportamento das duas referências, no entanto, foi similar, não aumentando consideravelmente a resistência ao longo do tempo a partir dos 7 dias. Da mesma forma aconteceu com as argamassas com adições e sem superplastificante, onde embora as resistências tenham sido mais altas do que sua referência, não houve aumento considerável da resistência ao longo do tempo a partir dos 7 dias.

Porém, quando há a presença tanto das adições minerais quanto do superplastificante, o comportamento das argamassas muda. Assim, os gráficos mostram que aos 7 dias, essas argamassas com adições e superplastificante apresentam resistências similares às da sua

referência, mas nas idades mais avançadas há um considerável aumento na resistência. Esse fenômeno acontece para os dois tipos de adições utilizados e fica ainda mais acentuado aos 90 dias de cura. Além disso, as argamassas com sílica ativa apresentaram os melhores resultados nesta mesma idade, principalmente em relação à referência e também em relação às argamassas com adição de nanoquartzo. As argamassas com adição de nanoquartzo tiveram aumento de resistência em relação a referência.

Buscou-se, então, verificar se a resistência aos 90 dias da argamassa com adição de nanoquartzo e superplastificante é significativamente diferente da resistência da referência e da adição de sílica ativa, ambas com superplastificante. Para isso, foram realizados testes t para as médias, dispostos nas Figuras 4.17 e 4.18.

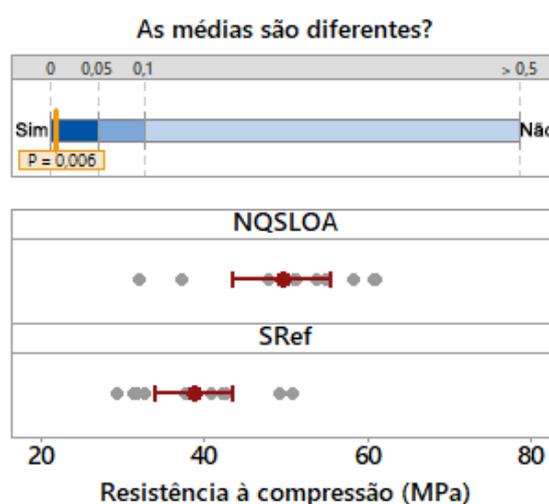


Figura 4.17 – Teste t para as médias das resistências das argamassas com nanoquartzo (NQSLOA) e sem adição (SRef) aos 90 dias de cura.

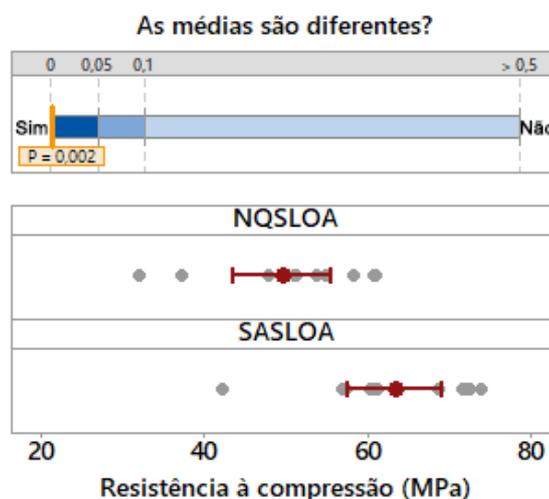


Figura 4.18 – Teste t para as médias das resistências das argamassas com nanoquartzo (NQSLOA) e com sílica ativa (SASLOA) aos 90 dias de cura.

Assim, é possível afirmar que a adição de nanoquartzo aumentou de forma significativa a resistência da argamassa em relação à referência, de aproximadamente 28% em relação à média. No entanto, essa adição teve desempenho mais baixo que a adição de sílica ativa, também de aproximadamente 28% em relação à média.

4.3.3. Discussão dos resultados das argamassas

Nesse estudo das argamassas, deve-se fazer uma correlação dos resultados de consistência das argamassas com seus desempenhos mecânicos no estado endurecido. Assim, em relação à consistência e também à resistência, o fator que mais influenciou o comportamento das argamassas foi a presença do aditivo superplastificante na mistura, sendo seguido pela presença e o tipo de adição mineral empregada.

O superplastificante contribuiu para o aumento das resistências em todas as idades tanto das argamassas de referência quanto para aquelas com adições. Isso aconteceu porque a sua presença é necessária para garantir a trabalhabilidade adequada da argamassa, como mostrados os resultados de consistência, promovendo a dispersão das partículas a partir das repulsões estérica e eletrostática pela adsorção na superfície do grão do cimento (WU *et al.*, 2007; YOSHIOKA *et al.*, 2005). Outros estudos mostram que a presença e quantidade do superplastificante são os fatores determinantes da resistência do concreto (HEIKAL *et al.*, 2005; RAOUF *et al.*, 2014; TOUTANJI e TAHAR, 1995).

Foi testada também a influência da ordem da mistura no comportamento fresco das argamassas, utilizando a ordem convencional ou fazendo a dispersão das adições minerais com superplastificante antes da mistura com o cimento e a areia. Esse teste é pertinente devido à discussão da preferência de adsorção dos superplastificantes à base de policarboxilato nas partículas de cimento ou nas partículas das adições minerais (HOMMER, 2009; PLANK *et al.*, 2009; SCHRÖFL *et al.*, 2012). Os resultados mostraram, entretanto, que a alteração da ordem de mistura não influenciou nem o comportamento fresco e nem o mecânico das argamassas. Assim, é uma hipótese que o tipo e a quantidade de superplastificante utilizado foi suficiente para promover também a dispersão das partículas de adições minerais, como relatados nos estudos de Burgos-Montes *et al.* (2012) e Plank *et al.* (2009).

O comportamento mecânico das argamassas com adições minerais e superplastificante se mostrou diferente da mistura de referência com o aumento das idades de cura. Verificou-se que as argamassas com adições continuaram ganhando resistência mesmo após os 28 dias de cura. Este comportamento é característico de concretos e argamassas com adições minerais pozolânicas e indica que a reação pozolânica nos compostos cimentícios não é completa aos 28 dias e continua formando produtos de hidratação com as idades mais avançadas (ACI COMMITTEE 363, 2010; MITCHELL *et al.*, 1998; YAJUN e CAHYADI, 2003). Os resultados também corroboram com os testes de reatividade pozolânica do nanoquartzo, pois este contribuiu para um aumento considerável da resistência da argamassa aos 90 dias.

Em relação à influência do tipo de adição com a presença do aditivo no desempenho mecânico, as argamassas com sílica ativa obtiveram as resistências mais altas aos 90 dias em comparação com a referência e também com as argamassas com adição de nanoquartzo. Seu melhor desempenho pode ser devido à maior atividade pozolânica do material e também preenchimento dos vazios devido ao menor diâmetro de suas partículas e maior área superficial.

4.4. Comparação e correlação entre o comportamento das pastas e argamassas

Tanto nas pastas quanto nas argamassas, a utilização do aditivo superplastificante à base de policarboxilatos se provou determinante do desempenho mecânico dos dois compósitos e também do comportamento no estado fresco das argamassas. Dessa forma, o superplastificante age para promover a dispersão das partículas de cimento e de adição mineral. Essa dispersão é importante pois garante a mobilidade da água no sistema e a hidratação dos componentes do cimento, principalmente em compósitos cimentícios com baixa relação água/cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2006; NEVILLE e BROOKS, 2010; PLANK *et al.*, 2015).

Já a adição de nanopartículas de quartzo teve diferentes efeitos nas pastas e argamassas. Enquanto nas pastas sua adição conservou a resistência à compressão similar às das pastas sem adição, nas argamassas o nanoquartzo tanto aumentou a fluidez no estado fresco quanto contribuiu para o aumento das resistências com as idades de cura mais avançadas. Além disso, foi possível ver diferença na influência das duas adições nas pastas e argamassas. Enquanto

nas pastas, a adição de nanoquartzo mais contribuiu para o aumento da resistência do que a sílica ativa, nas argamassas esse papel se inverte.

As diferenças de comportamento das pastas e argamassas podem ser atribuídas à presença da zona de transição interfacial nas argamassas, devido à incorporação dos agregados miúdos (NILI e EHSANI, 2015; SCRIVENER *et al.*, 2004). Uma hipótese é que enquanto nas pastas as adições minerais contribuem principalmente com o efeito fíler, nas argamassas o efeito pozolânico se torna mais importante para a melhora da zona de transição entre a pasta e o agregado. Assim, o nanoquartzo pode ter tido maior contribuição que a sílica ativa nas pastas por causa do maior intervalo de distribuição no tamanho das partículas, aumentando a densidade de empacotamento das partículas na matriz (SCHMIDT e FEHLING, 2005). Esse maior empacotamento também contribuiu com a maior fluidez das argamassas com nanoquartzo, como já mencionado, reduzindo a exsudação e aumentando a coesão (FERRARIS *et al.*, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 2006). Já a sílica ativa possuiu melhor desempenho nas argamassas porque suas partículas, principalmente devido ao menor tamanho, possuem mais reatividade pozolânica do que o nanoquartzo.

De toda forma, a contribuição do nanoquartzo nas argamassas pode ser atribuída ao refinamento da zona de transição interfacial através do mecanismo de reação pozolânica, como também do preenchimento dos vazios como efeito fíler. Isso acontece devido ao menor tamanho das nanopartículas de quartzo em comparação com os grãos de areia e de cimento e à sua reatividade, relacionada também ao tamanho de suas partículas e composição química. Não foi possível observar por esses experimentos a atuação nas partículas de quartzo como sementes de hidratação, pois esta ocorrência deve ser verificada até mesmo antes dos 7 dias analisados (ARTIOLI *et al.*, 2014; THOMAS *et al.*, 2009).

4.5. Análise microestrutural dos materiais cimentícios

A análise microestrutural focou na avaliação de pastas e argamassas com adição de nanoquartzo. Assim, buscou-se analisar se o comportamento mecânico dos materiais cimentícios pode ser correlacionado com a microestrutura do mesmo, através da observação dos compostos formados e suas morfologias, a presença de poros e a densificação das matrizes, a distribuição da composição química e a avaliação da zona de transição, no caso

das argamassas. Para isso, para cada amostra foram tiradas imagens de quatro regiões aleatórias para posterior comparação e também verificação da homogeneidade do composto.

A Figura 4.19 mostra imagens obtidas da pasta de cimento com CP II-E, 12% de adição de nanoquartzo em substituição ao cimento e superplastificante (CIINQ12SL) aos 28 dias de cura, nas magnificações de 1000x e 25.000x no microscópio, para efeito de comparação das imagens. Na primeira magnificação é possível observar uma matriz densa sem a presença de poros grandes e aparentemente bem distribuída. Em uma magnificação maior já pode-se notar a presença de alguns poros, como também de produtos da hidratação das fases AFm, em uma região de estruturas lamelares orientadas em várias direções, no meio da matriz de C-S-H, como relatam outros estudos (LIU *et al.*, 2011; MEREDITH *et al.*, 2004). Foi também verificada a presença de estruturas lamelares de mais de 2 μm de largura de monossulfatoalumínio de cálcio hidratado, também uma fase AFm.

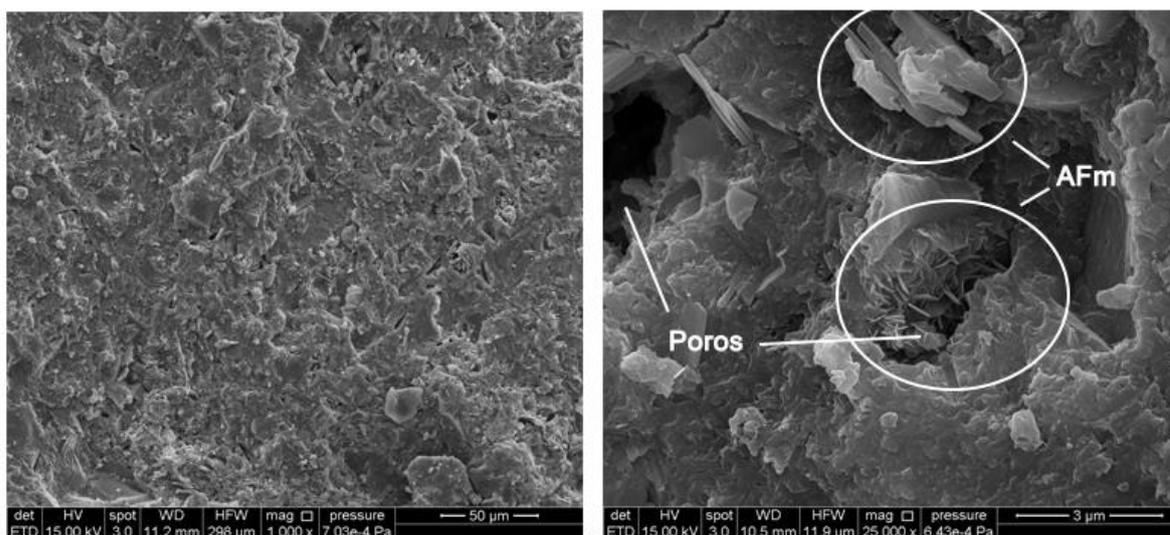


Figura 4.19 – Imagens de MEV da microestrutura da pasta de cimento com nanoquartzo aos 28 dias em diferentes magnificações.

Essas estruturas também são encontradas em outras regiões dessas pastas, como pode ser observado na Figura 4.20, que mostra a distribuição da composição química por meio de análise EDS de outra região. Pelas imagens pode-se ver a presença das fases AFm no meio da matriz de C-S-H, marcadas pela distribuição do Al no EDS. Foram encontradas também algumas partículas maiores de quartzo que não reagiram, identificadas pela intensificação do Si na pasta. Além disso, o EDS mostra uma fase composta por magnésio, mas esta, por não se apresentar em outras regiões analisadas, não será abordada.

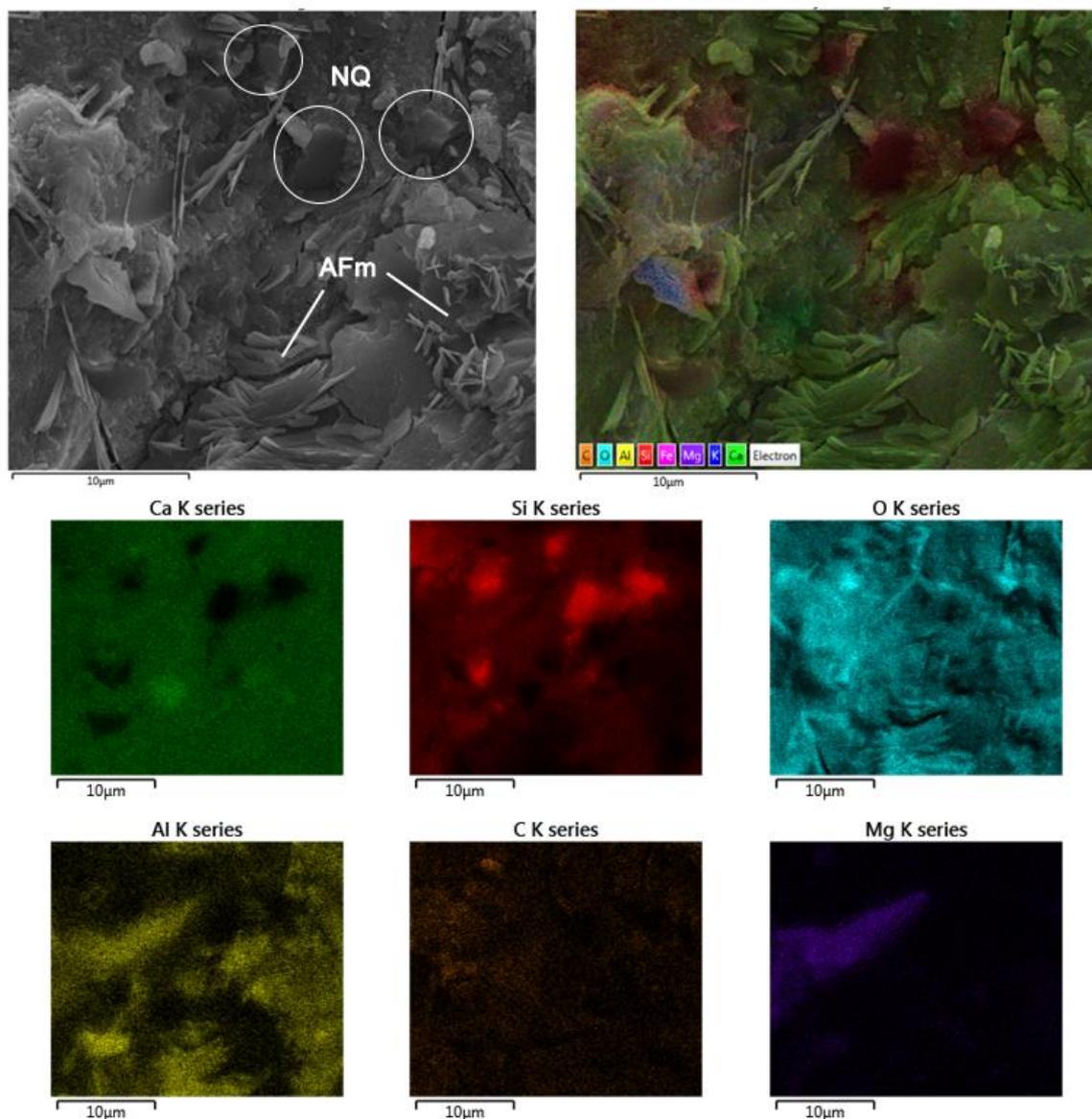


Figura 4.20 – Análise por EDS de outra região da pasta com nanoquartzo aos 28 dias.

Analisando então as argamassas aos 28 dias de cura, foram comparadas as misturas de referência sem aditivo superplastificante (Figura 4.21) com as misturas com adição de nanoquartzo e ordem de mistura A, sem e com aditivo superplastificante (Figuras 4.22 e 4.23, respectivamente). As imagens mostram duas magnitudes diferentes de uma mesma região para cada amostra analisada. Outras regiões para cada uma dessas argamassas são também apresentadas no Anexo C deste trabalho.

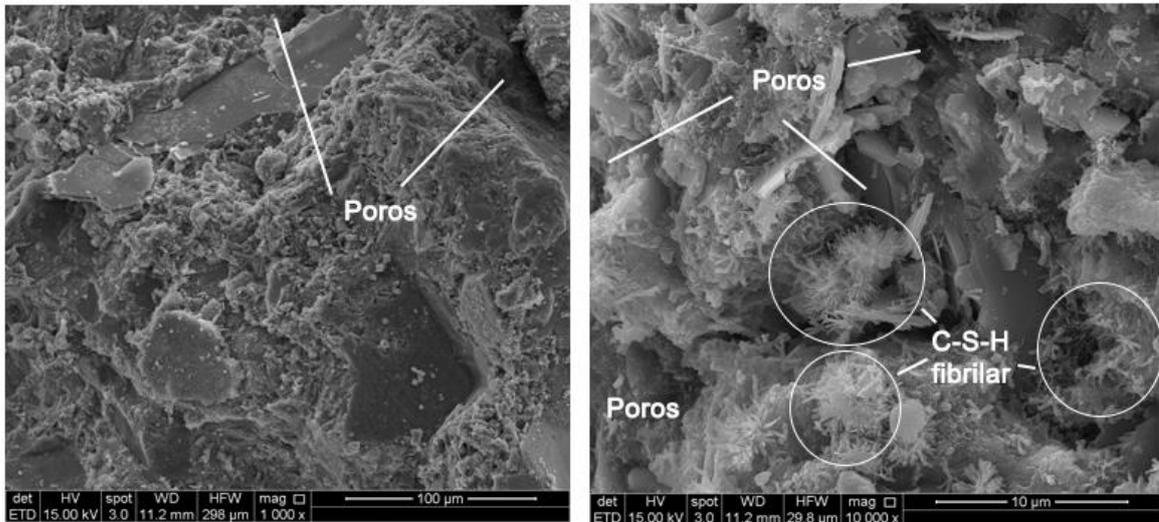


Figura 4.21 – Imagens de MEV da microestrutura da argamassa Ref aos 28 dias em diferentes magnificações.

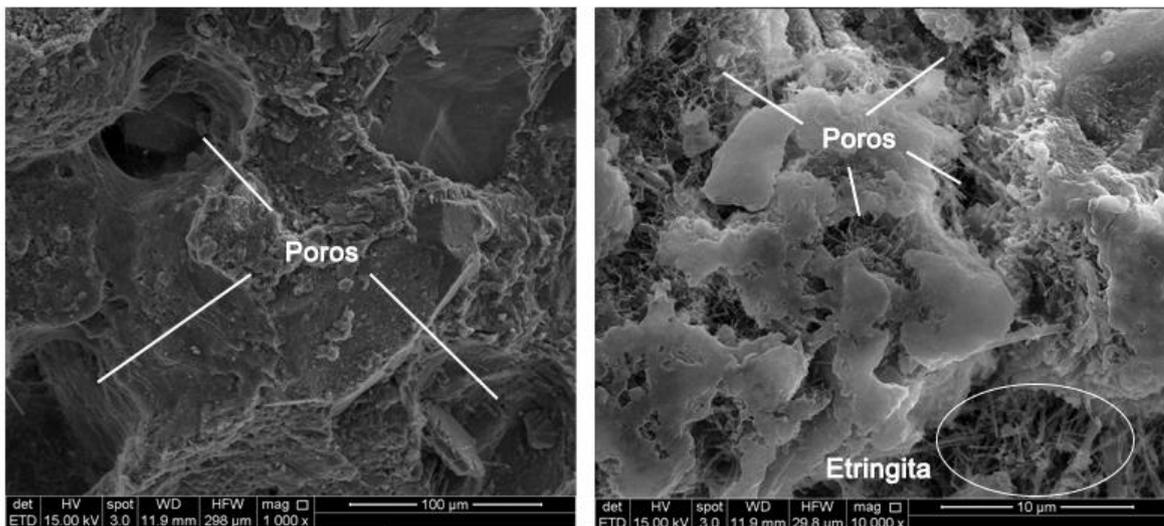


Figura 4.22 – Imagens de MEV da microestrutura da argamassa NQSSOA aos 28 dias em diferentes magnificações.

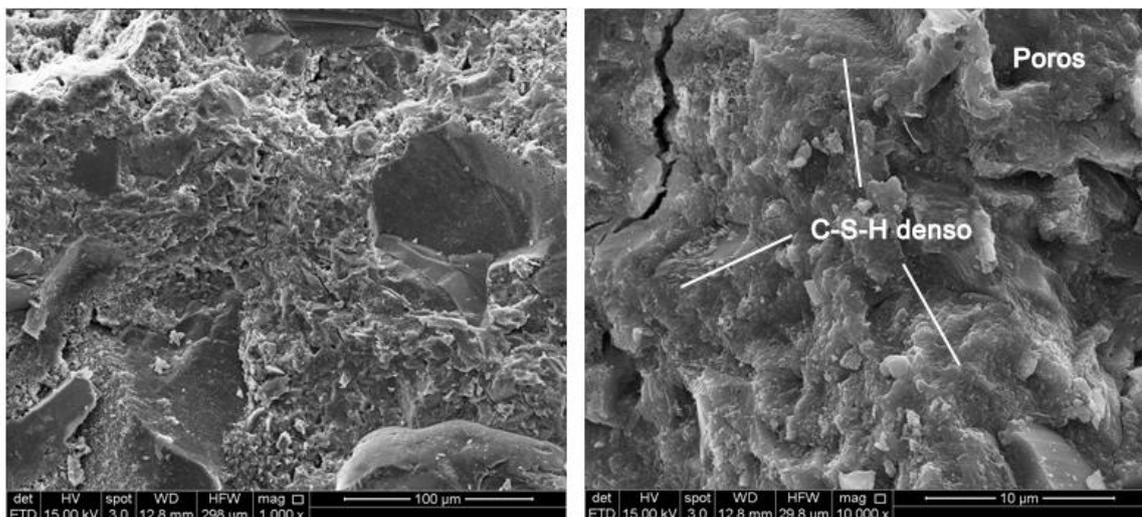


Figura 4.23 – Imagens de MEV da microestrutura da argamassa NQSLOA aos 28 dias em diferentes magnificações.

Na magnitude de 1000x no microscópio, as argamassas sem superplastificante (referência e com nanoquartzo) mostraram a presença de grandes poros e distribuição mais heterogênea em comparação com a argamassa com nanoquartzo e aditivo. Essa presença de grandes vazios justifica a baixa resistência das argamassas sem superplastificante.

Em 10.000x de ampliação, a argamassa de referência apresentou estruturas fibrilares de C-S-H e distribuição heterogênea dos compostos, assim como a presença de poros. Nessa magnificação, a mistura com nanoquartzo sem aditivo apresentou a presença de agulhas de etringita, diferentemente daquela com superplastificante. Além disso, as argamassas com aditivo apresentaram uma microestrutura mais densa e homogênea, sem a presença de fases AFt. De fato, estudos recentes mostraram que a presença do superplastificante à base de policarboxilatos pode modificar os produtos de hidratação do cimento Portland, especialmente em relação aos aluminatos e sulfatos presentes no sistema (CHEUNG *et al.*, 2011; VALENTINI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016).

Analisando, por fim, a argamassa com adição de nanoquartzo NQSLOA e com adição de sílica ativa SASLOA aos 90 dias de cura, nas respectivas Figuras 4.23 e 4.24, buscou-se avaliar a zona de transição entre a pasta e o agregado. Foi possível perceber, então, que as argamassas com as duas adições apresentaram zona de transição densa e composta essencialmente por C-S-H, através da morfologia do composto, sem a presença de regiões com muitos poros. Notou-se, entretanto, que em várias regiões enquanto nas argamassas com adição de nanoquartzo, parece ter uma pequena distância entre a pasta e o agregado, com adição de sílica ativa a microestrutura muitas vezes não apresenta essa falha, com uma aparente maior adesão entre a pasta e o agregado. Outras regiões dessas argamassas podem ser observadas no Anexo C. Com adição de nanoquartzo são vistas também poucas partículas de quartzo intactas, verificado pelo mapa de EDS exposto na Figura 4.25.

Assim, pode-se dizer que tanto a adição de sílica ativa quanto de nanoquartzo, juntamente com o aditivo superplastificante, provocaram o refinamento da zona de transição interfacial, bem como a uniformidade e densificação das pastas, por meio da diminuição dos poros. A adição de sílica ativa, porém, parece provocar maior adesão entre a pasta e o agregado na zona de transição.

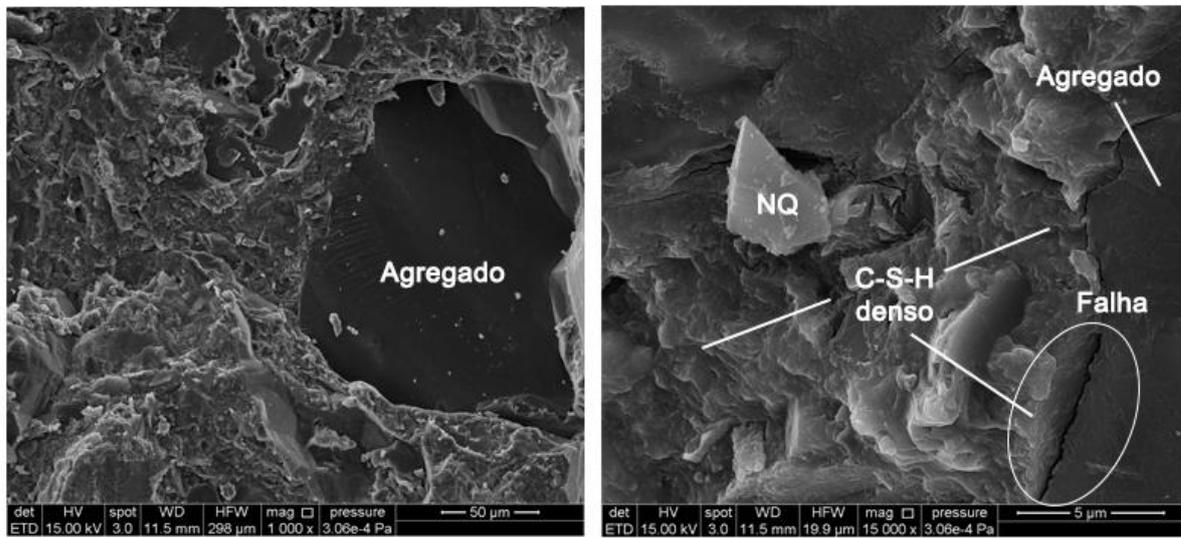


Figura 4.24 – Imagens de MEV da microestrutura da argamassa NQSLOA aos 90 dias em diferentes magnificações.

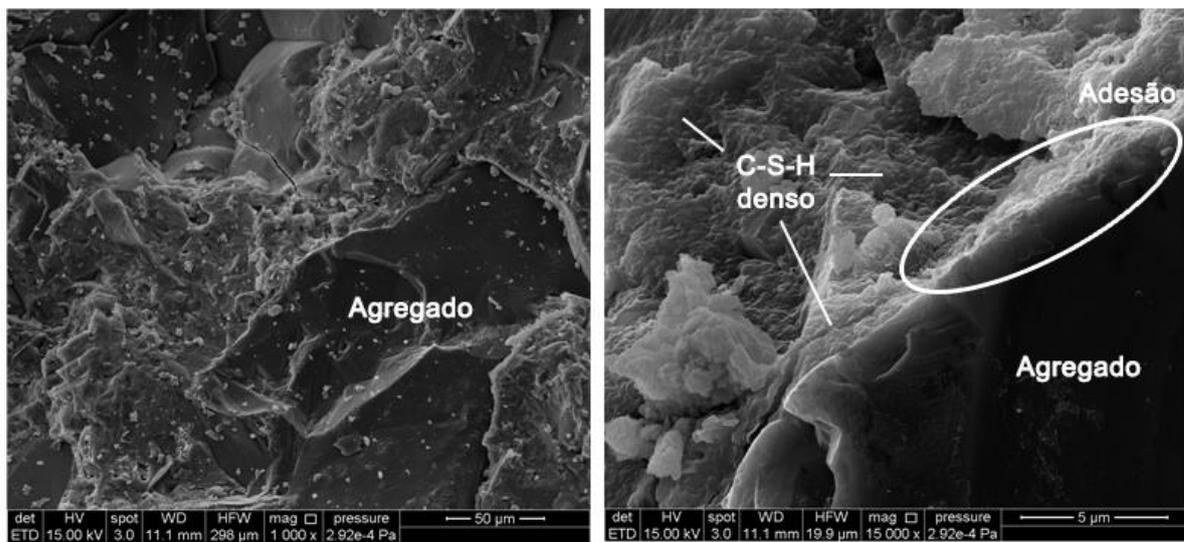


Figura 4.25 – Imagens de MEV da microestrutura da argamassa SASLOA aos 90 dias em diferentes magnificações.

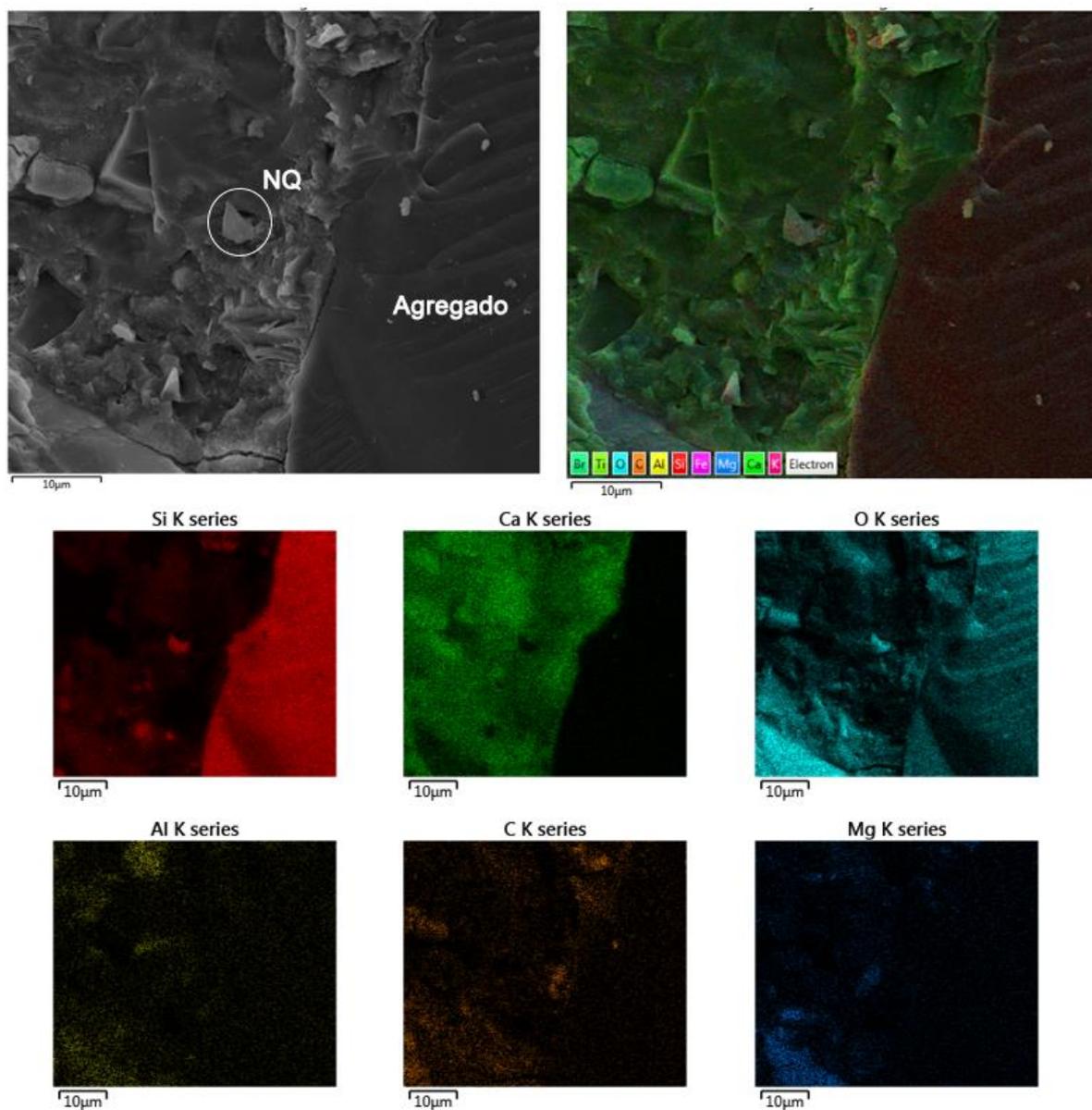


Figura 4.26 – Análise por EDS de uma região da argamassa NQSLOA aos 90 dias.

4.6. Estimativa do custo de argamassas com nanoquartzo

Tendo em vista o satisfatório desempenho da adição de nanoquartzo, torna-se interessante analisar a viabilidade econômica do material. Assim, estimou-se o preço de argamassas com adição de 12% de nanoquartzo em substituição à massa do cimento em comparação com argamassa sem adição e com adição de sílica ativa na mesma proporção.

Os preços do cimento CP II-E 32 da HolcimLafarge e da areia média foram adotados a partir da média da cotação de três lojas na cidade de Campinas e região. O custo da água foi adotado de acordo com a tarifa estabelecida pela Agência Reguladora dos Serviços de Saneamento das Bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (ARES-PCJ). O preço da sílica ativa foi determinado a partir do orçamento do material para uma tonelada e o preço do nanoquartzo é uma estimativa do preço para comercialização do material também para uma tonelada. Cabe ressaltar que os preços dos materiais não são fixos e variam com o mercado, a quantidade de material a ser utilizado, os ganhos de escala e outros fatores que não serão abordados neste tópico. A tabela 4.1 apresenta os preços dos materiais nas unidades comercializadas.

Tabela 4.1 – Preços dos materiais para argamassa.

Material	Unidade	Preço (R\$)
Cimento CP II-E 32	kg	0,56
Água	m ³	3,18
Areia média	kg	0,15
Sílica ativa	kg	1,20
Nanoquartzo	kg	0,90

Para a obtenção da quantidade de materiais necessária para 1 m³ de argamassa, é necessário o cálculo do consumo de cimento (C). Este consumo é dado a partir da fórmula apresentada na equação (6) abaixo, onde γ_c , $\gamma_{\text{água}}$ e γ_{areia} são a massa específica do cimento, da água e da areia, respectivamente, dadas em g/cm³, a/c é a relação água/cimento utilizada e a é a quantidade de areia adotada, em relação ao cimento.

$$C = \frac{1000}{\frac{1}{\gamma_c} + \frac{a/c}{\gamma_{\text{água}}} + \frac{a}{\gamma_{\text{areia}}}} \quad (6)$$

Adotando as massas específicas de 3,05 para o cimento, 1,00 para a água e 2,60 para a areia, valor de a/c de 0,30 e quantidade de areia de 2, foi possível encontrar o consumo de cimento igual a 715,77 kg/m³. A partir do consumo de cimento, é possível saber o consumo dos outros materiais, ao multiplicar C pelo a/c para o consumo de água e por a para o consumo de areia. Assim, obtém-se respectivamente 214 litros de água e 1431,54 kg de areia,

para a fabricação de 1 m³ de argamassa sem adição. Para argamassas com adição, o consumo de adição é obtido multiplicando o consumo de cimento por 0,12 e o consumo de cimento final é C menos a quantidade de adição. Obtém-se então 85,89 kg de adição e 629,88 kg de cimento. A partir desses dados é possível fazer a estimativa de custo das argamassas, como mostra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Estimativa de custo das argamassas.

Material	Preço (R\$)	Consumo (kg/m ³)		
		Sem adição	Nanoquartzo	Sílica ativa
Cimento CP II-E	0,56	715,77	629,88	629,88
Água	0,00318	214	214	214
Areia	0,15	1431,54	1431,54	1431,54
Nanoquartzo	0,90	-	85,89	-
Sílica ativa	1,20	-	-	85,89
Custo total (R\$)		616,24	645,44	671,21

Assim, é possível verificar que embora a adição de nanoquartzo torne o custo da argamassa mais alto, sua utilização é quase 4% mais barato do que argamassas com adição de sílica ativa. Essa porcentagem se faz ainda mais significativa quando o material é aplicado em uma obra, onde há um consumo grande de argamassas e concretos.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos experimentalmente na condução deste trabalho e tendo como base os estudos referenciados na revisão bibliográfica, pode-se concluir que:

- As nanopartículas de quartzo apresentaram reatividade química, reagindo com o hidróxido de cálcio em solução, o que indicou que o nanoquartzo pode apresentar atividade pozolânica quando usado como adição mineral nos materiais cimentícios. Comparado às partículas de sílica ativa, o nanoquartzo apresentou menor taxa de reação.

- A análise do comportamento no estado fresco mostrou que a adição de nanoquartzo contribuiu para o aumento da fluidez das argamassas com a presença de superplastificante, tanto em relação às argamassas de referência quanto em relação às argamassas com adição de sílica ativa, ambas também com a presença de superplastificante.

- Em relação ao desempenho mecânico, a adição de nanoquartzo contribuiu para a resistência à compressão axial dos compósitos cimentícios. Nas pastas, a substituição do cimento pelo nanoquartzo conservou a mesma resistência das pastas de referência, tendo desempenho superior às pastas com adição de sílica ativa. Nas argamassas, a adição de nanoquartzo aumentou a resistência em relação às argamassas referência, tendo desempenho pouco inferior às argamassas com adição de sílica ativa, mas comportamento similar. Por comportamento similar entende-se que a contribuição por meio de ambas as adições foi significativa principalmente em relação aos 90 dias de cura, sugerindo que os compósitos com adições minerais continuam hidratando até as idades mais avançadas.

- A investigação da influência de outros fatores na resistência à compressão dos compósitos sugere que os tipos de cimento utilizados não têm influência na resistência das pastas a partir das idades de cura mais avançadas (90 dias), os teores de adição adotados não influenciaram o desempenho mecânico das pastas em nenhuma idade e que a mudança na ordem de mistura não afetou a resistência das argamassas.

- A análise microestrutural indicou que a adição de nanoquartzo, quando em conjunto com o superplastificante, pareceu ter efeito benéfico na pasta e na zona de transição das argamassas, provocando uma microestrutura mais densa e uniforme, através da diminuição dos poros. As argamassas com sílica ativa, no entanto, pareceram ter maior adesão entre a pasta e o agregado na zona de transição, do que as argamassas com nanoquartzo.

- A presença de aditivo superplastificante, principalmente nas argamassas, se mostrou um fator essencial para a garantia da trabalhabilidade e também para o ganho de

resistência em todas as misturas. O aditivo possibilitou também o melhor desempenho das argamassas com adições, tanto do nanoquartzo quanto da sílica ativa. Na microestrutura, a presença de superplastificante provocou homogeneização da microestrutura e modificações nos produtos de hidratação formados.

- A verificação da viabilidade econômica do uso de nanopartículas de quartzo como adição mineral através de estimativa de custo aponta que embora o uso de nanoquartzo aumente o custo da argamassa convencional, sua adição se torna mais barata do que a adição de sílica ativa.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Buscando ainda analisar o emprego das nanopartículas de quartzo como adições minerais e entender melhor o comportamento mecânico e microestrutural dos compósitos cimentícios, os seguintes temas são sugeridos como trabalhos futuros:

- Analisar a adição de nanoquartzo em concretos de alto desempenho, bem como avaliar também outras propriedades como durabilidade, permeabilidade e resistência à tração, juntamente com sua microestrutura.
- Avaliar o efeito da granulometria do nanoquartzo no desempenho dos compósitos cimentícios, como a separação e utilização apenas das partículas nanométricas.
- Estudar, através do tratamento do nanoquartzo por ultrassom, o efeito da mudança da estrutura, ou amorfização, das nanopartículas no desempenho da adição mineral.

REFERÊNCIAS

- ABCP. **BT-106: Guia básico de utilização do cimento Portland**. São Paulo, Brazil.
- ABNT. NBR 11578: Cimento Portland composto. **ABNT**, 1991a.
- _____. NBR 5733: Cimento Portland de alta resistência inicial. **ABNT**, 1991b.
- _____. NBR 12653: Materiais pozolânicos. 1992.
- _____. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. 1997.
- _____. NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. 2001a.
- _____. NM 26: Agregados - Amostragem. 2001b.
- _____. NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. 2002.
- _____. NM 248: Determinação da composição granulométrica. 2003.
- _____. NBR 15900-1: Água para amassamento do concreto. 2009a.
- _____. NBR 7211: Agregados para concreto - Especificação. 2009b.
- _____. NM 52: Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. 2009c.
- _____. NBR 15895: Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado. 2010.
- _____. NBR 11768: Aditivos para concreto de cimento Portland. 2011.
- _____. NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. 2014.
- _____. NBR 8953: Concreto para fins estruturais - Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência. 2015.
- ACI COMMITTEE 363. **ACI 363R-10: Report on High-Strength Concrete**.
- AGARWAL, S. K. Pozzolanic activity of various siliceous materials. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 9, p. 1735–1739, 2006.
- AÏTCIN, P. C. **High Performance Concrete**. London: E & FN Spon, 1998.
- ALDRIDGE, L. P. Accuracy and precision of phase analysis in portland cement by Bogue, microscopic and X-ray diffraction methods. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. 3, p. 381–398, 1982.

ARTIOLI, G. *et al.* Imaging of nano-seeded nucleation in cement pastes by X-ray diffraction tomography. **International Journal of Materials Research**, v. 105, p. 628–631, 2014.

ASTM. C 125: Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates. 2000.

_____. C109/C109M - 13: Standard Test Method for Compressive strength of hydraulic cement mortars. 2015.

BALONIS, M.; GLASSER, F. P. The density of cement phases. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 9, p. 733–739, 2009.

BAQUERIZO, L. G. *et al.* Hydration states of AFm cement phases. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 143–157, 2015.

BARTOS, P. J. M. **Nanotechnology in construction: A roadmap for development** Proceedins of the NICOM3. **Anais...**2009

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. 5th. ed.

BELLA, C. DI *et al.* Application of microstructurally-designed mortars for studying early-age properties: Microstructure and mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 234–244, 2015.

BENEZET, J. C.; BENHASSAINE, A. Grinding and pozzolanic reactivity of quartz powders. **Powder Technology**, v. 105, n. 1–3, p. 167–171, 1999a.

_____. The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powders. **Powder Technology**, v. 103, p. 26–29, 1999b.

BHUSHAN, B. **Springer Handbook of Nanotechnology**. 3rd. ed. [s.l.] Springer, 2010.

BOGUE, R. H. **The chemistry of Portland cement**. New York: Reinhold, 1955.

BRANDT, A. M. **Cement-based composites: materials, mechanical properties and performance**. 2nd ed. ed. New York: Taylor & Francis, 2009.

BULLARD, J. W. *et al.* Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1208–1223, 2011.

BURGOS-MONTES, O. *et al.* Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions. **Construction and Building Materials**, v. 31, p. 300–309, 2012.

BYE, G. C. **Portland Cement: composition, production and properties**.

BYUNG-WAN, J. *et al.* Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 1351–1355, 2007.

CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**,

v. 55, p. 18–32, 2009.

CHANDRA, S.; BERNTSSON, L. Use of silica fume in concrete. *In: Waste Materials Used in Concrete Manufacturing.*

CHEUNG, J. *et al.* Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1289–1309, 2011.

COURTIAL, M. *et al.* Effect of polycarboxylate and crushed quartz in UHPC: Microstructural investigation. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 699–705, 2013.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts, USA: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

CWIRZEN, A.; PENTTALA, V.; VORNANEN, C. Reactive powder based concretes: Mechanical properties, durability and hybrid use with OPC. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 10, p. 1217–1226, 2008.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 264–277, 2006.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. *In: Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*. [s.l: s.n.]. p. 345–379.

DAMTOFT, J. S. *et al.* Sustainable development and climate change initiatives. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 115–127, 2008.

DOLADO, J. S.; BREUGEL, K. Recent advances in modeling for cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 711–726, 2011.

DUVAL, R.; KADRI, E. H. Influence of silica fume on the workability and the compressive strength of high-performance concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 4, p. 533–547, 1998.

FENG, P.; MIAO, C. W.; BULLARD, J. W. Factors influencing the stability of AFm and AFt in the Ca–Al–S–O–H system at 25°C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 3, p. 1031–1041, 2016.

FERRARIS, C. F.; OBLA, K. H.; HILL, R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 245–255, 2001.

FONSECA, P. C.; JENNINGS, H. M. The effect of drying on early-age morphology of C-S-H as observed in environmental SEM. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 12, p. 1673–1680, 2010.

FREEDMAN, S. High Strength Concrete. *In: Modern Concrete*. [s.l: s.n.]. p. 16–23.

GE, Z.; GAO, Z. **Applications of nanotechnology and nanomaterials in construction** Proceedings of the First International Conference on Construction in Developing Countries. **Anais...**2008

GHAFAARI, E. *et al.* The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport properties of ultra high performance concrete. **Materials and Design**, v. 59, p. 1–9, 2014.

GLEIZE, P. J. P. Nanociência e nanotecnologia dos materiais cimentícios. *In*: ISAIA, G. C. (Ed.). . **Concreto: Ciência e tecnologia**. 1st. ed. São Paulo: IBRACON, 2011.

GÖTZE, J. Chemistry, textures and physical properties of quartz - geological interpretation and technical application. **Mineralogical Magazine**, v. 73, n. 4, p. 645–671, 2009.

GREENBERG, S. A. Thermodynamic functions for the solution of silica in water. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 61, n. 2, p. 196–197, 1957.

GUIMARÃES, A. T. C. Propriedades do concreto fresco. *In*: ISAIA, G. C. (Ed.). . **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. p. 473–494.

HEIKAL, M.; MORSY, M. S.; AIAD, I. Effect of polycarboxylate superplasticizer on hydration characteristics of cement pastes containing silica fume. **Ceramics Silikaty**, 2005.

HELENE, P. Dosagem dos concretos de cimento Portland. *In*: ISAIA, G. C. (Ed.). . **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. p. 439–471.

HIRATA, T. Cement dispersant, JP 842,022 (S59-018338). 1981.

HOMMER, H. Interaction of polycarboxylate ether with silica fume. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 10, p. 1847–1853, 2009.

HU, C. *et al.* Property investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in cementitious composites. **Materials Characterization**, v. 95, p. 129–139, 2014.

ISAIA, G. C. **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo, Brazil: IBRACON, 2005.

JACINTHO, A. E. P. G. A.; GIONGO, J. S. Resistência mecânica do concreto. *In*: ISAIA, G. C. (Ed.). . **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005.

JUSTNES, H.; ELFGREN, L.; RONIN, V. Mechanism for performance of energetically modified cement versus corresponding blended cement. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 2, p. 315–323, 2005.

KADRI, E. H.; DUVAL, R. Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars. **Materials Journal**, v. 99, n. 2, p. 138–142, 2002.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. O cimento Portland. *In*: ISAIA, G. C. (Ed.). . **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. p. 295–322.

LAND, G.; STEPHAN, D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland

cement. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 1011–1017, 2012.

_____. Controlling cement hydration with nanoparticles. **Cement and Concrete Composites**, v. 57, p. 64–67, 2015.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1092–1105, 2005.

LI, H. *et al.* Microstructure of cement mortar with nano-particles. **Composites Part B: Engineering**, v. 35, p. 185–189, 2004.

LINDGREEN, H.; JAKOBSEN, F.; SPRINGER, N. Nano-size quartz accumulation in reservoir chalk, Ekofisk Formation, South Arne Field, North Sea. **Clay Minerals**, v. 45, p. 171–182, 2010.

LIU, J.; LI, Q.; XU, S. Influence of nanoparticles on fluidity and mechanical properties of cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 892–901, 2015.

LIU, W. N. *et al.* Effect of tricalcium aluminate on the properties of tricalcium silicate-tricalcium aluminate mixtures: setting time, mechanical strength and biocompatibility. **International Endodontic Journal**, v. 44, n. 1, p. 41–50, 2011.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K. L.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

MATSCHER, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The AFm phase in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 118–130, 2007.

MAZLOOM, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; BROOKS, J. J. Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 4, p. 347–357, 2004.

MEHTA, P. K.; GJORV, O. E. Properties of Portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. 5, p. 587–595, 1982.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties and materials**. 3rd ed. ed. New York: McGraw-Hill, 2006.

MENDES, B. F. *et al.* **The Influence of morphology and crystalline structure in the kinetics of nanoquartz and amorphous silica** Proceedings of XV SBPMat. **Anais...**2016.

MEREDITH, P. *et al.* Tricalcium aluminate hydration: microstructural observations by in-situ electron microscopy. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 997–1005, 2004.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. 2nd editio ed.

MITCHELL, D. R. G.; HINCZAK, I.; DAY, R. A. Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p. 1571–1584, 1998.

MOLLAH, M. Y. A. *et al.* A review of cement-superplasticizer interactions and their models. **Advances in Cement Research**, v. 12, n. 4, p. 153–161, 2000.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8th editio ed.

MORANVILLE-REGOURD, M. Microstructure of high performance concrete. *In*: MALIER, Y. (Ed.). . **High Performance Concrete: From material to structure**. London: E & FN Spon, 1992. p. 3–13.

MULLER, A. C. A. *et al.* Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from 1H NMR relaxometry. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 116–125, 2015.

NAVARRO-BLASCO, I. *et al.* Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 1–12, 2014.

NETO, C. S. Agregados para concreto. *In*: ISAIA, G. C. (Ed.). . **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. [s.l.] IBRACON, 2005. p. 323–343.

NEVILLE, A. M. **Properties of Concrete**. 5th ed. ed. Harlow: Pearson, 2011.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Concrete Technology**. 2nd editio ed.

NILI, M.; EHSANI, A. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. **Materials & Design**, v. 75, p. 174–183, 2015.

ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland Cement. *In*: HEWLETT, P. C. (Ed.). . **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4th. ed. [s.l.] Elsevier, 2004.

PLANK, J. *et al.* Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concretes: the importance of PCE compatibility with silica. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 7, n. 1, p. 5–12, 2009.

____. Chemical admixtures — Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 81–99, 2015.

POURCHET, S. *et al.* Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 989–996, 2009.

QING, Y. *et al.* Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 3, p. 539–545, 2007.

QOMI, M. J. *et al.* Combinatorial molecular optimization of cement hydrates. **Nature Communications**, v. 5, p. 1–10, 2014.

QUARCIONI, V. A. *et al.* Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 8,

n. 1, p. 1–7, 2015.

QUERCIA, G.; BROUWERS, H. J. H. Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures. **8th fib PhD Symposium in Kgs, Lyngby, Denmark**, 2010.

RAHMANI, H.; RAMZANIANPOUR, A. A. Effect of Silica Fume and Natural Pozzolanas on Sulfuric Acid Resistance of Dense Concretes. **Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing)**, v. 9, n. 3, p. 303–319, 2008.

RAKI, L. *et al.* Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. **Materials**, v. 3, n. 2, p. 918–942, 2010.

RAMEZANIANPOUR, A. A. **Cement Replacement Materials**. Berlin: Springer, 2014.

RAO, G. A. Role of water-binder ratio on the strength development in mortars incorporated with silica fume. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 3, p. 443–447, 2001.

_____. Investigations on the performance of silica fume incorporated cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 11, p. 1765–1770, 2003.

RAOUF, E. S. *et al.* Investigation on concrete properties for nanosilica concrete by using different plasticizers. **Civil and Environmental Research**, v. 6, n. 9, p. 36–48, 2014.

RASHAD, A. M.; ZEEDAN, S. R. A preliminary study of blended pastes of cement and quartz powder under the effect of elevated temperature. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 672–681, 2012.

REIMER, L. **Scanning Electron Microscopy: physics of image formation and microanalysis**. 2nd editio ed. [s.l.] Springer, 1998.

RICHARD, P.; CHEYREZY, M. Composition of reactive powder concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, p. 1501–1511, 1995.

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

_____. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 137–158, 2008.

ROUDNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 583–592, 2006.

ROUSSEL, N. **Understanding the rheology of concrete**. 1st editio ed. [s.l.] Woodhead Publishing, 2012.

RUSSEL, H. G. ACI Defines High-Performance Concrete. **American Concrete Institute, ACI**, v. 21, n. 2, 1999.

SAID, A. M. *et al.* Properties of concrete incorporating nano-silica. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 838–844, 2012.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete - A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 11, p. 2060–2071, 2010.

SANTOS, M. F. M. *et al.* Opacity measurements on quartz and its influence on silica. **International Journal of Mineral Processing**, v. 124, p. 141–144, 2013.

SCHENKEL, E. A. **Produção e caracterização de nanopartículas de quartzo obtidas por moagem e separação granulométrica de solução aquosa.**

SCHMIDT, M.; FEHLING, E. Ultra-high-performance concrete: Research, development and application in Europe. **Seventh International Symposium on the Utilization of High Strength/High-Performance Concrete**, p. 51–78, 2005.

SCHNEIDER, M. *et al.* Sustainable cement production-present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 642–650, 2011.

SCHRÖFL, C.; GRUBER, M.; PLANK, J. Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC). **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 11, p. 1401–1408, 2012.

SCRIVENER, K. L.; CRUMBIE, A. K.; LAUGESEN, P. The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete. **Interface Science**, v. 12, n. 4, p. 411–421, 2004.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 651–665, 2011.

SENF, L. *et al.* Influence of added nanosilica and/or silica fume on fresh and hardened properties of mortars and cement pastes. **Advances in Applied Ceramics**, v. 108, n. 7, p. 418–428, 2009.

____. Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 1432–1437, 2010.

SIDDIQUE, R. Utilization of silica fume in concrete: review of durability properties. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, p. 923–932, 2011.

SINGH, N. B.; SARVAHI, R.; SINGH, N. P. Effect of superplasticizers on the hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 22, p. 725–735, 1992.

SOARES, M. C. P. *et al.* **Porous material sintered from quartz nanoparticles** Anais do 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...**2016

SOBOLEV, K. *et al.* **Nanomaterials and Nanotechnology for High-Performance Cement Composites** Proceedings of ACI Session on “Nanotechnology of Concrete: Recent Development and Future Perspective”. **Anais...**2006

SOBOLEV, K.; GUTIÉRREZ, M. F. How nanotechnology can change the concrete world: Part one. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 84, n. 10, p. 14–18, 2005.

STARK, J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 666–678, 2011.

STARK, J.; WICHT, B. **Der Baustoff als Werkstoff – Zement und Kalk**. [s.l.] Birkhäuser, 2000.

SUZUKI, C. K. *et al.* Strategic high quality quartz supply for fusion into silica glass. *In: Processing, Properties and Applications of Glass and Optical Materials: Ceramic Transaction*. [s.l: s.n.]. p. 69–74.

TAYLOR, H. F. W. Modification of the Bogue calculation. **Advances in Cement Research**, v. 2, n. 6, p. 73–77, 1989.

____. **Cement chemistry**. 2nd ed. ed. London: Thomas Telford, 1997.

TECNOSIL. **Ficha de segurança de produto químico**. Disponível em: <<http://www.tecnosilbr.com.br/wp-content/themes/tecnosilbr/download-fispq/FISPQ-PT-BR-DOWNCORNING-silica-ativa.pdf>>. Acesso em: 3 abr. 2017.

THOMAS, J. J. *et al.* Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1257–1278, 2011.

THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. **The science of concrete**.

THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M.; CHEN, J. J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 11, p. 4327–4334, 2009.

TOUTANJI, H.; TAHAR, E. The influence of silica fume on the compressive strength of cement paste and mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, p. 1591–1602, 1995.

VALENTINI, L. *et al.* Kinetic model of calcium silicate hydrate nucleation and growth in the presence of PCE superplasticizers. **Crystal Growth & Design**, 2016.

VLIET, K. J. V. *et al.* Set in stone? A perspective on the concrete sustainability challenge. **MRS Bulletin**, v. 37, n. 4, p. 395–402, 2012.

WBCSD, W. B. C. FOR S. D.; IEA, I. E. A. **Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050**.

WORRELL, E. *et al.* Carbon dioxide emissions from the global cement industry. **Carbon**, v. 26, p. 303–329, 2001.

WU, H. *et al.* Research on synthesis and action mechanism of polycarboxylate superplasticizer. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 2, n. 3, p. 322–325, 2007.

YAJUN, J.; CAHYADI, J. H. Effects of densified silica fume on microstructure and

compressive strength of blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 10, p. 1543–1548, 2003.

_____. Simulation of silica fume blended cement hydration. **Materials and Structures**, v. 37, n. July, p. 397–404, 2004.

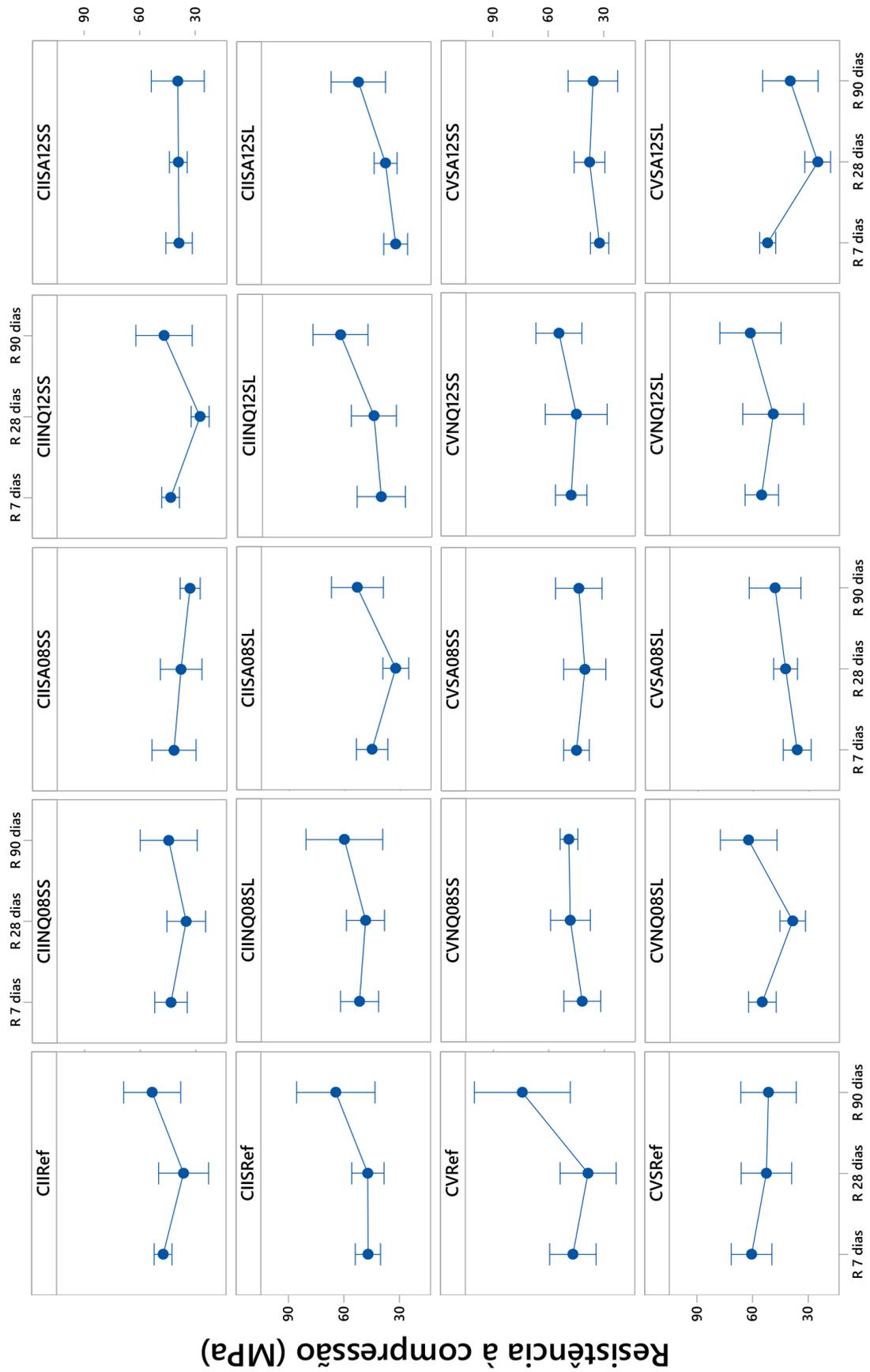
YOSHIOKA, K. *et al.* Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 10, p. 2667–2671, 2005.

ZANNI, H. *et al.* Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RPC) using ^{29}Si NMR. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 1, p. 93–100, 1996.

ZHANG, Y. *et al.* Effect of superplasticisers on the hydration process, products and microstructure of tricalcium aluminate paste in the presence of gypsum. **Advances in Cement Research**, v. 28, n. 5, p. 298–309, 2016.

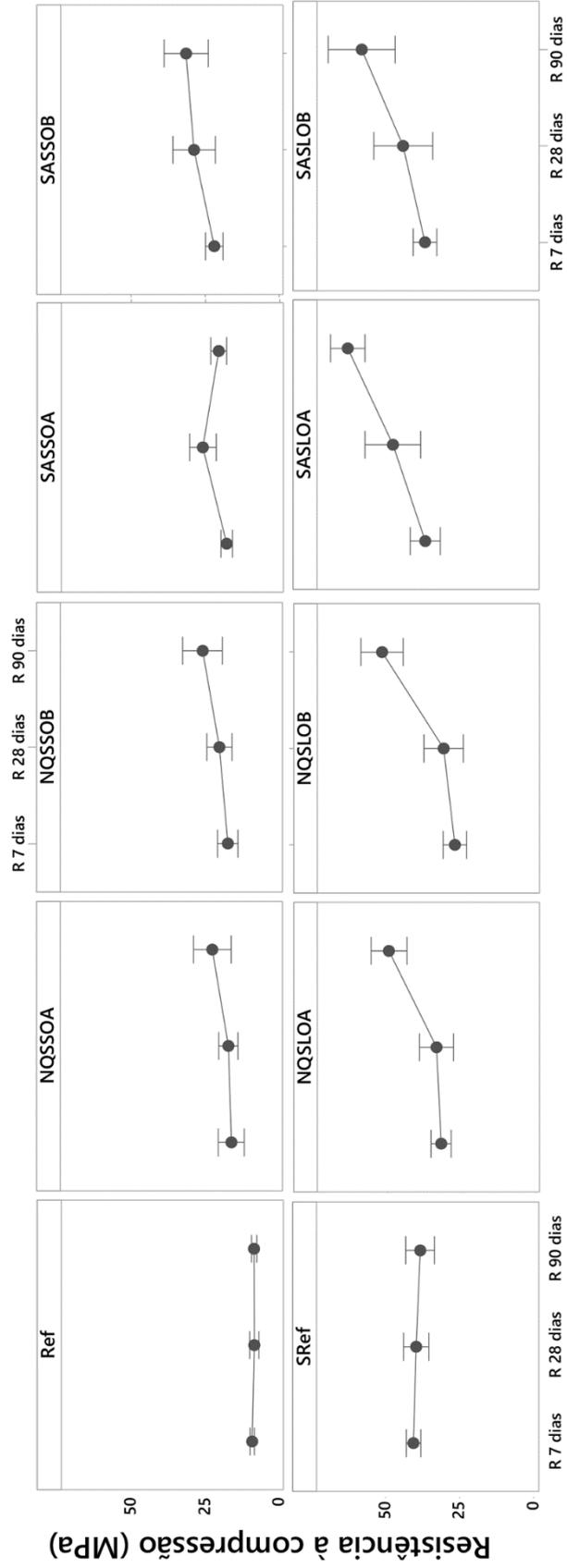
ZHU, W.; BARTOS, P. J. M.; PORRO, A. Application of nanotechnology in construction. **Materials and Structures**, v. 37, p. 649–658, 2004.

ANEXO A – RESISTÊNCIAS DAS PASTAS DE CIMENTO

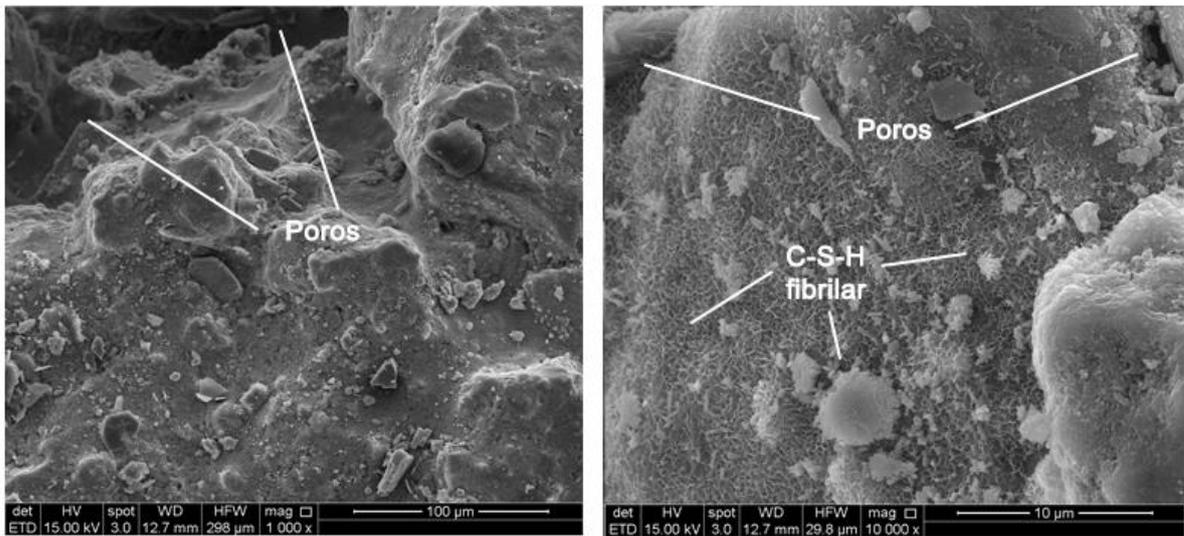


Resistência à compressão (MPa)

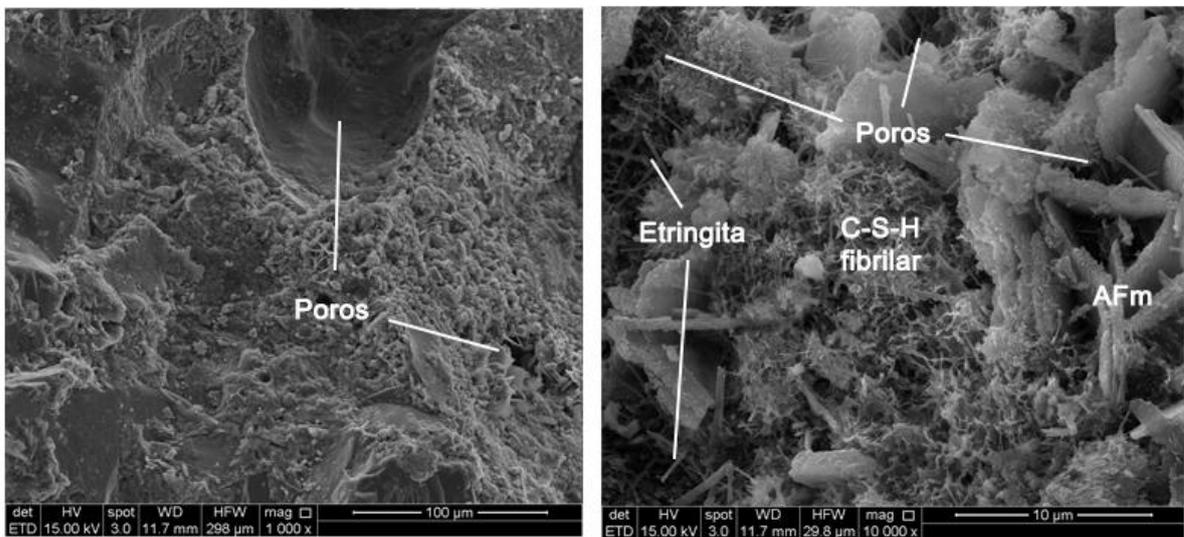
ANEXO B – RESISTÊNCIAS DAS ARGAMASSAS



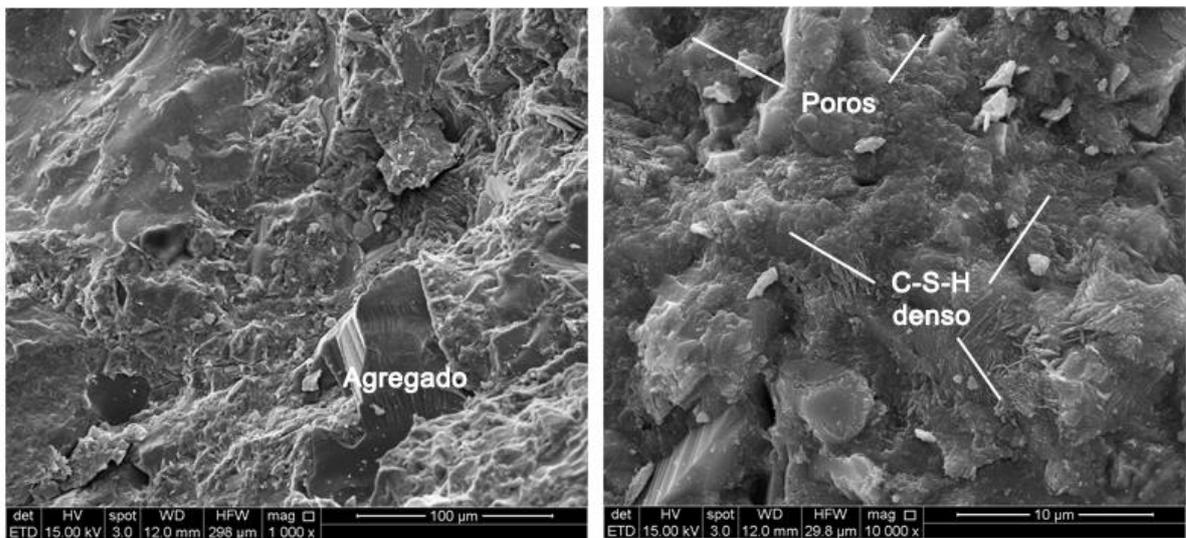
ANEXO C – MEV DE OUTRAS REGIÕES DE ARGAMASSAS



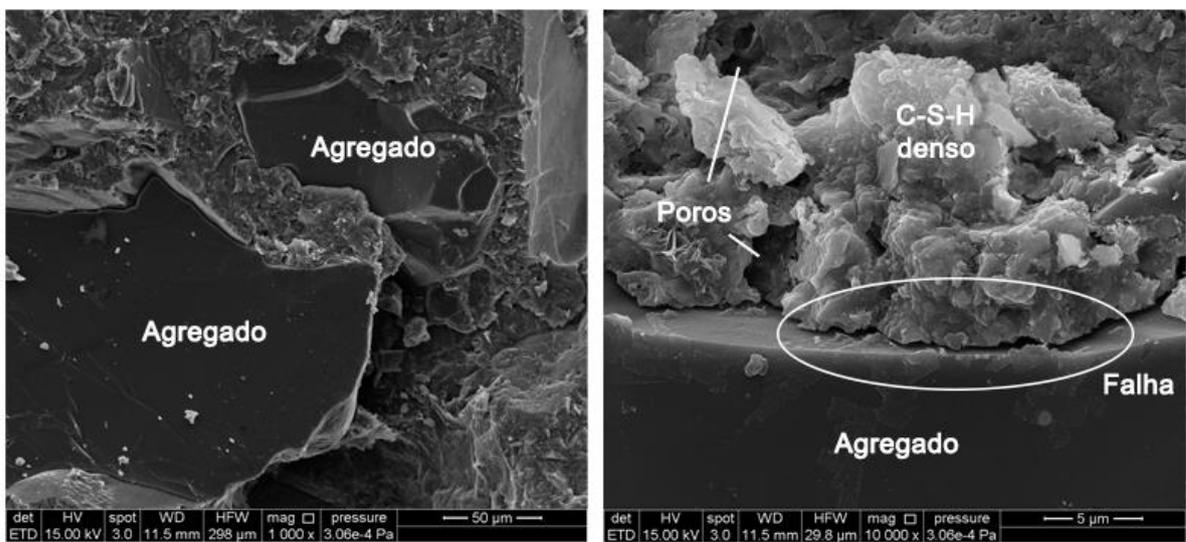
Imagens de MEV da microestrutura da argamassa Ref aos 28 dias em diferentes magnificações



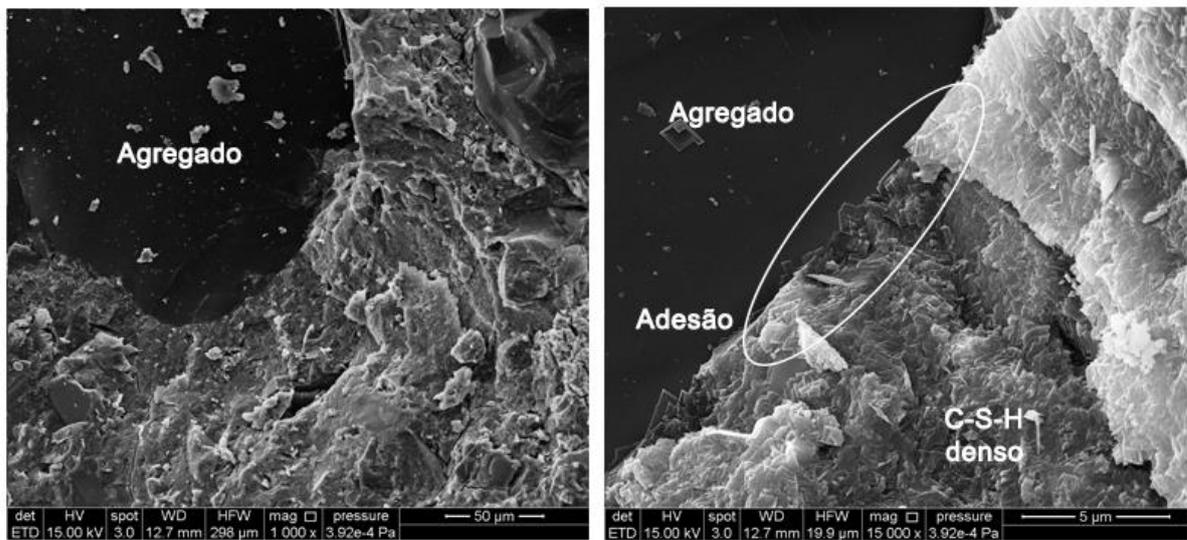
Imagens de MEV da microestrutura da argamassa NQSSOA aos 28 dias em diferentes magnificações.



Imagens de MEV da microestrutura da argamassa NQSLOA aos 28 dias em diferentes magnificações.



Imagens de MEV da microestrutura da argamassa NQSLOA aos 90 dias em diferentes magnificações.



Imagens de MEV da microestrutura da argamassa SASLOA aos 90 dias em diferentes magnificações.