

INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO

DIOGO AUGUSTO DA SILVA DE ASSIS

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DO EFEITO POZOLÂNICO DE NANOPARTÍCULAS DE
HIDROSSOL DE SÍLICA (HS) DE DIFERENTES DISTRIBUIÇÕES
GRANULOMÉTRICAS DISPERSAS EM PASTAS DE CIMENTO**

Curitiba

2020

DIOGO AUGUSTO DA SILVA DE ASSIS

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DO EFEITO POZOLÂNICO DE NANOPARTÍCULAS DE
HIDROSSOL DE SÍLICA (HS) DE DIFERENTES DISTRIBUIÇÕES
GRANULOMÉTRICAS DISPERSAS EM PASTAS DE CIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Área de Concentração em Tecnologia de Materiais, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, em parceria com o Instituto de Engenharia do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Tecnologia.

Orientador: Prof. Dra. Mariana d'Orey Gaivão
Portella Bragança

Curitiba

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

A848a Assis, Diogo Augusto da Silva de

Avaliação comparativa do efeito pozolânico de nanopartículas de hidrossol de sílica (hs) de diferentes distribuições granulométricas dispersas em pastas de cimento [recurso eletrônico]/ Diogo Augusto da Silva de Assis, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Área de Concentração em Tecnologia de Materiais, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, em parceria com o Instituto de Engenharia do Paraná.

Orientador: Prof. Dra. Mariana d'Orey Gaivão Portella Bragança

1. Cimento - aditivos. 2. Concreto de alta resistência. I. Bragança, Mariana d'Orey Gaivão Portella. II. Título.

CDD 666.94

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

DIOGO AUGUSTO DA SILVA DE ASSIS

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DO EFEITO POZOLÂNICO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROSSOL DE SÍLICA (HS) DE DIFERENTES DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS DISPERSAS EM PASTAS DE CIMENTO

Trabalho de conclusão de curso aprovado como requisito para obtenção do grau de Mestre, no Mestrado Profissional do Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, realização do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) em parceria com o Instituto de Engenharia do Paraná (IEP), pela seguinte banca examinadora:



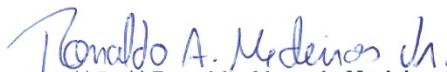
ORIENTADOR(A): Prof.^(a) Dr.^(a) Mariana D'Orey Gaivão Portella Bragança
Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC)



Prof.^(a) Dr.^(a) Joseane Valente Gulmine
Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC)



Prof.^(a) Dr.^(a) Luiz Alkimin de Lacerda
Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC)



Prof.^(a) Dr.^(a) Ronaldo Alves de Medeiros Junior
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Curitiba, 19 de fevereiro de 2020.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Carlos e Helena

“Il piacere più nobile è la gioia della comprensione”

O prazer mais nobre é o jubilo da compreensão

Leonardo da Vinci

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Mariana d'Orey Gaivão Portella Bragança, pela orientação, dedicação e pelos ensinamentos ao longo de todo período deste trabalho.

Aos meus pais, Carlos Roberto de Assis e Helena Cristina da Silva de Assis, pela educação, valores ensinados e dedicação para com o meu crescimento profissional por todos esses anos.

À minha namorada Mayara, pelo exemplo como pessoa, pelo incentivo para a conclusão deste trabalho e pelo companheirismo por toda essa trajetória.

Ao meu irmão Bruno Assis, pelo exemplo de dedicação e profissionalismo.

À Next Chemical, pelo apoio para conclusão deste trabalho e pelo incentivo na busca constante de maior desenvolvimento e crescimento profissional.

Ao LAME, em especial ao Jeferson e a Ana, por me auxiliarem nos ensaios laboratoriais, os quais, foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, em conjunto com o Instituto de Engenharia do Paraná, pela oportunidade de realização do mestrado profissional.

Enfim, à aqueles que acreditaram em meu potencial e apoiaram esta etapa de minha vida, meu muito obrigado!

RESUMO

A adição de nanomateriais ao concreto permite modificações, melhorando as suas propriedades como resistência mecânica e durabilidade. Dentro desses possíveis materiais em nanoescala, está o hidrosol de sílica (HS). Existem muitos estudos destacando a influência da área superficial das partículas de HS na reação pozolânica com cimento, porém pouco foi estudado sobre a influência da porcentagem e tamanho das partículas na reação. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a influência da distribuição granulométrica de nanopartículas de sílica (NS) na reação pozolânica em pastas de cimento, a partir da comparação de quatro suspensões coloidais. O teor de adição dessas partículas, com tamanhos diferentes, foi definido como 3,00% (HS A), 0,89% (HS B), 0,77% (HS C) e 0,32% (HS D), equalizando a área superficial fornecida por todas elas, de modo que as únicas variáveis analisadas fossem a distribuição percentual e o tamanho de partícula. O efeito pozolânico foi avaliado pelo método direto denominado teste de Chapelle modificado e por métodos indiretos como difratometria de raio X (DRX) e testes de resistência mecânica a compressão. Com base nos resultados obtidos, foi possível identificar que, para a mesma área resultante da adição de HS, a amostra que apresentou melhor desempenho foi a CP HS A, a qual, apresentou o maior tamanho de partícula e maior volume de adição. Entretanto, ao analisar o desempenho relativo, em relação à concentração de HS adicionada à pasta, a amostra CP HS D obteve a maior resistência mecânica e o maior índice pozolânico. Isso possivelmente indica que a concentração e o tamanho das partículas, não apenas a área superficial, influenciaram no desempenho dos HS na reação pozolânica com o Ca(OH)_2 , proveniente da hidratação do cimento.

Palavras Chave: Nano adição, Hidrosol de Sílica, Pasta de Cimento, Efeito Pozolânico.

ABSTRACT

The addition of nanomaterials to concrete allows modifications, improving its properties such as mechanical strength and durability. Within the possible materials at the nanoscale is the silica hydrosol (SH). There are many studies that demonstrate the impact of the surface area of HS particles in the pozzolanic reaction with cement, however so little has been studied about the influence of volume of addition and particle size in the reaction. In this context, the objective of this work was to investigate the influence of the granulometric distribution of silica nanoparticles (SN) in the pozzolanic reaction in cement pastes, from the comparison of four colloidal suspensions. The content of addition of these particles, with different sizes, was defined as 3.00% (HS A), 0.89% (HS B), 0.77% (HS C) and 0.32% (HS D), equalizing the surface area provided by all of them, so the only analyzed variables were the content and the sizes of the particles. The pozzolanic effect was evaluated by the direct method specified by the modified Chapelle test and by indirect methods such as X-ray diffractometry (XRD) and mechanical resistance to compression tests. Based on the results obtained, for the same superficial area provided by the SH, the sample that showed the best performance was the CP HS A, which presented the largest particle size and the largest volume of addition. Meanwhile, analyzing the relative performance, in relation to the concentration of HS added to the paste, the sample CP HS D obtained a major mechanical resistance and a higher pozzolanic index. It possibly indicates that the concentration and particle size, not just the surface area, influenced the performance of HS in the pozzolanic reaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, from cement hydration.

Keywords: Nanoaddition, Silica Hydrosol, Cement Paste, Pozzolanic Effect.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Estrutura tetrédrica da sílica.....	17
FIGURA 2 – Efeito de polimerização da sílica.....	20
FIGURA 3 – Diferentes formas de sílica amorfa a partir do método sol gel.....	21
FIGURA 4 – Diferença entre partículas de sílica coloidais e em estado gel.....	23
FIGURA 5 – Esquema da Teoria DVLO.....	24
FIGURA 6 – Repulsão eletrostática entre partículas coloidais.....	25
FIGURA 7 – Efeito do pH e presença de eletrólitos na estabilidade da SC.....	25
FIGURA 8 – Esquema do processo de produção de SC.....	26
FIGURA 9 – Grupos funcionais presentes na superfície da sílica gel.....	27
FIGURA 10 – Tamanho e área superficial de adições para materiais cimentícios	28
FIGURA 11 – Compostos de hidratação do cimento.....	30
FIGURA 12 – Efeito de nucleação da NS.....	32
FIGURA 13 – Efeito filler das partículas de MS.....	33
FIGURA 14 – Método proposto para desenvolvimento da pesquisa.....	47
FIGURA 15 – Difratorômetro de Raio X.....	49
FIGURA 16 – FTIR Vertex 70v, Bruker.....	50
FIGURA 17 – Equipamento de banho de aquecimento HBR 4-Digital, IKA.....	51
FIGURA 18 – Croqui do molde utilizado para ensaio de mini abatimento.....	54
FIGURA 19 – Método para mistura e moldagem das pastas de cimento.....	55
FIGURA 20 – Método de estocagem das pastas de cimento in situ.....	56
FIGURA 21 – Difratoograma das amostras de HS.....	58
FIGURA 22 – Espectros de FTIR para as amostras de HS.....	59
FIGURA 23 – Resultados médios de resistência mecânica à compressão axial.....	63
FIGURA 24 – Resistência à compressão para 1,3,7, 28 e 91 dias de ruptura.....	65
FIGURA 25 – Difratoogramas das amostras analisadas.....	67
FIGURA 26 – Comparativo entre os difratogramas das amostras.....	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Artigos utilizando NSP em matrizes cimentícias	39
TABELA 2 – Artigos utilizando HS em matrizes cimentícias.....	46
TABELA 3 – Características das HS selecionadas.....	49
TABELA 4 – Dosagem das HS utilizadas para o ensaio de Chapelle Modificado	52
TABELA 5 – Traço para dosagem das pastas de cimento	53
TABELA 6 – Halo amorfo na posição $2\theta=21,80-22^\circ$ para as amostras de HS	58
TABELA 7 – Resultados do Método de Chapelle Modificado para as HS	60
TABELA 8 – Resultados do teste de mini-slump para cada amostra de HS.....	61
TABELA 9 – Resultados de resistência mecânica à compressão axial.....	63
TABELA 10 – Áreas dos picos respectivos de portlandita.....	71

LISTA DE SIGLAS

a/c	–	Relação água/cimento
ARI	–	Alta resistência inicial
ATR	–	Reflexão total atenuada
CP	–	Cimento Portland
C-S-H	–	Silicato de Cálcio Hidratado
DRX	–	Difração de Raio X
FTIR	–	Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier
HS	–	Hidrosol de Sílica
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIP	–	Porosimetria por intrusão de mercúrio
MS	–	Microsílica
NS	–	Nanopartícula de sílica
NSP	–	Nanopartícula de sílica em pó
PC	–	Pasta de cimento
RS	–	Resistente a sulfatos
SC	–	Sílica Coloidal
TGA	–	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	CONTEXTO	10
1.2	OBJETIVOS	12
	1.2.1 Objetivo Geral	12
	1.2.2 Objetivos Específicos	12
1.3	JUSTIFICATIVA	13
1.4	PUBLICAÇÕES RESULTANTES	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	NANOMATERIAIS.....	15
2.2	SÍLICA E ESTRUTURA.....	16
	2.2.1 Síntese de sílica amorfa	17
	2.2.1.1 Sílica amorfa natural.....	17
	2.2.1.2 Sílica Pirogênica.....	18
	2.2.1.3 Sílica Ativa.....	18
	2.2.1.4 Síntese por processo Sol-Gel.....	19
	2.2.1.4.1 Sílica Precipitada.....	22
	2.2.1.4.2 Sílica Coloidal.....	22
2.3	SÍLICA COMO ADIÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL.....	27
	2.3.1 NS como adição na construção civil	29
	2.3.1.1 NSP como adição em compostos cimentícios.....	33
	2.3.1.2 HS como adição em compostos cimentícios.....	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	MATERIAIS	48
	3.1.1 Aglomerante	48
	3.1.2 Água	48
	3.1.2 Adição	48
3.2	MÉTODOS	49
	3.2.1 Caracterização das amostras de HS por DRX e FTIR	49

3.2.2	Avaliação direta da atividade pozolânica das adições pelo teste de Chapelle modificado.....	50
3.2.3	Dosagem e mistura dos componentes das pastas de cimento para testes de fluidez, resistência a compressão e DRX	52
3.2.4	Avaliação da fluidez das pastas de cimento pelo teste de mini-abatimento.....	53
3.2.5	Avaliação da influência da HS na resistência à compressão de pastas de cimento por ruptura mecânica.....	54
3.2.6	Avaliação do consumo de Ca(OH)_2 pelo ensaio de DRX.....	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ADIÇÃO POR FTIR E DRX....	57
4.1.1	Caracterização das amostras de HS por DRX	57
4.1.2	Caracterização das amostras de HS por FTIR.....	59
4.2	AVALIAÇÃO DIRETA DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DAS ADIÇÕES PELO TESTE DE CHAPELLE MODIFICADO	60
4.3	AVALIAÇÃO DA FLUIDEZ DAS PASTAS DE CIMENTO PELO TESTE DE MINI ABATIMENTO	61
4.4	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA HS NA RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DAS PASTAS DE CIMENTO POR RUPTURA MECÂNICA	62
4.5	AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE Ca(OH)_2 PELO ENSAIO DE DRX.....	66
4.6	INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS.....	72
5	CONCLUSÕES.....	74
6	TRABALHOS FUTUROS.....	75
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, primeiramente será apresentado o contexto no qual a pesquisa foi desenvolvida. Em seguida serão descritos os objetivos e a justificativa da pesquisa. Por fim, serão apresentadas as publicações resultantes deste trabalho.

1.1 CONTEXTO

Desde a metade do século XX, principalmente devido ao crescimento demográfico e demandas por infraestruturas mais resistentes, duráveis e ambientalmente sustentáveis foi observada uma crescente preocupação com a otimização de compostos cimentícios, em especial, o concreto, de modo a torná-lo um material com maior e melhor aplicabilidade. Com a utilização de micropartículas de metacaulim e sílica ativa, com granulometria potencial para diminuição de porosidade e propriedades capazes de atuar em conjunto com os produtos de hidratação do cimento, houve aumentos na resistência à compressão e na durabilidade do concreto. (HENCHE, 2013).

A partir do início dos anos 2000, os interesses das comunidades científicas e industriais de construção civil esteve voltado para o estudo e possível aplicação da nanotecnologia no setor. A adição de nanomateriais à mistura de cimento permite modificações estruturais do concreto, melhorando suas propriedades, como resistência mecânica e durabilidade (GARCIA et al., 2017) (SEFFF et al., 2009). Dentro desses possíveis materiais em nanoescala, há nanopartículas de sílica em pó (NSP) e a sílica coloidal (SC), que pode estar em solução aquosa, chamada hidrosol de sílica (HS) (HOU et al., 2015).

Nos últimos anos, muita atenção tem sido focada nas aplicações de HS em compósitos cimentícios para melhoria de propriedades. Como HS é uma suspensão aquosa, é mais facilmente dispersa durante a dosagem do concreto, e seu potencial de adição é aumentado (KONG et al., 2015). A adição de HS devido à sua área de superfície ($50-900 \text{ m}^2 / \text{g}$), grau de cristalinidade e pureza é altamente reativa. Assim, esse material tem o potencial de se ligar à portlandita ou hidróxido de cálcio remanescente, formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicional, processo denominado de reação pozolânica, e conseqüentemente, promovendo ganho de força

mecânica, diminuição da porosidade e maior durabilidade (ABREU et al., 2017). Além disso, devido à sua área e reatividade superficial, atua como sítio de nucleação de produtos de hidratação de cimento, promovendo aceleração no processo de dissolução e hidratação e, conseqüentemente, ganho de resistência mecânica (FLORES et al., 2017) (OLTULU e SAHIN., 2013).

De acordo com Kunther, Ferreiro e Skibsted et al. 2017, outra consequência da adição do HS no meio cimentício é a diminuição da razão Ca / Si. Isso ocorre porque a adição de HS na pasta de cimento aumenta o valor de Si no meio, diminuindo a diferença entre a quantidade de Ca e Si. Isso resulta no alongamento e densificação das cadeias de silicato que formam o gel C-S-H. Os autores concluíram que as resistências à compressão das pastas C-S-H aumentam com a diminuição da razão Ca / Si.

A adição, devido ao seu pequeno tamanho, ainda atua como carga, ou seja, ocupa os espaços físicos vazios do compósito cimentício, reduzindo a porosidade e densificando a mistura. A inclusão de HS também permite a modificação do compósito cimentício tanto no estado fresco quanto no endurecido, mesmo quando comparado com outras adições minerais (QING et al., 2007). Isso ocorre porque este material tem a capacidade de diminuir o tempo de endurecimento e acelerar a hidratação de compósitos cimentícios em comparação à adição de microsíllica.

Apesar dos efeitos positivos resultantes da adição das NS nos compósitos cimentícios serem conhecidos e bastante estudados, na prática, seu uso não apresenta sempre os mesmos resultados de ganho de resistência mecânica ou durabilidade. Enquanto alguns estudos indicam ganhos de resistência mecânica em concreto de até 70%, outros resultaram em aumentos pouco significativos ou até mesmo prejudiciais (JI, 2005) (TSAMPALI et al., 2019). Isso é explicado pois há inúmeras variáveis que podem estar relacionadas ao desempenho das NS, como por exemplo, tamanho e área superficial das partículas, relação água / cimento (a/c) estabelecida na dosagem, teor de adição, estrutura cristalina das adições utilizadas, entre outras (ALHAWAT; ASHOUR; EL-KHOJA, 2019).

Nesse contexto, a grande maioria das pesquisas, focou a avaliação do desempenho das NSP e HS em relação a área superficial das partículas (GAITERO; CAMPILLO; GUERRERO, 2008; HOU et al., 2015; ALHAWAT; ASHOUR; EL-KHOJA,

2019; SHARMA; ALI; SINGH, 2019; ZHANG et., 2019). Segundo esses estudos as partículas de menor dimensão, por serem mais reativas, aceleram e aumentam a atividade pozolânica, enquanto as de maior diâmetro, desaceleram a reação devido à menor área superficial para ocorrê-la. Em seu estudo, Hou et al. (2015) identificou que partículas menores promovem o aumento da constante da reação pozolânica e relacionou isso à maior área específica superficial da HS.

Entretanto, um estudo recente de Durgun e Atahan (2018) mostrou que o tamanho e a porcentagem de adição de HS, não somente a área superficial, podem estar também diretamente relacionados com a eficiência da reação, consequentemente influenciando nas propriedades das misturas cimentícias. Portanto, no presente trabalho tem-se como premissa avaliar a influência do tamanho e teor de adição da HS na reação pozolânica com pasta de cimento.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho consistiu em verificar a influência de quatro diferentes distribuições granulométricas do HS na reação pozolânica em pastas de cimento, quanto ao tamanho de partícula e teor de adição, de modo a aperfeiçoar o conhecimento e incentivar a aplicação dessa tecnologia no setor de construção civil brasileiro.

1.2.2 Objetivos Específicos

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Selecionar as adições de HS a serem utilizadas com base em seu tamanho de partícula, área superficial e teor de sólidos.
- Caracterizar as adições selecionadas com diferentes distribuições granulométricas de HS pelas técnicas de: difratometria de raio X (DRX), e espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier

(FTIR) para correlacionar os resultados com a pozolanicidade deles, avaliada a partir do teste de Chapelle modificado.

- Dosar e analisar pastas de cimento Portland contendo HS de 4 distribuições granulométricas diferenciadas, para avaliar a influência da HS nas propriedades mecânicas da pasta de cimento, quanto a resistência à compressão e outras propriedades físicas e químicas, avaliadas por DRX.
- Analisar os dados obtidos no teste de Chapelle modificado e DRX em paralelo com os resultados do ensaio mecânico de modo a verificar a relação entre a atividade pozolânica e a resistência à compressão da pasta de cimento referência com ou sem adições.

1.3 JUSTIFICATIVA

A demanda por compostos cimentícios mais resistentes e duráveis, capazes de suportar edificações maiores e mais pesadas, cria uma situação problema. As adições de HS promovem aumento de resistência e durabilidade do concreto, porém ainda há a necessidade de mais pesquisas sobre sua influência, em compósitos cimentícios. Além disso, há também dúvidas se essa tecnologia de HS seria a melhor resposta a essa demanda (MADANI; BAGHERI; PARHIZKAR, 2012).

O desenvolvimento deste trabalho terá uma contribuição ao estudo de nano adições de sílica em compósitos cimentícios. Existem muitos estudos destacando a influência da área superficial das partículas de dióxido de silício na reação pozolânica com o cimento, entretanto pouco foi estudado sobre a influência da porcentagem e do tamanho de partícula na reação (DURGUN e ATAHAN, 2018; ALHAWAT; ASHOUR; EL-KHOJA, 2019; ZHANG et., 2019).

Os resultados desta pesquisa permitirão um conhecimento sobre a escolha da melhor distribuição granulométrica da HS a ser utilizada para aumentar a resistência e a durabilidade de concretos e argamassas cimentícias. Este estudo beneficiará o desenvolvimento tecnológico de HS mais eficientes para as condições estudadas.

1.4 PUBLICAÇÕES RESULTANTES

O desenvolvimento do presente trabalho resultou na elaboração de trabalhos técnico-científicos, os quais:

- ASSIS, D. A. S.; BRAGANÇA, M. O. G. P. Pozzolanic effect investigation of silica hydrosol (SH) nanoparticles with different granulometric distributions dispersed in cement paste. Artigo submetido à Revista Matéria. Novembro de 2019.
- ASSIS, D. A. S.; BRAGANÇA, M. O. G. P. Artigo em elaboração, para ser submetido à Construction and Building Materials.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A presente seção inicia com a abordagem sobre nanomateriais e nanoestruturas, sendo um exemplo destas, as HS. Em seguida, os conceitos a respeito de síntese e aspectos estruturais e químicos da sílica amorfa são apresentados. Por fim, a aplicação da nanosílica amorfa (em sua forma nanoparticulada em pó e em suspensão aquosa) sobre os compostos cimentícios é dissertada e fundamentada com base na literatura.

2.1 NANOMATERIAIS

Os nanomateriais estão classificados como materiais de estrutura, fase e partículas que apresentam no mínimo uma de suas dimensões na escala nanométrica (1-100 nm) e que, nesta condição, apresentam uma característica diferenciada ou intensificada em relação à escala tradicional. Isso pois o tamanho reduzido equivale a maior área superficial das estruturas e, portanto, maior reatividade ou potencial para determinada aplicação. A estrutura de um nanomaterial pode ser desde uma esfera, um nanofio, nanotubo ou lamelar (LOOS, 2014).

Na escala nanométrica, os materiais apresentam mais intensificadas ou novas propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico, por exemplo, a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química e a condutividade elétrica (CADIOLI e SALLA, 2006).

Segundo Ferreira e Rangel (2009), com o aumento da razão entre a área e o volume dos nanomateriais, os efeitos superficiais tornam-se mais intensos, conferindo, a essas estruturas, características diferenciadas de sua organização em macroescala. A mudança de propriedades fundamentais com a variação do tamanho da matéria de macro para nano é denominada “efeito do tamanho”. A elevada área superficial das nanoestruturas e partículas afetam a sua reatividade e solubilidade com o meio, alterando as suas propriedades morfológicas, estruturais, térmicas, eletromagnéticas e mecânicas (HORNYAK et al., 2008).

Devido à alta reatividade dessas estruturas e dependendo do método de síntese utilizado, pode ocorrer a aglomeração aleatória de nanomateriais, gerando emaranhados, “clusters”. Esse fenômeno é um problema pois as partículas deixam de ser nanométricas e tornam-se micrométricas, apresentando propriedades

indesejadas, como perda de reatividade (GONSALVES; RANGARAJAN; WANG, 2000)

Dentre os vários materiais que podem ser enquadrados como nanomateriais, tem-se as NS. Essas são de interesse da comunidade científica devido as suas propriedades, como resistência mecânica, estabilidade térmica e química, elevada área superficial e a sua capacidade de reagir com diferentes moléculas capazes de modificar quimicamente sua superfície, como por exemplo, os agentes silanizantes (HOU et al., 2015).

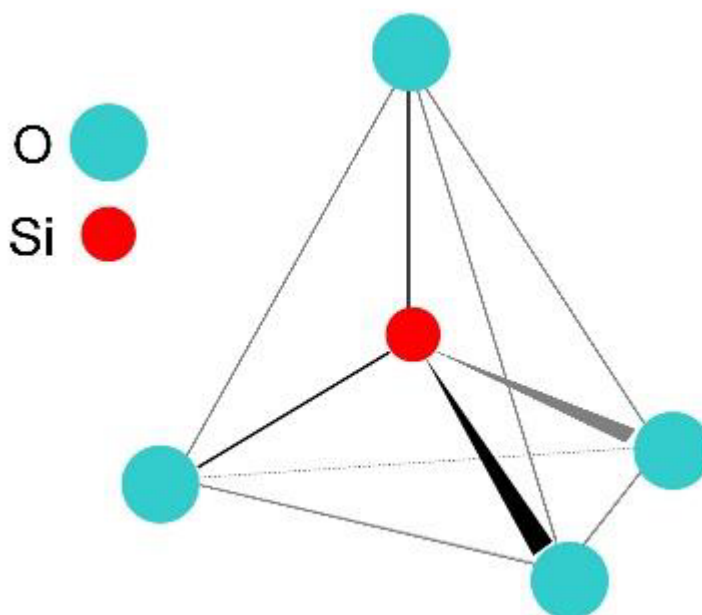
2.2 SÍLICA: SÍNTESE E ESTRUTURA

A designação “sílica” refere-se ao dióxido de silício, cuja fórmula química é SiO_2 . O termo “sílica” abrange a estrutura tanto em sua forma cristalina, amorfa ou hidratada. A sílica é um composto inorgânico, constituído de oxigênio (26 a 40%) e silício (52 a 73%). O silício é um elemento não metálico e é o segundo mais abundante na Terra, depois do oxigênio. Em sua forma elementar, o silício não é estável, estando sempre ligado a outros elementos químicos (MARTIN, 2007).

Conforme ilustrado na Figura 1, a estrutura molecular da sílica apresenta-se em formato tetraédrico, formado por 4 átomos de oxigênio ligados a um átomo de silício (SiO_4)⁻⁴, distribuídos de forma aleatória e unidos por pontes de siloxanos (Si-O-Si). Segundo Gomes, Furtado e Souza (2018) essa estrutura permite a formação de uma rede cristalina tridimensional pelo compartilhamento dos oxigênios com os demais grupos vizinhos.

A propriedade de formação de diferentes arranjos resulta em diferentes estruturas polimórficas. Dessa forma, a sílica pode ser amorfa (mais reativa) ou cristalina. Na forma cristalina, os tetraedros estão unidos para formar uma rede tridimensional orientada. O exemplo de estrutura cristalina de sílica mais conhecido é o quartzo. Na sílica vítrea (amorfa) os tetraedros estão unidos para produzir uma rede tridimensional aleatória, sem sequência orientada, tornando essa estrutura mais reativa. O exemplo dessa estrutura em forma amorfa, é a sílica gel (SILVA et al., 2014).

Figura 1 – Estrutura tetraédrica da sílica



Fonte: GOMES; FURTADO; SOUZA, (2018).

2.2.1 Síntese de sílica amorfa

2.2.1.1 Sílica amorfa natural

A sílica amorfa pode ser obtida tanto de forma natural quanto sintética. Toda sílica presente e produzida a partir de organismos vivos, como plantas, algas e animais (exoesqueletos) é dita natural ou também chamada de sílica biogênica. As plantas, por exemplo, absorvem o Si pelas suas raízes na forma de ácido mono e polissilícico e o transportam para suas folhas. A partir da transpiração e da perda da água pelas folhas, o Si é depositado externamente às paredes das células em forma de sílica gel, como partículas agregadas menores que 5 nm (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

Outra forma natural de sílica amorfa é encontrada em rochas de origem vulcânica, em especial na pedra-pomes. Essa consiste em sua maioria, geralmente de uma composição silícica amorfa e altamente reativa. As rochas são resultantes da depressurização e arrefecimento rápido de materiais vulcânicos quentes, ricos em sílica, quando ejetados pelo vulcão (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

2.2.1.2 Sílica Pirogênica

A sílica pirogênica é uma sílica sintética, amorfa e de elevada pureza (99,9%) de SiO_2 , constituída de partículas não porosas e com dimensão nanométrica. A síntese de sílica pirogênica ou sílica fumo inicia com a vaporização do tetracloreto de silício (SiCl_4) em uma atmosfera de hidrogênio e oxigênio a temperaturas acima de 1000°C . A reação procede por condensação, polimerização e em seguida por oxidação do SiCl_4 . O produto resultante, o dióxido de silício, cresce continuamente formando subpartículas esféricas e não porosas com diâmetro aproximado entre 7 e 40 nm. Entretanto, devido a temperatura elevada e a área superficial destas, ocorre sua aglomeração, resultando em partículas maiores de aproximadamente de 100-1000 nm, mesoporosas e poli dispersas (WASON, 1987).

Atualmente, devido a sua pureza acima de 99,8% em SiO_2 e transparência, a sílica pirogênica é muito utilizada como constituinte de materiais destinados às aplicações médicas e agente de reforço mecânico e abrasivo em compostos poliméricos e de borracha. Por fim, esse tipo de sílica é inodoro e menos ofensivo a saúde, podendo ser aplicado em condimentos, aromatizantes e géis utilizados em produtos cosméticos (LEBLANC, 2010).

2.2.1.3 Sílica Ativa

A sílica ativa é um subproduto resultante da produção de silício ou de ligas de ferrosilício, utilizando como matéria-prima o quartzo de alta pureza e o carvão mineral em fornos elétricos de arcos submersos. O processo gera um material silicoso amorfo (SiO_2), com partículas esféricas e de alta pureza (87-96%) (NEVILLE, 2011).

O processo de obtenção desse produto inicia com a redução do quartzo à alta temperatura (2000°C) proveniente de um forno a arco elétrico. O principal produto desejado é o silício ou ligas de silício e à medida que o quartzo vai sendo reduzindo e esses compostos sendo formados, é liberado o vapor de óxido de silício (SiO). Esse vapor então condensa na parte superior do forno em microesferas de SiO_2 , as quais, vão sendo retiradas e separadas do sistema por meio de filtros manga. Em seguida, o produto é armazenado e embalado para venda. Devido a seu baixo custo e alta reatividade, a sílica ativa é muito utilizada na construção civil, como adição, para

melhorar o desempenho mecânico e químico de compósitos cimentícios (MORAES e LOPES, 2010).

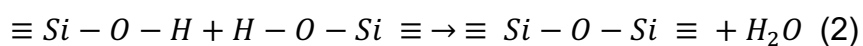
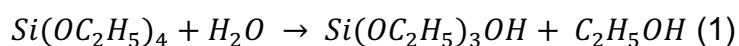
2.2.1.4 Síntese por processo Sol-Gel

A sílica amorfa é obtida principalmente pelo processo sol-gel, muito utilizado pelo fato de produzir materiais silicosos de alta pureza e homogeneidade. O termo “sol”, segundo Junior e Varanda (1999), descreve a dispersão de partículas sólidas de diâmetro entre 1-100 nm em um líquido. Nessa faixa métrica, a massa das partículas torna-se imune a ação da força gravitacional, e a interação das partículas é regulada por meio de cargas superficiais e forças de Van der Waals. O sol, quando desestabilizado, promove a atração do material sólido, e como consequência ocorre a agregação das partículas, formando uma estrutura gel, com maior viscosidade.

Pioneiros a sintetizar sílica pelo método sol gel, Stöber, Fink e Bohn (1968), produziram NS com tamanho entre 5 e 2000 nm por meio de solução aquosa alcoólica de precursores alcóxicos na presença de amônia como catalisador.

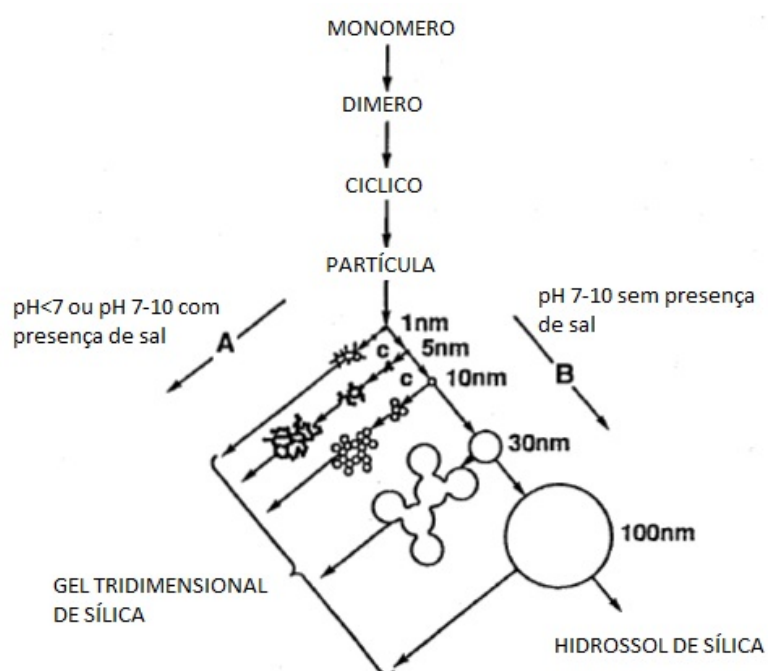
O método sol-gel envolve duas etapas, a primeira sendo a de hidrólise, seguida de condensação de compostos alcoxi ($\text{Si}(\text{OR})_4$, como por exemplo e mais comumente utilizado, o tetraetilortosilicato (TEOS). Outro precursor para esse tipo de processo são os sais inorgânicos, tais como o silicato de sódio (Na_2SiO_3), na presença de um ácido mineral, geralmente o ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido clorídrico (HCl) (PENG et al., 2009).

Nas Equações 1 (hidrólise) e 2 (condensação da água) estão determinadas as reações do método sol-gel. Primeiramente, o precursor de sílica hidrolisa e forma ligações silanóis e, em seguida, passa por uma etapa de condensação, na qual, as ligações silanóis polimerizam, formando pontes siloxano, as quais, constituem as ligações internas da estrutura da sílica.



Conforme apresentado na Figura 2, o crescimento das partículas de sílica, pode ser dividido em etapas: à medida que a reação ocorre, sendo produzidos os monômeros de sílica, os quais vão polimerizando, formando estruturas maiores, na faixa nanométrica. A estabilidade das partículas de sílica está muito relacionada com o pH e se há presença de sódio no meio. Em meio ácido (pH entre 3 e 6) ou na presença de sódio, as NS apresentam menor porcentagem de carga em sua superfície e desse modo tendem a se agregar, formando o gel. Em meio alcalino, entre pH 7-10, as partículas apresentam maior quantidade de carga superficial e desse modo ocorre a repulsão eletrostática entre elas, estabilizando a suspensão (LAZARO et al., 2017).

Figura 2- Efeito de polimerização da sílica

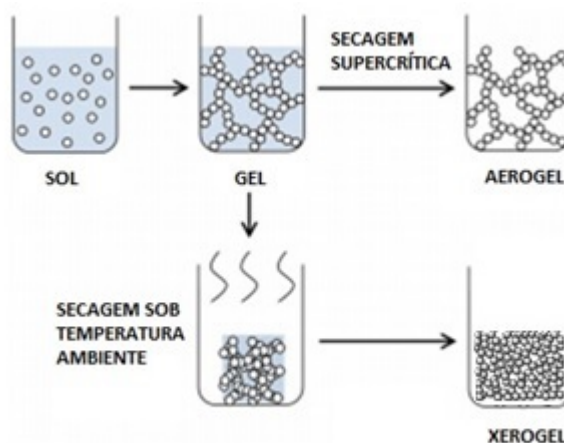


Fonte: Adaptado de ILER (1979) apud BRINKER e SCHERER (1990).

O crescimento das partículas, de modo uniforme e monodisperso, depende das condições de síntese, as quais, devem ser controladas. Os parâmetros, como temperatura, concentração de sais e de precursor de sílica, pH e velocidade de agitação do meio influenciam nas etapas de hidrólise e condensação, ou seja, na nucleação e na condensação de partículas de sílica e, dessa forma, as condições instáveis de reação podem alterar a estrutura do produto desejado. (BRINKER e SCHERER, 1990).

Conforme é ilustrado na Figura 3, a partir do processo sol-gel, dependendo das condições de síntese, como a temperatura e concentração de reagentes, é possível a formação de partículas de sílica com diferentes tamanhos, estruturas e aplicações. Essas formas são, em sua maioria, amorfas, e podem ser vistas como sistemas dispersos de sílica em meios líquidos ou gasosos. A sílica solúvel consiste em uma solução molecular de SiO_2 em estado amorfo ou cristalino em contato com água. O estado coloidal ou “sol” é a suspensão de partículas amorfas e esféricas de sílica, com dimensão de 1 a 100 nm em um meio líquido. O sistema, de forma a ser considerado coloidal, deve ser estável, não ocorrendo agregação das partículas no meio (UNGER, 1979). Quando a sílica coloidal (SC) perde a sua estabilidade, pode agregar-se, formando uma rede tridimensional de partículas de sílica ligadas, semelhante a um gel. Esse estado de dispersão é denominado de hidrogel. Quando o solvente do hidrogel é seco, dependendo do processo de secagem, é formada sílica em forma xero ou aerogel (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018; SHIMIZU; KANAMORI; NAKANISHI, 2017).

Figura 3 – Diferentes formas de processamento da sílica a partir do método sol-gel



Fonte: Adaptado de SHIMIZU; KANAMORI; NAKANISHI, (2017).

A partir da formação do sol e do gel, após a condensação, a sílica pode ter diferentes aplicações e propriedades, dependendo do grau de dispersão dessas partículas no meio. Dentre essas formas, a sílica precipitada e sílica coloidal dão origem às NS, as quais, podem estar em estado de pó ou permanecer em suspensão (HENCH e WEST, 1990).

2.2.1.4.1 Sílica Precipitada

O método de síntese da sílica precipitada consiste na neutralização de um silicato solúvel, geralmente o silicato de sódio, utilizando um ácido, em especial o ácido sulfúrico. Essa reação gera o ácido silícico, o qual apresenta uma concentração maior de sílica que o solvente é capaz de solubilizar e desse modo, polimeriza e precipita (HYDE et al., 2016).

Após essa etapa, o gel resultante é filtrado, lavado, seco e por fim moído até o tamanho apropriado da aplicação do produto. A sílica precipitada apresenta partículas primárias de sílica, com diâmetros entre 2 a 20 nm, ligadas entre si por ligações siloxanos, formando uma rede tridimensional de tamanho microscópica. A pureza desse composto é menor do que a da sílica pirogênica, sendo de aproximadamente 98-99% (HYDE et al., 2016).

A sílica precipitada é muito aplicada como agente de reforço polimérico e suporte catalítico. Uma de suas aplicações mais conhecidas é a sua utilização na melhoria de propriedades mecânicas e térmicas da borracha, em destaque, pneus (CHEVALLIER e PRAT, 1999).

2.2.1.4.2 Sílica Coloidal (SC)

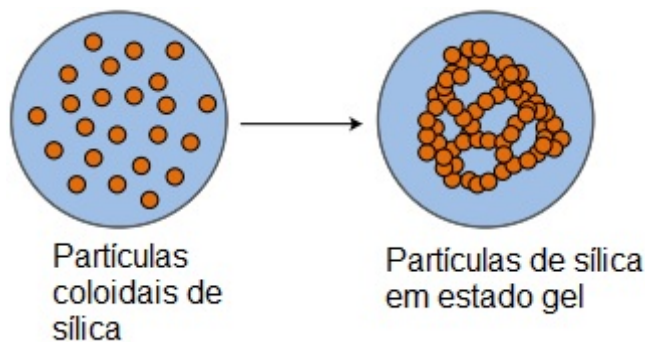
Segundo Chang, Lin e Cheng, (2016), a SC denota partículas discretas de SiO_2 com diâmetro de 1-100 nm estáveis e em suspensão em um determinado solvente, como a água. Além disso, apresentam, de forma geral, morfologia esférica e pureza de SiO_2 acima de 98%.

Conforme apresentado na Figura 4, a diferença entre a SC e a sílica precipitada em estado gel é que a primeira denota partículas nanométricas discretas e individualizadas enquanto a segunda apresenta partículas primárias aglomeradas formando uma estrutura macroscópica (BERGNA, 2006).

As SC podem permanecer em suspensão em solventes, como a água, por longos períodos sem perder sua estabilidade, não aglomerando e, portanto, mantendo suas propriedades oriundas do seu tamanho e da sua elevada área superficial. A estabilidade da SC em meio aquoso, apesar de conhecida, ainda é muito estudada atualmente. A teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) é utilizada para explicar os fenômenos de interação de partículas em suspensão coloidal, apesar que

para o sistema de suspensão de sílica, não se aplica em sua totalidade (BERGNA, 2006).

Figura 4 – Diferença entre partículas discretas do sol de sílica e partículas aglomeradas do gel de sílica.

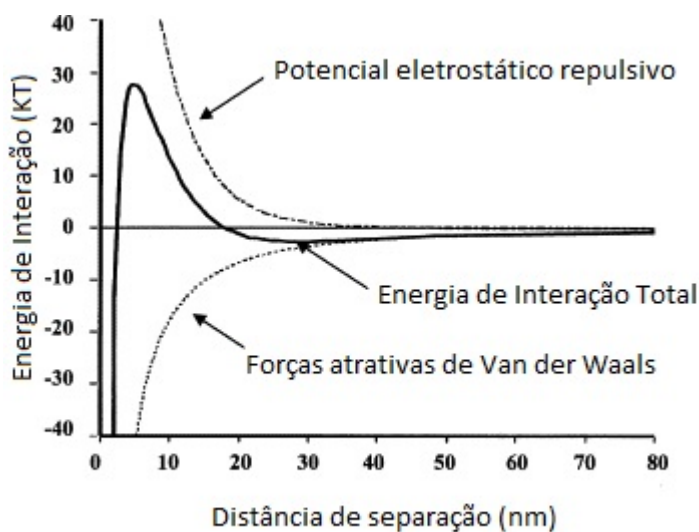


Fonte: Modificado de TIAN et al. (2017).

A teoria DLVO, conforme apresentado na Figura 5, foi a primeira a descrever a interação energética entre partículas em relação a distância entre elas. Segundo a teoria, a energia potencial de interação total entre duas partículas é o resultado da soma das forças atrativas de Van der Waals e do potencial repulsivo das forças eletrostáticas (ADAIR; SUVACI; SINDEL, 2001).

Segundo a teoria, em uma distância muito próxima, as partículas tendem a se agregar, devido à alta energia atrativa entre elas e a instabilidade do sistema. À medida que a separação aumenta, o potencial atrativo diminui, tornando a tendência de agregação mais fraca e assim a dispersão das partículas ocorre. Além disso, conforme a teoria, após esse momento, a agregação só ocorre caso a barreira energética repulsiva seja superada. Essa barreira impede a aglomeração de partículas e pode ser atingida, por exemplo, por meio das energias térmica e mecânica fornecidas a determinado sistema. Pela teoria também se afirma que essa barreira depende da força iônica do sistema e do potencial zeta e, quanto maior a concentração de eletrólitos, menor será sua força para impedir a aglomeração (ZHOU et al., 2002).

Figura 5 – Esquema da Teoria DVLO



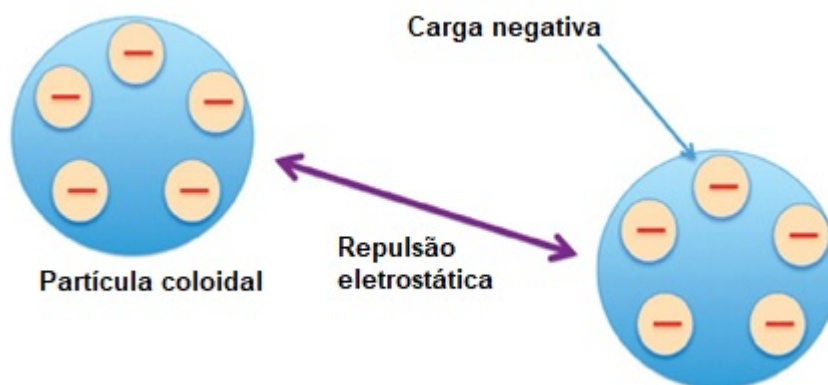
Fonte: (ADAIR; SUVACI; SINDEL, 2001).

Desse modo, segundo HORN (1990) apud JUNIOR e VARANDA (1999), para se obter suspensões estáveis de sílica, as forças de repulsão entre partículas devem ser maiores que as de atração. As forças de repulsão são basicamente geradas pelo (a) desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em consequência da interação da sua superfície com o meio eletrostático (pH, eletrólitos) denominado de repulsão eletrostática; (b) da adsorção de cadeias poliméricas longas na superfície das partículas dificultando a aproximação entre elas, chamada de repulsão estérica; (c) e a soma do efeito estérico e eletrostático resultante de moléculas ionizáveis adsorvidas na superfície das partículas, promovendo a repulsão eletroestérica. Na Figura 6 está ilustrada a repulsão eletrostática para partículas com carga negativa em sua superfície.

Conforme mostrado na Figura 7, as partículas da SC na região de pH entre 8 e 10,5 apresentam, em sua superfície, elevada quantidade de cargas negativas e, quando não há presença de eletrólitos, como os álcalis (Na^+ e K^+), ocorre a repulsão eletrostática entre essas partículas, tornando a solução estável (SOUSA, 2017).

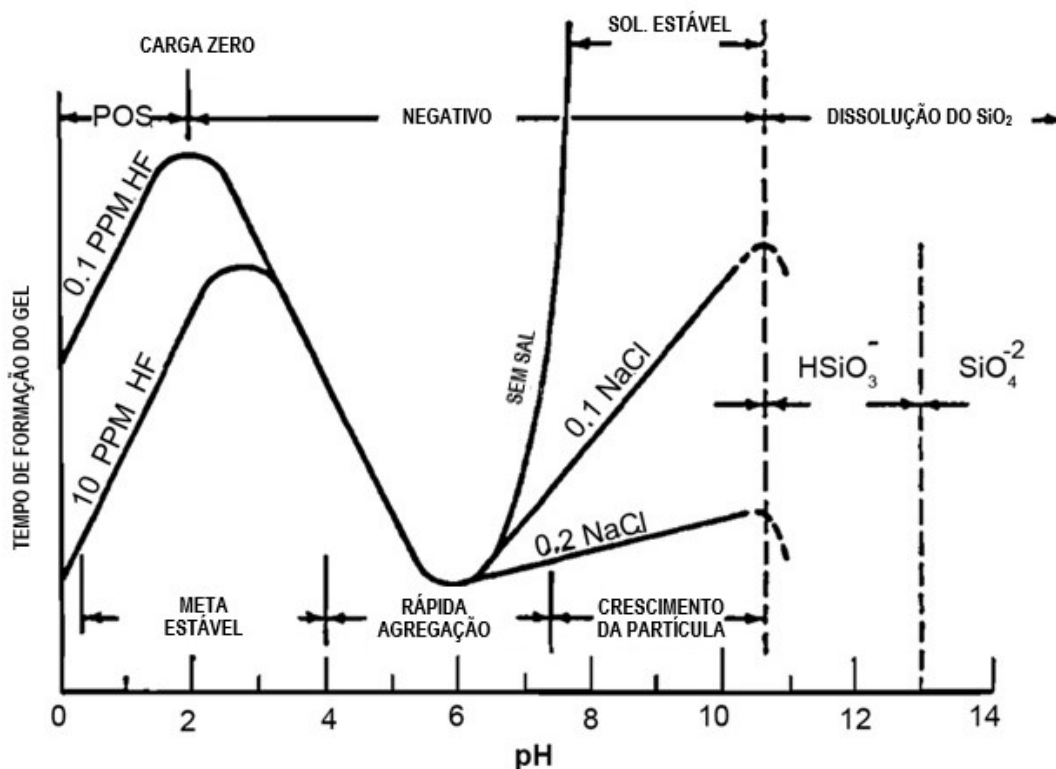
A síntese de (SC) é baseada pelo método sol-gel, ou seja, neutralização de um silicato solúvel ou um composto alcóxi, pelo uso de um ácido, levando a polimerização da sílica. Por meio de técnicas de agitação e controle de concentração de reagentes, é obtida uma suspensão ao invés de um gel (FLORES et al., 2017).

Figura 6 – Repulsão eletrostática entre partículas coloidais



Fonte: STOUKOV (2015).

FIGURA 7 – Efeito do pH e presença de eletrólitos na estabilidade da SC

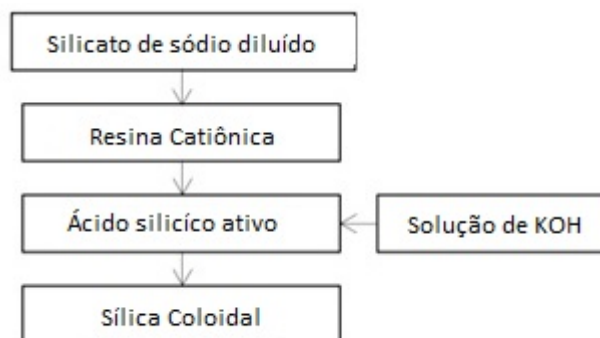


Fonte: Adaptado de KHEZRABAD et al. (2013).

Conforme ilustrado na Figura 8, industrialmente, a SC pode ser produzida pelo método descrito por Iler (1979), o qual consiste na passagem de uma solução de silicato de sódio alcalino em uma resina catiônica ácida, retirando os sais presentes em solução e formando o ácido silícico ativo. O ácido então é alcalinizado de forma

lenta com uma solução de hidróxido de potássio ou sódio, de forma a atingir um pH favorável para a estabilização do coloide, geralmente entre 7 e 10,5 (ILER, 1979).

Figura 8 – Esquema do processo de produção de SC



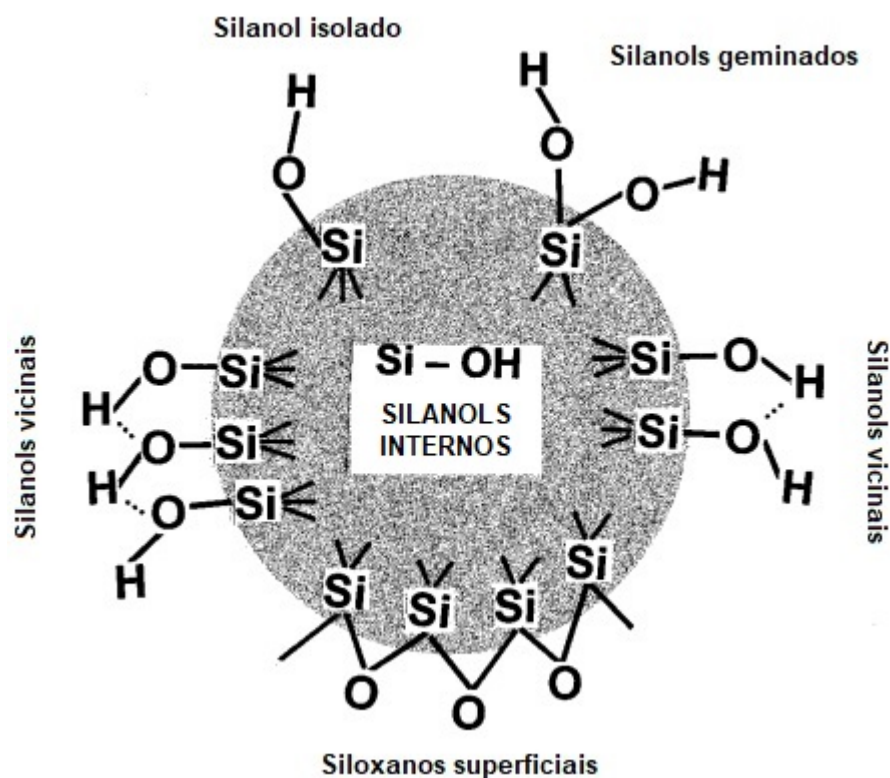
Fonte: QOMARIYAH et al. (2018).

Ao final do processo, são realizados testes de estabilidade e qualidade da SC produzida e caso seja aprovada, é embalada e comercializada (QOMARIYAH et al., 2018).

Na superfície da sílica coloidal, conforme apresentado na FIGURA 9, existem grupos silanóis vicinais isolados, Si-OH e não isolados, os quais, fazem ligações de hidrogênio entre si. Além disso, a superfície contém grupos silanóis geminais, HO-Si-OH. Estes grupos superficiais são passíveis a reações e permitem a modificação química da matriz (PRADO et al., 2004).

A presença de grupos silanóis na superfície da sílica amorfa permite com que essa seja modificada quimicamente ou reaja com diferentes compostos, dependendo da aplicação. Conforme Ferreira e Rangel (2009), a sílica amorfa apresenta capacidade de suporte e possibilita a ancoragem de uma gama de substâncias, com extensa aplicabilidade prática, como por exemplo: a sua aplicação em vidros de modo a torná-los “auto limpantes”, no encapsulamento de fármacos, na ancoragem de íons metálicos para aumento de condutividade elétrica, entre outras.

FIGURA 9 – Grupos funcionais presentes na superfície da sílica gel



Fonte: Modificado de ZHURAVLEV, (2000).

O entendimento da química da sílica e os grupos funcionais disponíveis na sua superfície são fundamentais para o entendimento da aplicabilidade desse produto na construção civil. Isso pois são os grupos funcionais presentes na superfície da sílica que permitem que essa seja reativa no meio cimentício.

2.3 SÍLICA COMO ADIÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

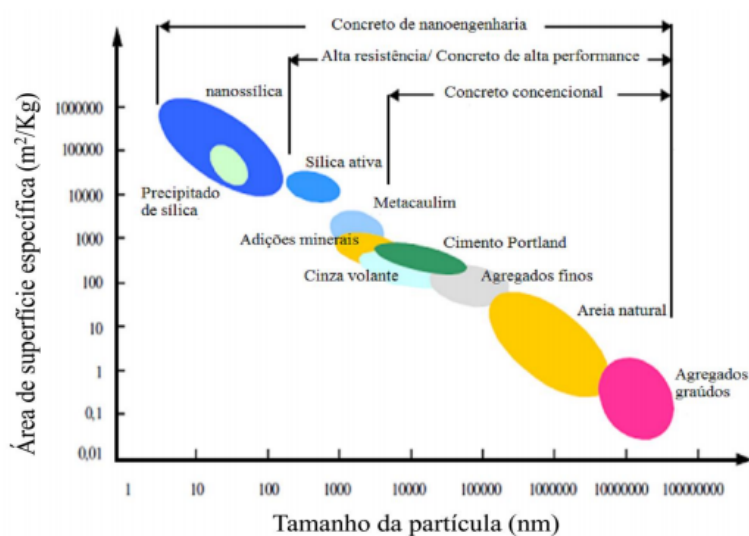
O uso da sílica na construção civil, devido às suas características físicas e químicas, é fundamental para o desenvolvimento de concretos e argamassas. A utilização pode ocorrer como forma de agregado miúdo, que segundo Neville (2011) consiste basicamente no enchimento físico de espaço do concreto e/ou como forma de adição, que reage quimicamente com os compostos de hidratação do cimento. Na primeira forma de uso, tem-se principalmente a sílica cristalina, ou quartzo (areia), a

qual, apresenta propriedades físicas de dureza e absorção de água que trazem características positivas para os compósitos cimentícios, como coesão no estado fresco e resistência mecânica no estado endurecido. Entretanto, devido à sua estrutura química a sílica cristalina, apresenta menor potencial para reação com os compostos cimentícios quando comparada à sílica com estrutura química desordenada.

Dessa forma, para uso como adição, a sílica deve ser amorfa, pois contém mais ligações “livres” e desse modo, maior reatividade. A sílica amorfa é utilizada na construção civil com granulometria variando do micrômetro (MS) ao nanômetro (NS). Ambos apresentam potencial para aumento de performance do concreto justamente por agirem física e quimicamente em conjunto com os constituintes do cimento.

Conforme é possível observar na Figura 10, a MS, apresenta partículas entre 0,1 e 1 μm , ou seja, na faixa micrométrica de tamanho, apresentando área superficial menor do que as partículas de sílica nanométricas. Desse modo, conforme a literatura, são menos reativas em conjuntos com os compostos de hidratação do cimento. Esse comportamento foi avaliado por diversos autores, como por exemplo nos estudos de Jo et al. (2007), Qing et al. (2007), Biricik e Sarier (2014) e Sharaky et al. (2019), os quais, verificaram que as NS apresentaram melhor desempenho em relação a atividade pozolânica e conseqüentemente, sobre a resistência à compressão quando comparadas a MS. Baseado nesses resultados, o presente trabalho focou na pesquisa da adição de NS em materiais cimentícios.

FIGURA 10 – Tamanho e área superficial de adições para materiais cimentícios



Fonte: SOUSA (2017).

2.3.1 NS como adição na construção civil

Ao longo dos 20 últimos anos, as NS tanto em pó quanto na forma de suspensão aquosa, vem sendo estudadas e aplicadas como adições em compósitos cimentícios. Diversos autores, entre eles: Li (2004), Jo et al. (2007), Qing et al. (2007), Gaitero, Campillo e Guerrero (2008), Senff et al. (2009), Berra et al. (2012), Said et al. (2012), Stefanidou e Papayianni (2012), Tobón et al. (2012), Zapata et al. (2013), Biricik e Sarier (2014), Hou et al. (2015), Flores et al. (2017), Rupasinghe et al. (2017), Durgun e Atahan (2018), Ren et al. (2018), Alhawat,, Ashour e El-Khoja (2019), Sharaky et al. (2019), Sharma, Ali e Singh (2019) e Zhang et al. (2019), já estudaram a influência de NS nas propriedades mecânicas e reológicas de concretos, pastas de cimento e argamassas.

O interesse pela NSP e HS, para aumento de resistência mecânica e durabilidade de materiais cimentícios deve-se a quatro fatores principais:

- 1) A propriedade das NS de reagirem com compostos químicos provenientes da hidratação do cimento, cujo processo químico é denominado de “reação pozolânica”.
- 2) Atuação como sítio de nucleação de compostos de hidratação do cimento, acelerando a formação de gel C-S-H
- 3) Decréscimo na razão Ca/Si, o que resulta no alongamento e na densificação das cadeias de silicato que formam o gel C-S-H.
- 4) Capacidade de preencher os vazios existentes entre as partículas maiores, de cimento, auxiliando no empacotamento das partículas do material cimentício, efeito denominado “filler”.

Segundo Massaza (2006) para que a reação pozolânica ocorra é necessário, primeiramente que os componentes do cimento, mais especificamente o silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) e o silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) presentes no Cimento Portland, hidratem gerando (C-S-H) e $(\text{Ca}(\text{OH}))_2$. A reação é apresentada nas Equações 3 e 4. O primeiro é o principal responsável pela resistência mecânica e pela densificação do compósito cimentício, enquanto que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é um cristal que não apresenta atuação para aumento de resistência. A estrutura desses dois compostos está ilustrada na Figura 11.

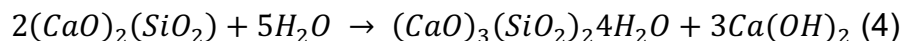
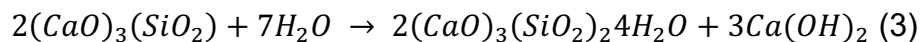
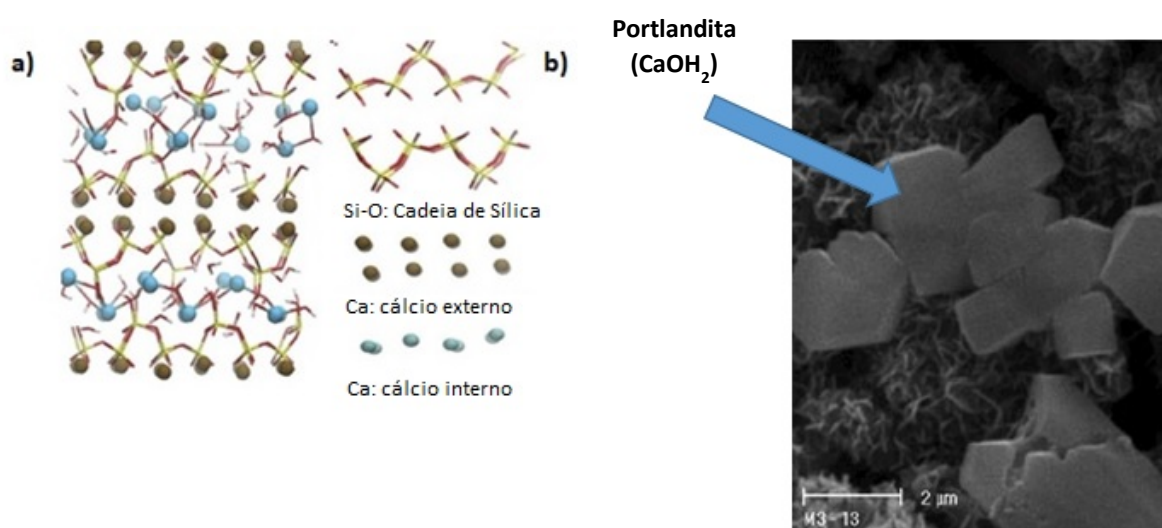


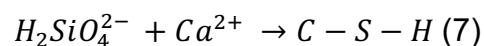
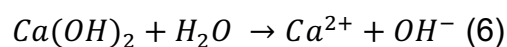
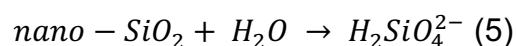
Figura 11- Compostos de hidratação do cimento, sendo a) representação da tobermorita 11A, a qual, apresenta estrutura semelhante ao do gel C-S-H; b) Cristais de Portlandita.



Fonte: a) Modificado de QOMI et al. (2014); b) Modificado de POLESE et al. (2006).

A reação pozolânica então consiste na interação da sílica amorfa em ligar-se com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, produto resultante da hidratação do cimento. A reação forma C-S-H adicional, promovendo a densificação e o aumento da resistência mecânica da matriz cimentícia.

Esse fenômeno está descrito nas Equações 5, 6 e 7:



O efeito ou eficiência da reação pozolânica depende de inúmeros fatores. Segundo Greenberg (1961), a reação entre o SiO_2 e $(\text{CaOH})_2$ depende principalmente da qualidade de dissolução do primeiro no meio. Ou seja, verificou que a reação é determinada pela taxa de dissolução de SiO_2 reativo.

Em seu estudo, Massazza (2006) concluiu que a quantidade de hidróxido de cálcio que reage com o SiO_2 está diretamente relacionada com a porcentagem desse composto no material pozolânico. A maior quantidade de SiO_2 amorfo presente no produto, indica probabilidades maiores de reação. Entretanto, não é somente essa variável que implica na eficiência do agente pozolânico. Segundo o autor, entre estas variáveis estão: a natureza das fases ativas do produto, a quantidade de material amorfo, a razão entre hidróxido de cálcio e SiO_2 no meio, a área superficial da pozolana, a relação água/sólido no meio e a temperatura.

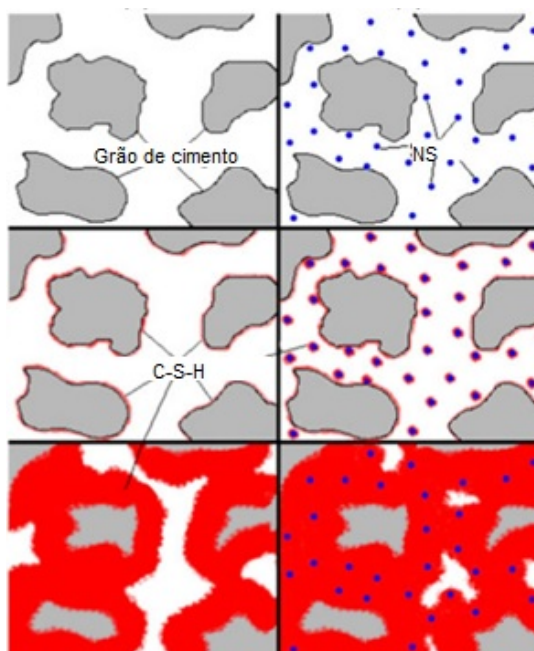
Em seu artigo, Hoppe Filho et al. (2017) reforçam que a atividade pozolânica é influenciada por inúmeros fatores, entre eles a relação portlandita/pozolana, o pH do meio, o teor de fase e a composição da matriz amorfa. Conforme Zerbino, Giaccio e Isaia (2011), a área superficial é um fator importante para avaliação da reatividade de pozolanas. Devido à maior presença de área capaz de reagir com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, quanto maior a área superficial da partícula, maior o desempenho reacional.

O segundo fator de atuação das NS em compósitos cimentícios, como sítio de nucleação do gel C-S-H, é explicado pela grande área e reatividade superficial dessas partículas, promovendo a aceleração no processo de dissolução e hidratação e consequentemente, o ganho de resistência mecânica. De acordo com Flores et al. (2017), a incorporação de NS em pastas de cimento sob porcentagem mássica em relação a massa de cimento, em 2,5%, acelerou a hidratação do cimento e o tempo de pega. Os autores justificaram o fenômeno, pelo efeito de nucleação heterogênea resultante da adição de NS, que consiste na dissolução mais rápida das partículas de cimento e a precipitação de compostos de hidratação sob as partículas de sílica. Isso ocorre devido a maior reatividade eletrostática das partículas, as quais, apresentam maior quantidade de cargas em sua superfície e, portanto, interação com os compostos de hidratação do cimento. O fenômeno é ilustrado, de forma didática, segundo a Figura 12 (FLORES et al., 2017) (OLTULU e SAHIN, 2014).

Além disso, essa propriedade também foi observada por Thomas et al. (2009) e Land e Stephan (2012). Ambos os autores, identificaram em sua pesquisa que quando a NS é adicionada ao cimento Portland comum, o calor de hidratação aumenta

com o aumento da área superficial das partículas. Isso é acompanhado por uma rápida formação de portlandita e um consumo mais rápido de cimento durante as primeiras horas após a mistura. Os resultados mostraram que a hidratação é acelerada pela NS.

Figura 12- Efeito de nucleação da NS, sendo a) processo de hidratação do cimento puro sem adição e b) com adição de NS.



Fonte: Modificado de Land e Stephan (2012).

O terceiro fator de atuação de NS em materiais cimentícios, é a capacidade da NS em diminuir a razão Ca / Si no meio cimentício quando em contato com a água. Segundo Kunther, Ferreiro e Skibsted, 2017, a adição de HS na pasta de cimento aumenta o valor de Si no meio, diminuindo a diferença entre a quantidade de Ca e Si. Isso resulta no alongamento e densificação das cadeias de silicato que formam o gel C-S-H. Os autores concluíram que as forças compressivas das pastas C-S-H aumentam com a diminuição da razão Ca / Si .

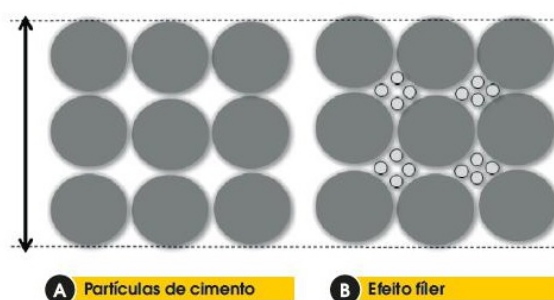
Por fim, a quarta forma de atuação da NS em matrizes cimentícios, consiste no efeito físico das partículas, atuando como “filler” e assim aumentam a resistência e a durabilidade de compósitos cimentícios, diminuindo os poros ou espaços vazios no sistema.

O efeito “filler” ou o melhor empacotamento das partículas pela adição de sílica, é representado pelo esquema demonstrado na Figura 13. Segundo Hermann et al.

(2016), devido a finura das partículas de NS, essas apresentam a capacidade de preencher os vazios existentes entre as partículas maiores, de cimento. Isso resulta em uma maior densificação da pasta de cimento e da zona de transição, produzindo uma microestrutura mais densa e com um menor índice de vazios.

A diminuição da permeabilidade do sistema cimentício, resulta em maior durabilidade dele. Isso porque a definição de durabilidade está diretamente relacionada com a vida útil de determinado material e esta é favorecida a diminuição da permeabilidade de agentes agressivos no composto de. Ou seja, pelo fato da permeabilidade do material cimentício estar intimamente ligada à sua porosidade, consequentemente a adição de NS, ao melhorar o fechamento granulométrico da mistura, melhora a durabilidade do concreto (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

FIGURA 13- Efeito “Filler” das partículas de MS



Fonte: Modificado de HERMANN et al. 2016

A adição de NS em compostos cimentícios pode ser realizada, principalmente, por meio de duas formas: adição das partículas em pó ou em suspensão aquosa.

2.3.1.1 NSP como adição em compostos cimentícios

A NSP é produzida geralmente pelo método sol-gel, que envolve duas etapas: a primeira, de hidrólise, seguida de condensação de compostos alcoxi ($\text{Si}(\text{OR})_4$) em meio ácido. O composto formado é lavado com água deionizada e posteriormente seco. Além disso, as NS podem ser produzidas também pela moagem da MS ou sílica ativa até a escala nano, apresentando diâmetro médio abaixo de 100 nm e pureza acima de 98% (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

A aplicação de NSP em compósitos cimentícios foi bastante estudada nos últimos 20 anos, por diversos autores:

Li (2004) utilizou a NSP como adição em argamassas de cimento. O composto foi adicionado em 3, 5 e 10% em massa de cimento, com uma razão a/c de 0,5. As partículas da NSP apresentavam tamanho de 10 ± 5 nm, com área superficial de 640 ± 50 m²/g e pureza de 99,9%. Foi demonstrado que a adição de NSP aprimorou a resistência mecânica do concreto tanto nas primeiras idades de cura como para 28 dias. Para os 28 dias, houve ganhos de resistência de 13,8%, 17,0% e 26,0% para 3,5 e 10% de adição, respectivamente. Além disso, o autor avaliou a microestrutura da argamassa cimentícia, através de microscopia eletrônica de varredura, e concluíram que a mistura com adição de 3% de NS apresentou uma massa mais densa e com cristais de portlandita menores, quando comparada a mistura referência.

Jo et al. (2007) avaliaram a influência da adição de MS e NSP em argamassa de cimento em diferentes porcentagens. A MS utilizada apresentava tamanho de partícula de 100 nm (20 m²/g) enquanto as partículas da NSP apresentavam dimensão de 40 nm (60 m²/g). A MS foi adicionada em quantidades mássicas de 0, 5, 10 e 15% em relação a massa de cimento e a NSP em quantidades mássicas de 3, 6, 9, 12% em relação a massa de cimento. Os autores utilizam a/c de 0,50. As argamassas com adição de MS apresentaram resultados superiores de resistência mecânica quando comparada as argamassas sem adição. Além disso, verificaram que a resistência a compressão para a argamassa com 3% de adição de NSP foi 43% maior do que a argamassa com adição de 15% de MS. Os autores observaram também, através da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), que a amostra com adição de 10% de NSP apresentou maior atividade pozolânica entre todas. Enquanto a argamassa referência apresentou 8,89% de hidróxido de cálcio, as amostras de NSP e MS, apresentaram 4,06% e 6,09%, respectivamente, para 28 dias. Com base nos resultados, os autores concluíram que a NSP é mais eficiente do que a MS, devido a maior área superficial. Além disso, concluem que a NSP promove o ganho de resistência devido ao efeito filler e a reação pozolânica.

Qing et al. (2007) avaliaram a influência da adição de MS e NSP em pastas de cimento em diferentes porcentagens. A MS foi adicionada em quantidades mássicas de 0, 2, 3 e 5% sobre a massa de cimento e a NSP em quantidades mássicas de 1, 2, 3, 5% sobre a massa de cimento. Os autores utilizam a/c de 0,22. A MS utilizada apresentava tamanho de partícula de 160 nm ($21,5$ m²/g) enquanto as partículas da

NSP apresentavam dimensão de 15 nm ($160 \text{ m}^2/\text{g}$). Foi verificado que a resistência a compressão e a atividade pozolânica foram maiores para as pastas com adição de NSP. Por meio da análise de DRX, os autores observaram que a amostra de NSP a 3%, apresentou maior atividade pozolânica entre todas, tendo 67% e 30% a menos de hidróxido de cálcio, do que a amostra referência e com adição de MS, respectivamente, para 28 dias. Além disso, verificaram que as pastas de cimento com adições de NSP, em todas as quantidades, apresentaram resistências a compressão maiores do que as pastas com adição de MS e sem adição. O maior aumento de resistência foi para a adição de 5% de NSP, sendo 25% maior do que as amostras com adição de MS e a amostra referência. Os autores justificaram o ganho de resistência, devido a ação filler e atividade pozolânica das NSP.

Senff et al. (2009) verificaram que a adição de NSP em quantidade mássica por massa de cimento, de 1, 1,5, 2 e 2,5% e com tamanho de partícula de 9 nm ($300 \text{ m}^2/\text{g}$), foi capaz de acelerar a hidratação da argamassa de cimento. Fizeram essa observação por meio da análise do tempo de pega das amostras. Os autores verificaram para todas as amostras com adição de NSP de que a pega foi mais rápida quando comparada a amostra sem adição. A argamassa com 2,5% de adição de NSP, reduziu em 60% o tempo de pega da mistura em relação a referência. Além disso, por meio da análise de DRX, observaram que a NSP, exerceu atividade pozolânica acelerando o processo de hidratação do cimento e apresentando menor teor de hidróxido de sódio após 3 dias de cura, quando comparada à amostra referência. Os autores utilizaram razão a/c de 0,35.

Stefanidou e Papayianni (2012) avaliaram o efeito da adição de NSP na microestrutura e na resistência a compressão de pastas de cimento, utilizando uma quantidade mássica de 0, 0,5, 1, 2 e 5%. A NSP apresentava dimensão de partículas em torno de 14 nm, com área superficial de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Os autores utilizaram uma relação a/c de 0,51. Concluíram que a adição de NSP resultou no ganho de resistência mecânica em torno de 20 a 25% em relação a amostra referência, para 28 dias de cura. Além disso, a adição de 0,5% a 1% de NSP, resultou na diminuição de quantidade de hidróxido de cálcio do meio, em torno de 5 a 10%.

Tobón et al. (2012) avaliaram a atividade pozolânica resultante da adição de NS, pelo aumento da concentração de C-S-H no meio cimentício. Utilizaram NS em pó de 15 nm, com área superficial de $284 \text{ m}^2/\text{g}$, com pureza acima de 98% e baixo grau de cristalinidade. Foram moldadas pastas de cimento com adição de 0%, 5% e

10% de NSP em massa de cimento, com relação água cimento de 0,4. Por meio de uma análise termogravimétrica (TGA), os autores verificaram que para 28 dias de cura, as pastas com 5% e 10% aumentaram a concentração de C-S-H do meio em 20 e 34%, respectivamente, em relação a amostra sem adição. Os autores concluíram que a nanossílica desempenha um papel importante na cinética da hidratação das fases do clínquer, principalmente nas primeiras horas de hidratação, atuando como sítios de nucleação.

Biricik e Sarier (2014) avaliaram a influência da adição de MS e NSP em argamassa de cimento em diferentes porcentagens. A MS utilizada apresentava tamanho de partícula de 444,2 nm ($13,9 \text{ m}^2/\text{g}$) enquanto as partículas da NSP apresentavam dimensão de 15 nm ($640 \text{ m}^2/\text{g}$). A MS foi adicionada em quantidades mássicas de 0,5 e 10% em relação a massa de cimento e a NSP em quantidades mássicas de 5 e 10% em relação a massa de cimento. Verificaram que a resistência a compressão e a atividade pozolânica foram maiores para as argamassas com adição de NSP. A amostra de NSP a 10%, apresentou maior atividade pozolânica entre todas, tendo 40% e 10% a menos de hidróxido de cálcio, do que a amostra referência e com adição de MS, respectivamente, para 28 dias. Além disso, a amostra de NSP a 10%, apresentou resistência a compressão 84% maior do que a amostra referência, para cura de hidratação de 28 dias. A partir, dos resultados os autores concluíram que a NSP atuou como agente nucleante e promoveu a hidratação acelerada do cimento. As partículas de NSP, segundo os autores, devido a quantidade de sítios ativos em sua superfície, como ligações silanóis, deram origem a uma reatividade pozolânica muito alta e a um aumento notável na extensão da formação de ligações com hidróxido de cálcio livre.

Mais recentemente, Ren et al. (2018) estudaram a influência da adição de 1%,3% e 5% de NSP sobre a massa de cimento, nas propriedades mecânicas do concreto. As NSP, utilizadas apresentavam tamanho de 20 nm, área superficial de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ e pureza acima de 99%. Utilizando uma razão de a/c de 0,4, os autores verificaram que a adição de 3% de NSP, aumentou a resistência a compressão do concreto em 16% em relação a amostra sem adição. Segundo os autores, a NSP é capaz de preencher os poros da massa cimentícia, densificando a mistura e, portanto, aumentando sua resistência.

Sharaky et al. (2019) investigaram o efeito de MS e NSP em concretos, nas propriedades de resistência mecânica e durabilidade. Os autores utilizaram 2 tipos de

NSP, uma com pureza de 89% e 18 nm de diâmetro (NSP1) e a outra com 99% de pureza e 18 nm de diâmetro (NSP2). As NSP foram adicionadas ao concreto em uma porcentagem de 1,5 e 3% sobre a massa de cimento. Em paralelo, estudaram também o efeito da incorporação de MS, com tamanho de partícula de 150 nm, em teores de 5% e 10%. Os autores observaram um aumento de 14,81% e 41,33% na adição de 1,5% de NSP 1 e 2, respectivamente, comparada a amostra referência. Para a adição de 3% das NSP, foi observado um ganho menor, de 5,86% e 35,36% para NSP 1 e 2, respectivamente, quando comparada a amostra sem adição. Além disso, os autores verificaram que o aumento de resistência a compressão foi maior para as amostras com adição de NSP do que as amostras incorporadas com MS. O ganho de propriedades foi justificado pelo efeito “filler” e também pela capacidade das NSP em reagirem quimicamente com o hidróxido de cálcio. O estudo também comprovou que a pureza da NSP interfere também no desempenho das partículas em materiais cimentícios.

Sharma, Ali e Singh (2019) verificaram o efeito de diferentes dosagens de NSP (1,2,3,5 e 10%) no processo de hidratação de pastas de cimento de até 24h. A NSP apresentava tamanho de partícula entre 30 e 70 nm e relação a/c utilizada foi de 0,4. Por meio da análise de DRX, os autores concluíram que a formação do gel C-S-H é acelerada quando ocorre a adição de NSP. Esse aumento está diretamente relacionado ao aumento do teor de adição da NSP. Observaram, também, que em 24h a taxa de hidratação aumentou de 7,6 até 51%, com o aumento da adição de NSP de 1 para 10%. Através do TGA, para 24h de hidratação, identificaram que houve aumento de 8 para 42% da quantidade de C-S-H e redução de 1,5 para 38% da quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, com o aumento da adição de 1 para 10% de NSP. Os autores justificaram esses resultados, pela capacidade da NSP atuar como sítios de nucleação de C-S-H, principalmente nas primeiras horas de hidratação.

Demais autores, como Zhang e Islam (2012), Hou et al. (2012), Khaloo et al. (2016), estudaram o efeito da NSP em materiais cimentícios. Obtiveram ganhos em resistência a compressão de, no máximo, 25%, 10% e 12%, respectivamente. Apesar de muitos autores, terem verificado ganhos em propriedades mecânicas e aceleração da hidratação do cimento com a adição de NSP, ainda não há uma concordância sobre a quantidade ideal de nanosílica a ser utilizada, nos materiais cimentícios. Alguns autores indicam 1-3% sobre a massa do cimento (Sharaky et al. (2019), Senff et al. (2009)), enquanto outros, de 3-5% sobre a massa de cimento. (LI 2004; ZHANG et al.,

2012). As condições e conclusões resumidas dos estudos utilizando NSP em matrizes cimentícias estão apresentadas na Tabela 1.

A adição da NS em forma de pó é muito utilizada, mas em anos recentes, muita atenção está voltada para as aplicações da HS em compósitos cimentícios. Isso é explicado pois é uma suspensão aquosa, e, portanto, mais facilmente dispersa juntamente ao cimento, não necessitando de meios de homogeneização mais eficientes como no caso da NSP, que geralmente apresenta melhor desempenho quando ultrasonicada. Dessa forma seu potencial como adição é aumentado em relação as amostras sem adição e com adição de NSP (KONG et al., 2015).

Tabela 1 – Artigos utilizando NSP em matrizes cimentícias

Autores	Material cimentício	Tamanho de partícula (nm)	Área Superficial (m²/g)	Teor de adição % (m/m)	Pureza de SiO₂ (%)	a/c	Adição de MS % (m/m)	Conclusões
Li (2004)	Argamassa	10±5	640±50	3, 5 e 10	99,9	0,5	-	Ganho de resistência e diminuição de porosidade
Jo et al. (2007)	Argamassa	40	60	3,6,9 e 12	99,9	0,5	0, 5, 10 e 15	Ganho de resistência, alta reatividade pozolânica e melhor desempenho que a MS
Qing et al. (2007)	Pasta	15	160	1, 2, 3, 5	99,9	0,22	0, 2, 3 e 5	Ganho de resistência, alta reatividade pozolânica e melhor desempenho que a MS
Senff et al. (2009)	Argamassa	9	300	1,1,5, 2 e 2,5	99,4	0,35	-	Aceleração da hidratação e diminuição do tempo de pega
Stefanidou e Papayianni (2012)	Pasta	14	200	0, 0,5, 1, 2 e 5	-	0,51	-	Ganho de resistência, alta reatividade pozolânica
Tobón et al. (2012)	Pasta	15	284	0%, 5% e 10%	98	0,4	-	Aceleração da hidratação e alta reatividade pozolânica
Biricik e Sarier (2014)	Argamassa	15	640	5 e 10	99,5	-	0,5 e 10	Ganho de resistência, alta reatividade pozolânica e melhor desempenho que a MS
Ren et al. (2018)	Concreto	20	250	1,3 e 5	99	0,4	-	Ganho de resistência
Sharaky et al. (2019)	Concreto	18	-	1,5 e 3	89 e 99	-	5 e 10	Ganho de resistência e melhor desempenho que a MS
Sharma, Ali e Singh (2019)	Pasta de cimento	30-70	116	1,2,3,5 e 10	-	0,4	-	Aceleração da hidratação e alta reatividade pozolânica

Fonte: Autor (2019)

2.3.1.2 HS como adição em compostos cimentícios

A HS apresenta as mesmas propriedades químicas e físicas da NSP em relação ao cimento, entretanto por ser melhor dispersa e não sofrer agregação, apresenta uma área superficial maior e, portanto, torna-se mais reativa e eficiente. Segundo Alhawat, Ashour e El-Khoja (2019) as NSP tendem a aglomerar mais facilmente do que a HS quando em contato com a massa cimentícia e assim perdem eficiência.

Existem estudos apresentando vários benefícios resultantes da utilização de HS em materiais cimentícios:

Gaitero, Campillo e Guerrero (2008) avaliaram influência da adição de 3 tipos de HS com tamanhos de partículas diferentes e 1 tipo de NSP na pasta de cimento. As adições coloidais apresentavam tamanhos de 20, 30 e 120 nm, enquanto a NSP tinha partículas primárias na dimensão de 15 nm, entretanto apresentavam-se aglomeradas com tamanho de 1400 nm. Foram incorporadas em 0% (Referência) e 6% em massa de cimento, com razão a/c de 0,4. Os autores concluíram que a resistência a compressão para a amostra de HS com tamanho de 30 nm foi a mais reativa, apresentando maior resistência a compressão (20 a 30% maior que a referência) para 28 dias de cura e maior atividade pozolânica, verificada indiretamente por DRX, ao se notar redução da intensidade do pico ($2\theta=18,05^\circ$) referente a estrutura cristalina de portlandita. De acordo, com os resultados, os autores concluíram que as HS, agem nos materiais cimentícios, através de 3 formas diferentes: reduzindo a porosidade, transformando portlandita em gel C-S-H por meio da reação pozolânica e modificando a estrutura interna do gel C-S-H, aumentando a comprimento médio das cadeias de silicato.

Berra et al. (2012) investigaram o efeito da adição de HS na trabalhabilidade e na resistência a compressão de pastas de cimento, utilizando uma quantidade mássica de 0, 0,8 e 3,8% sobre a massa de cimento. A HS apresentava dimensão de partículas em torno de 10 nm, com área superficial de (345,0 m²/g). Os autores utilizaram uma relação a/c de 0,5. Concluíram que a adição de 3,8 de HS resultou no ganho de resistência mecânica em torno de 27% em relação a amostra referência, para 28 dias de cura. Entretanto, verificaram que a adição de 0,8% não resultou em aumento na resistência a compressão das pastas de cimento. Segundo os autores, esse aumento na resistência mecânica foi consequência da reatividade da HS com os

produtos de hidratação do cimento, formando maior quantidade de gel C-S-H na massa cimentícia e, portanto, menor porosidade.

Said et al. (2012) utilizaram HS como adição em concreto. Os autores realizaram 3 traços, contendo 0,3 e 6% de HS sobre a massa de cimento, com uma razão de a/c de 0,4. As partículas da HS apresentavam tamanho de 35 nm. Foi demonstrado que a adição de HS aprimorou a resistência mecânica do concreto tanto nas primeiras idades de cura como para 28 dias. Houve aumento de 18% na resistência a compressão em relação ao concreto referência, com a adição de 6% de HS. Além disso, baseado na análise de TGA, os autores verificaram que a adição de HS (3%) diminuiu a quantidade de hidróxido de cálcio em 50%, em relação a amostra referência, para 28 dias. Isso significa que a adição de HS promove a reação pozolânica em conjunto com os produtos de hidratação do cimento, resultando no ganho de resistência mecânica. Os autores também identificaram que aumentando a concentração de HS de 3% para 6%, não houve maior consumo de Ca(OH)_2 , indicando que o aumento de resistência obtido com maior quantidade de adição é resultante do efeito “filler”.

Zapata et al. (2013) avaliaram a influência da adição de MS e HS em argamassa de cimento em diferentes porcentagens. A MS utilizada apresentava tamanho de partícula de 200 nm ($25 \text{ m}^2/\text{g}$) enquanto as partículas da HS apresentavam dimensão de 25 nm ($109 \text{ m}^2/\text{g}$). A MS foi adicionada em quantidades mássicas de 5, 10 e 15% em relação a massa de cimento e a HS em quantidades mássicas de 1, 2, 3% em relação a massa de cimento. Verificaram que a resistência a compressão foi maior para as pastas com adição de MS. A amostra de HS a 1% apresentou aumento de 20% na resistência a compressão comparada a amostra padrão. Segundo os autores, o aumento da resistência mecânica resultante da adição de MS foi consequência do efeito “filler”, enquanto para as HS o resultado estava relacionado a combinação do efeito “filler” e reação pozolânica.

Hou et al. (2015) buscaram avaliar a influência da adição de 3 diferentes distribuições granulométricas de HS (4,10 e 20 nm) em pastas de cimento. Primeiramente, de modo a explorar a reatividade pozolânica das partículas, 20 g de Ca(OH)_2 foram misturados com 5g de cada HS. A análise de TGA foi utilizada, de modo a identificar a velocidade de consumo de Ca(OH)_2 promovido por cada amostra. Os autores observaram que a constante de reação pozolânica é de 7 a 9 vezes maior para as HS de 4 nm, quando comparada as HS de demais tamanhos.

Concluíram que esse efeito se dá pela maior área superficial das partículas de menor dimensão. Além disso, testaram a influência da adição de 5% de HS no tamanho de poros da pasta de cimento e a partir dos resultados obtidos por porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP), concluíram que as HS diminuem os tamanhos dos poros da pasta de cimento, provavelmente melhorando seu desempenho em relação a resistência mecânica.

Em anos recentes, Flores et al. 2017 estudaram a incorporação de HS em pastas de cimento sob porcentagem mássica em relação a massa de cimento, em 2,5%. A dimensão das partículas era de 4 nm, com área específica superficial de 188 m²/g. Os autores obtiveram aumento de 25% na resistência a compressão da pasta de cimento para 28 dias utilizando uma concentração de 2,5% de HS. A relação a/c utilizada foi de 0,4.

Rupasinghe et al. (2017) utilizaram HS como adição em pastas de cimento. O composto foi substituído em 4, 8 e 12% em massa de cimento, com uma razão de a/c de 0,3. As partículas da HS apresentavam tamanho de 5 nm, com área superficial de 500 m²/g. Foi demonstrado, baseado na análise de TGA, que a adição de HS (12%) reduziu a quantidade de hidróxido de cálcio no meio de 40 a 50%, comparado a amostra padrão. Além disso a HS (8%) aprimorou a resistência mecânica da pasta de cimento, em de 30 a 40%, para 28 dias de cura. Os autores concluíram que a HS de 5 nm apresenta alta reatividade pozolânica, o que resultou no ganho de resistência mecânica a compressão.

Durgun e Atahan (2018) avaliaram a influência da adição de HS com sílica de fumo no concreto auto adensável. Diferentes tamanhos de HS foram utilizados e as propriedades de resistência a compressão e atividade pozolânica foram avaliadas. Os autores utilizaram HS de 5, 17 e 35 nm e em algumas dosagens igualaram as áreas superficiais das partículas pela porcentagem aplicada na mistura cimentícia. Para as HS de 5, 17 e 35 nm, incorporaram 0,3, 1 e 1,5%, respectivamente. Os autores verificaram que a partícula de 5 nm não foi a que obteve maior rendimento pozolânico, mas sim a de 17 nm, contrariando estudos como de Hou et al. 2015, Alhawat, Ashour e El-Khoja (2019) e Zhang et al. (2019). Desse modo, observaram que o tamanho e a porcentagem de adição de HS podem estar também diretamente relacionados com a eficiência da reação pozolânica, conseqüentemente influenciando nas propriedades das misturas cimentícias.

Alhawat, Ashour e El-Khoja (2019) estudaram as propriedades do concreto incorporando diferentes tamanhos de partícula de HS (5, 15 e 98,7 nm). As HS foram adicionadas ao concreto substituindo a massa de cimento em 0,25, 0,50, 0,75, 1, 1,25, 1,50, 2 e 3% para as HS de 5 e 15 nm e mais dois traços de adição de 5 e 10% para as HS de 98,7 nm. Os autores trabalharam com 3 razões de a/c (0,4, 0,5 e 0,6) de modo a avaliar a influência dessa variável no desempenho das HS em concreto. Para a a/c de 0,4 os autores observaram que para a resistência a compressão em 7 e 28 dias, todas as amostras com adição de HS apresentaram melhores resultados comparadas a amostra de concreto sem adição. Entretanto, para a HS com 98,7 nm, quantidade menor que 1% não resultou em ganho de resistência enquanto para o concreto com adição de 0,25% HS de 15 nm, houve um ganho de 16% para 28 dias, comparada a amostra sem adição. A HS com menor tamanho de partícula apresentou os melhores resultados de resistência a compressão para 7 e 28 dias até o teor de 0,75%. A partir do aumento de teor de adição de 1 até 3%, a resistência a compressão ainda continuou maior comparada ao HS de maior tamanho de partícula e a amostra sem adição, mas ficou inferior aos ganhos obtidos pela HS de 15 nm. Os resultados de a/c igual a 0,5 e 0,6, em termos de características do desempenho de HS foram parecidos, com os obtidos com razão a/c de 0,4. Os autores deram destaque ao fato de que para maiores teores de a/c a diferença dos resultados obtidos entre a amostra de concreto sem e com adição foi mais acentuada, ou seja, os ganhos de resistência em relação a amostra referência foram maiores. Os autores justificaram que em teores maiores de água, a porosidade do concreto aumenta e desse modo o efeito filler das HS é mais efetivo. Baseado nos resultados de resistência a compressão, os autores concluíram que a HS de menor tamanho é mais reativa e apresenta melhor desempenho que as demais quando substituídas em teores abaixo de 1% sobre a massa de cimento. Em teores superiores, ocorre o excesso de HS no sistema e agregação das partículas, reduzindo o desempenho da adição nessa dimensão de tamanho. Entretanto, a HS de 15 nm, no geral, obteve os maiores ganhos de resistência a compressão para 7 e 28 dias. A razão dada pelos autores é que esse tamanho de partícula apresenta dimensão ideal para o efeito filler, dispersão uniforme e reatividade pozolânica. resultados obtidos em concretos com adição de HS em relação a amostra sem adição.

Zhang et al. (2019) avaliaram a influência da adição tamanhos diferentes de partículas de HS em pasta de cimento. As dimensões das partículas das HS, eram de

30, 60 e 140 nm e foram adicionadas em 5% em relação a massa de cimento. Os autores definiram a razão a/c como 0,5. Pelo ensaio de resistência a compressão, os autores identificaram que todas as pastas de cimento com adição de HS obtiveram melhores resultados quando comparadas à amostra referência. A amostra de HS com tamanho de partícula de 60 nm apresentou maior resistência a compressão, tendo ganho de aproximadamente 15% em relação à amostra sem adição. Entretanto, para a análise de TGA, a qual mediu o consumo de Ca(OH)_2 após 3 dias de hidratação, a HS com o menor tamanho de partícula apresentou os melhores resultados, tendo 32% a menos de Ca(OH)_2 , do que a amostra referência. Segundo os autores, a HS de tamanho de 30 nm apresenta maior reatividade química e maior área superficial, promovendo efeitos de nucleação e consumo de Ca(OH)_2 mais rápido do que as demais amostras. Entretanto, a alta reatividade resultou em agregação e floculação de grande parte dessas partículas, resultando em perda de desempenho e por isso a HS de 60 nm apresentou maior ganho de resistência e maior quantidade de produtos de hidratação.

Como descrito nesta seção, existem diversos estudos utilizando NSP e HS como adição em materiais cimentícios, e os resultados de ganho de resistência mecânica e melhoria de propriedades como diminuição de porosidade, variam bastante entre os autores. Na Tabela 2 estão apresentadas as condições e conclusões resumidas dos estudos utilizando HS em matrizes cimentícias. Além disso, existem autores que identificaram resultados indesejados com a adição de NSP e HS: Ji (2005), identificou redução de resistência a compressão do concreto, comparada ao concreto sem adição, de aproximadamente 8% para 28 dias de cura, com a substituição de massa de cimento por 3,7% de HS com 15 nm de tamanho de partícula. E mais recentemente, Tsampali et al. (2019), observou um decréscimo de 6 e 25% na resistência a compressão de pastas de cimento para 28 dias de cura, para as amostras com adição de 1,5 e 3% de NSP comparada à amostra sem adição.

Segundo Alhawat, Ashour e El-Khoja (2019) isso se deve à grande diferença de condições de traço, como o teor de a/c e falta de consenso sobre qual a melhor dosagem de NSP e HS. Essa variação também ocorre devido à diferença das características das NSP e HS utilizadas, como área superficial, tamanho de partícula e pureza. Dessa forma, segundo o autor, as pesquisas sobre o efeito do tamanho de partícula e área superficial de NS no desempenho de materiais cimentícios é limitado.

Artigos recentes como desenvolvidos por Haruehansapong, Pulngern e Chuchepsakul (2014), Durgun e Atahan (2018), Alhawat, Ashour e El-Khoja (2019) e

Zhang et al. (2019) buscaram compreender de forma mais abrangente a influência de tamanhos diferentes de NSP e HS em compósitos cimentícios. Entretanto, como observado por Durgun e Atahan (2018) não somente a área superficial das partículas de HS está relacionada ao seu desempenho em conjunto com o cimento, mas também outras propriedades como o tamanho da partícula e o teor de adição.

Portanto, o presente trabalho buscou maior entendimento a respeito da influência de diferentes distribuições granulométricas de HS em matrizes cimentícias, quanto ao tamanho de partícula e teor de adição. De modo que a variável de área superficial não influenciasse nos resultados, foi igualada para todas as amostras, conforme o teor de adição de HS.

Tabela 2 – Artigos utilizando HS em matrizes cimentícias

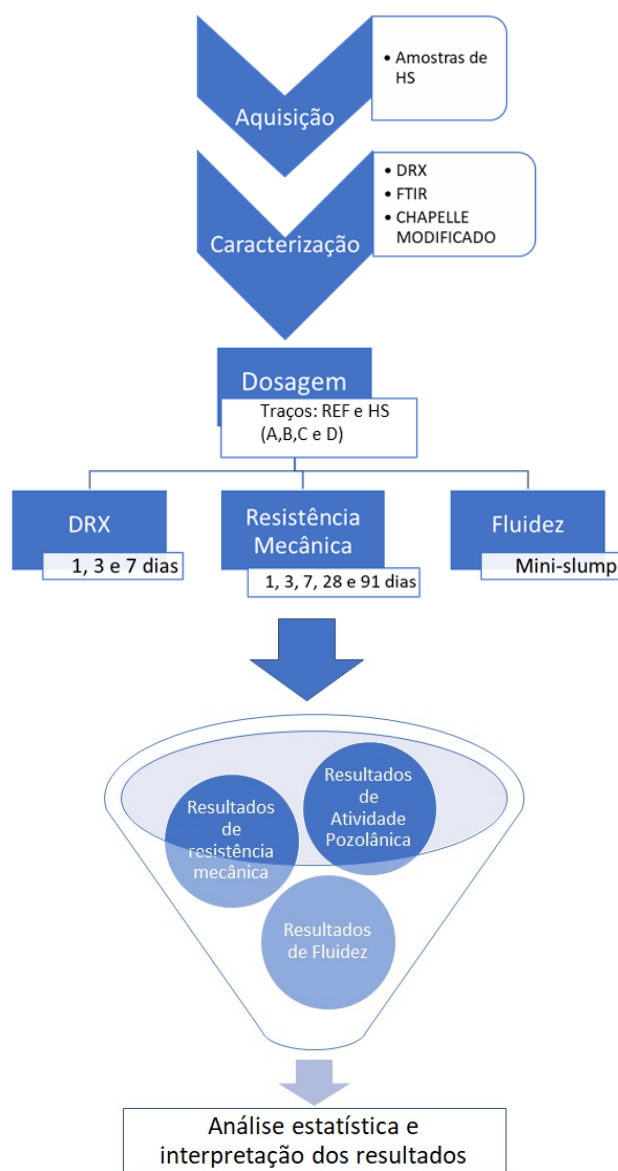
Autores	Material cimentício	Tamanho de partícula (nm)	Área Superficial (m²/g)	Teor de adição %(m/m)	Pureza de SiO₂ (%)	a/c	Adição de MS %(m/m)	Conclusões
Gaitero, Campillo e Guerrero (2008)	Pasta	20,30,120	-	0 e 6	-	0,4	-	Ganho de resistência e redução de porosidade
Berra et al. (2012)	Pasta	10	345	0, 0,8 e 3,8	-	0,5	-	Ganho de resistência
Said et al. (2012)	Concreto	35	-	0,3 e 6	-	0,4	-	Ganho de resistência, alta reatividade pozolânica
Zapata et al. (2013)	Argamassa	25	109	1,2 e 3	99,9	0,35	10 e 15	Ganho de resistência e desempenho inferior a MS
Hou et al. (2015)	Pasta	4, 10 e 20	-	5	99	0,4	-	Alta reatividade pozolânica e redução de porosidade
Flores et al. (2017)	Pasta	4	188	0 e 2,5%	93,9	0,4	-	Ganho de resistência
Rupasinghe et al. (2017)	Pasta	5	500	4,8 e 12	-	0,3	-	Ganho de resistência e alta reatividade pozolânica
Durgun e Atahan (2018)	Concreto	5, 17 e 35	80,150 e 500	0,3, 1 e 1,5, respectivamente	-	0,4	-	Ganho de resistência
Alhawat, Ashour e El-Khoja (2019)	Concreto	5, 15 e 98,7	500, 250 e 51,40	0,25, 0,50, 0,75, 1, 1,25,1,50, 2, 3, 5 e 10	-	0,4; 0,5 e 0,6	-	Ganho de resistência e alta reatividade pozolânica
Zhang et al. (2019)	Pasta de cimento	30, 60 e 140	116	0, 5	-	0,5	-	Ganho de resistência e alta reatividade pozolânica

Fonte: Autor (2019)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Conforme está ilustrado na Figura 14, o desenvolvimento do estudo e da pesquisa da influência do tamanho das partículas e teor adicionado de HS na reação pozolânica em pasta de cimento teve como ponto de partida a seleção e avaliação dos materiais a serem empregados, os equipamentos necessários para a caracterização e a análise; a verificação dos métodos de dosagem; e, por fim, os procedimentos para interpretação e análise estatística dos resultados que foram obtidos

Figura 14 - Método proposto para o desenvolvimento da pesquisa



Fonte: Autor (2019)

No presente trabalho foi utilizado o método de desenvolvimento experimental para atingir o objetivo proposto. A pesquisa foi realizada em laboratório, de acordo com procedimentos e normas experimentais e sendo necessários diversos equipamentos, dentre os quais: DRX, FTIR e prensas de ruptura de compressão mecânica. Para verificar se houve variações significativas entre os resultados e se a variável estudada apresentava ou não influência, os resultados, quando possível, foram analisados por meio da análise de variância por meio do método estatístico ANOVA e teste de Tukey.

3.1 MATERIAIS

3.1.1. Aglomerante

O aglutinante utilizado foi o cimento Portland de alta resistência inicial e resistente ao sulfato (CP-V ARI-RS). Segundo o fabricante, o produto apresentou características de acordo com as especificações da ABNT NBR 16697: 2018.

3.1.2 Água

A água utilizada está de acordo com os critérios de potabilidade recomendados pela ABNT NBR 15900-1: 2009 que exigem que a água seja potável, de modo que não haja presença de matéria orgânica ou compostos inorgânicos capazes de interferir na qualidade e desempenho dos compostos cimentícios.

3.1.3 Adição (HS)

As adições que foram usadas são quatro suspensões aquosas de sílica disponíveis comercialmente. As amostras têm diferentes distribuições de tamanho de partícula, de modo que seja possível compará-las. A Tabela 3 mostra os tamanhos das partículas, concentração em % (massa/massa) e as áreas de superfície de cada HS utilizado. O nome comercial das amostras são: CS 50 28, CS 40/125, CB 30 e CS 15-175, que neste trabalho foram denominadas como: HS A, HS B, HS C e HS D, respectivamente.

Tabela 3 – Características fornecidas pelo fabricante das HS selecionadas

Amostras	Tamanho de Partícula (nm)	Área Superficial (metro ² /g)	Concentração de sólidos % (massa/massa)
HS A	35,00	80,00	50,00
HS B	12,00	270,00	40,00
HS C	8,00	310,00	30,00
HS D	3,00	750,00	15,00

Fonte: Autor (2019)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização das amostras de HS por DRX E FTIR

Para a caracterização das amostras de HS, foi utilizada a técnica de difração pelo método do pó, por DRX. As amostras foram preparadas com secagem em estufa por 24 h a 60 °C, a fim de evitar possíveis danos à estrutura das HS. No final deste processo, as amostras foram moídas até o tamanho de partícula fina e passadas por uma peneira de malha 200 para obter partículas de tamanho uniforme. O pó fino foi preparado no porta amostra e inserido no equipamento de medição. Os testes foram realizados em um difratômetro de raios X, D2 PHASER, Bruker, apresentado na Figura 15. A análise foi realizada entre 5,00° e 70,00° 2θ, com passo angular de 0,02° 2θ e tempo por passo de 1,00 s. Na coleta, foi utilizado um tubo com ânodo de cobre, 30 kV / 10 mA e fenda divergente de 1.

Figura 15 – Difratômetro de Raio X, D2 PHASER, Bruker



Fonte: Autor (2019)

Além disso, as adições também foram caracterizadas por FTIR, de modo a identificar os grupos funcionais das amostras de HS utilizadas neste trabalho.

Conforme é possível visualizar na Figura 16, foi utilizado o equipamento FTIR 70v, equipado com acessório de reflexão total atenuado (ATR). Para os ensaios de FTIR, as amostras de HS foram preparadas de maneira semelhante à análise de DRX. Para o ATR, as amostras foram colocadas em contato direto com o cristal de diamante. Todas as medidas foram coletadas na faixa de 4000-400 cm^{-1} . Os espectros foram medidos com resolução de 4,0 cm^{-1} , acumulando um total de 32 varreduras por amostra analisada. O detector utilizado foi o DLATGS com janela de KBr.

Figura 16 – FTIR Vertex 70v, Bruker



Fonte: Autor (2019)

3.2.2 Avaliação direta da atividade pozolânica das adições pelo teste de Chapelle modificado.

O método de Chapelle modificado foi adotado de modo a determinar a quantidade ou a capacidade de uma determinada adição mineral, por ação pozolânica, em fixar cal, para formação de compostos de hidratação. A determinação direta ocorre basicamente da seguinte forma: uma mistura de 1 g de adição mineral e 2 g de óxido de cálcio (CaO) em 250 mL de água é mantida sob agitação, por um período de 16 horas a temperatura próxima de 90 °C. O equipamento utilizado para o procedimento de aquecimento estável e agitação foi o HBR 4-Digital da IKA, conforme apresentado na Figura 17. Após a reação, a mistura passa por uma etapa de titulação e com base no volume gasto, o índice de Chapelle modificado é

calculado. O resultado é obtido pela Equação 8 e é dado em quantidade de hidróxido de cálcio fixado por grama de adição mineral. Segundo especificado pela norma NBR 15895 (2010), o limite mínimo para que um material seja considerado pozolânico é de 750 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$. Inferior a esse valor, o material não é considerado reativo e, portanto, não é pozolânico.

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{28.(v3-v2).fc}{m2} . 1,32 \quad (8)$$

Figura 17 – Equipamento de banho de aquecimento HBR 4-Digital, IKA



Fonte: Autor (2019)

Uma vez que o objetivo deste estudo foi avaliar a influência de HS com diferentes distribuições granulométricas, quanto ao tamanho de partícula e teor de adição, foi necessário alterar a dosagem especificada na norma do método de Chapelle modificado. A metodologia consiste em igualar as áreas superficiais totais fornecidas pelas partículas de HS, para a reação química com o Ca(OH)_2 presente no sistema, alterando as concentrações de adições. Essa metodologia foi baseada no trabalho recente desenvolvido por Durgun e Atahan (2018). Os autores utilizaram essa linha de pesquisa de forma a comparar o desempenho mecânico de concretos que continham diferentes quantidades de adições de HS, de modo a constatar qual o fator mais relevante (concentração ou área superficial), no caso do desenvolvimento de

estudos com nanomateriais. Portanto, no presente trabalho, a amostra com maior tamanho de partícula e, assim, menor área superficial, foi adicionada na mesma quantidade exigida pela NBR 15895 (2010). Entretanto, de forma que a área superficial total fornecida fosse igual para todas as adições, as HS com menor tamanho de partícula, foram adicionadas em quantidades menores, como pode ser observado de acordo com a Tabela 4. O conteúdo foi baseado na massa sólida de SiO_2 de cada amostra. A massa de água presente na HS foi descontada para obter um volume igual para todas as amostras.

Tabela 4: Dosagem de cada HS utilizada para o ensaio de método de Chapelle

Amostras	Área Superficial (m^2/g)	Massa de SiO_2 para o Chapelle Modificado (g)	Área Superficial total fornecida (m^2/g)	Massa total de HS (g)	Massa de água (g)
HS A	80,00	1,00	80,00	2,00	249,00
HS B	270,00	0,29	80,00	0,74	249,55
HS C	310,00	0,26	80,00	0,86	249,39
HS D	750,00	0,11	80,00	0,71	249,39

Fonte: Autor (2019)

3.2.3 Dosagem e mistura dos componentes das pastas de cimento para os testes de fluidez, resistência à compressão e DRX.

As dosagens de pasta de cimento foram baseadas na ABNT NBR 7215: 2019, a mesma utilizada para os ensaios de resistência à compressão da argamassa de cimento. O conteúdo de adição adicionado à pasta de cimento dependia da área de superfície de cada amostra, pois era desejado igualar a área superficial final para todas as amostras de HS. Além disso, o conteúdo foi baseado na massa sólida de SiO_2 de cada amostra em relação à massa de cimento. A massa de água HS contida em cada amostra foi descontada para obter uma relação a/c igual para todas as amostras. A Tabela 5 mostra o traço para dosagem em porcentagem proposta para cada material presente na pasta de cimento. A linha de raciocínio foi a mesma utilizada para dosagem do teste de Chapelle modificado. Como a amostra HS A tinha um tamanho de partícula maior e, portanto, uma área superficial menor, foi adicionado com um conteúdo mais alto (3%) do que as outras amostras. A porcentagem de 3% foi escolhida pois muitos estudos usaram como base esse mesmo teor de adição (ZAPATA et al., 2013; ALHAWAT; ASHOUR; EL-KHOJA, 2019; DURGUN %

ATAHAN., 2019). Além disso, a escolha possibilita com que as HS de menor tamanho de partícula possam ser adicionadas em uma quantidade de modo que não diminuam a trabalhabilidade das pastas de cimento, como reportado por Alhawat, Ashour e El-Khoja (2019). As demais HS (HS B, HS C e HS D), devido às suas áreas de superfície crescentes, foram adicionadas a 0,89%, 0,77% e 0,32%, respectivamente.

Tabela 5 – Traço para as dosagens das pastas de cimento

Pastas de Cimento (PC)	Cimento (%)	Água (%)	SiO ₂ (%)	HS (%)	Área Superficial total fornecida (m ² /g)
Referência	100,00	48	-	-	-
HS A	100,00	48	3,00	6,00	2400,00
HS B	100,00	48	0,89	2,20	2400,00
HS C	100,00	48	0,77	2,55	2400,00
HS D	100,00	48	0,32	2,10	2400,00

Fonte: Autor (2019)

A mistura dos componentes foi realizada em um misturador industrial de baixa velocidade. A mistura de água com cimento foi realizada por 90 s e, em seguida, com uma espátula, o material retido na parede do misturador foi removido e a HS foi adicionada, menos para a amostra de referência. Após este procedimento, o liquidificador foi ativado novamente por mais 60 segundos.

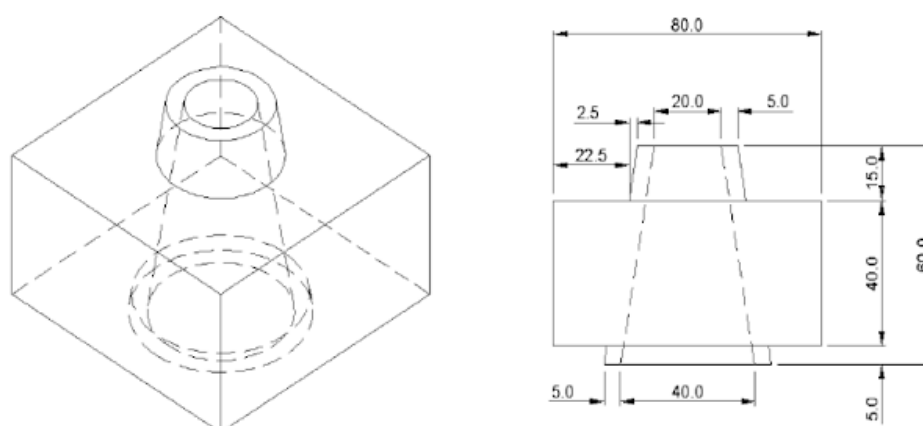
3.2.4 Avaliação da fluidez das pastas de cimento pelo teste de mini abatimento

O ensaio de abatimento das pastas de cimento é importante pois caso haja perda significativa de trabalhabilidade com adição dos HS pode ocorrer prejuízos a coerência dos resultados obtidos no rompimento de resistência mecânica. Isso pois, menor trabalhabilidade significa pior adensamento e desse modo menor resistência mecânica.

O método de mini abatimento foi descrito por Kantro (1980) e consiste na utilização de um molde em formato de cone com proporções especificadas na Figura 18. Além do molde, é necessária uma placa de vidro ou acrílico, a qual, apresenta em sua superfície uma folha de papel milimetrado que é referência para medida de diâmetro de espalhamento da pasta de cimento. O procedimento segue as seguintes diretrizes: o molde deve ser preenchido até o topo de sua superfície com a pasta e em

seguida removido verticalmente, permitindo que a pasta espalhe pela folha. Após a estabilidade do espalhamento, com ajuda de um paquímetro, devem ser medidos dois diâmetros perpendiculares e tirado uma média dos valores. O número obtido representa o espalhamento da pasta ensaiada.

Figura 18- Croqui do molde utilizado para o ensaio de mini abatimento



Fonte: Modificado de MONTE (2003)

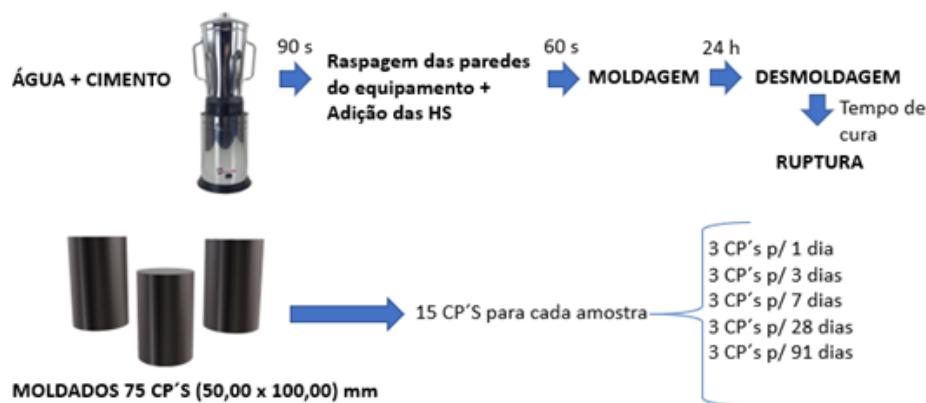
3.2.5 Avaliação da influência da HS na resistência à compressão de pastas de cimento por ruptura mecânica

As amostras cilíndricas para teste de ruptura por compressão foram moldadas com base na ABNT NBR 7215: 2019. Conforme é ilustrado na Figura 19, cada pasta de cimento foi preparada para avaliação de ruptura nas idades de 1, 3, 7, 28 e 90 dias. Foram preparados 15 corpos de prova cilíndricos de dimensões de (50,00 x 100,00) mm para cada pasta de cimento. Deste conjunto, três corpos de prova foram testados para cada idade de ruptura, totalizando 75 corpos de prova rompidos.

Após a moldagem, as massas de cimento foram mantidas nas primeiras 24 horas em câmara úmida com umidade acima de 95%. Após esse período, quando desmoldadas, as massas de cimento relacionadas a 3,7, 28 e 90 dias de ruptura foram submersas em banho-maria de cal até a idade desejada. Massas de cimento relacionadas a 1 dia foram testadas logo após a desmoldagem. Para realizar os testes

de compressão, foi utilizada uma máquina de teste EMIC devidamente calibrada, modelo DL 10.000.

Figura 19 – Esquema do método para mistura e moldagem das pastas de cimento.

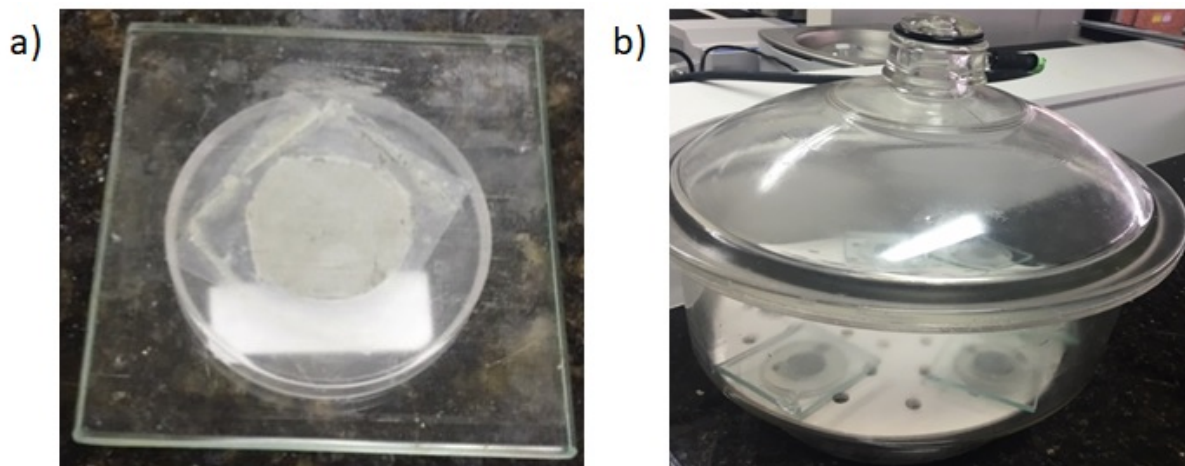


Fonte: Autor (2019)

3.2.6 Avaliação do consumo de Ca(OH)_2 pelo ensaio de DRX

Segundo Alhawat, Ashour e El-Khoja (2019), a reação pozolânica promovida pela HS em conjunto com os componentes de hidratação do cimento, ocorre principalmente em 1,3 e 7 dias de hidratação. Dessa forma, de modo a semiquantificar o consumo de Ca(OH)_2 resultante da adição de HS em pasta de cimentos, cada amostra foi avaliada para 1,3 e 7 dias de hidratação pelo método de DRX. As pastas de cimento foram preparadas com as especificações de dosagem mostradas na Tabela 4. Elas foram estocadas a 20 °C, e conforme é possível visualizar na Figura 20, diretamente colocadas no porta-amostra de DRX e cobertas por um filme de PVC. Foram armazenadas sob vácuo até a idade de cura desejada, para evitar a carbonatação das mesmas. Na idade da análise, os porta-amostra contendo as pastas de cimento foram inseridos diretamente no equipamento para medição. A análise foi realizada entre 5,00° e 70,00° 2θ, com passo angular de 0,02° 2θ e tempo por passo de 1,00 s. Na coleta, foi utilizado um tubo com ânodo de cobre, 30 kV / 10 mA e fenda divergente de 1. Após a medição, os difratogramas foram exportados para o software EVA da Bruker e a análise semi quantitativa dos picos de difração relativos a estrutura de Ca(OH)_2 foi realizada para cada idade de cura.

Figura 20 – Método de estocagem das pastas de cimento in situ, sendo em a) pasta de cimento coberta com filme plástico e uma placa de vidro reta b) pastas de cimento no vácuo.



Fonte: Autor (2019)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ADIÇÃO POR FTIR E DRX

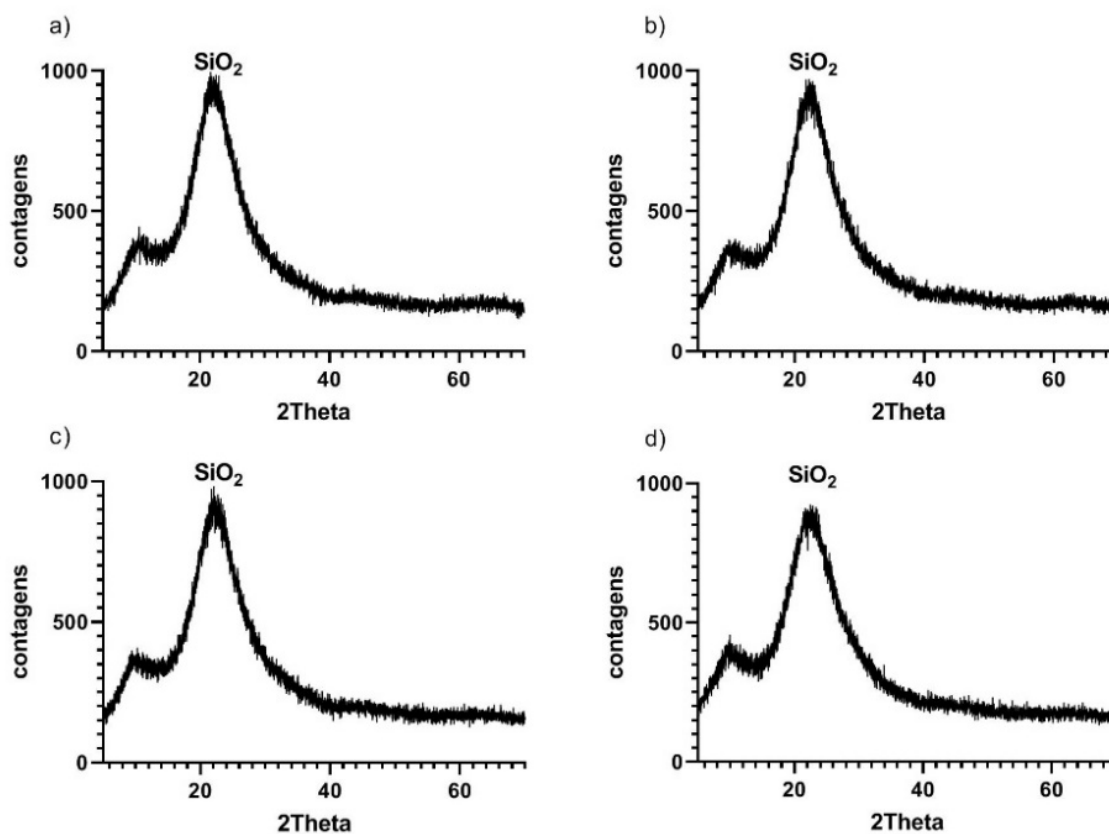
As amostras de HS selecionadas foram caracterizadas por diferentes metodologias, cujos resultados serão descritos no presente capítulo.

4.1.1 Caracterização das amostras de HS por DRX

Com base nos trabalhos de Oliveira, Schnitzler e Zarbin (2003), Moreira et al. (2011) e Kalinke e Zarbin (2014), os quais, caracterizaram o grau de cristalinidade de nanoestruturas utilizando a análise de DRX, sabe-se que nanopartículas e conseqüentemente, cristalitos com dimensões inferiores a 1 μm são responsáveis pelo alargamento à meia altura e redução de intensidade dos seus picos de difração correspondentes. Isso significa que o padrão de difratograma de nanopartículas exibe picos largos e de baixa intensidade, mesmo quando são altamente cristalinas, não podendo ser confundidas como partículas amorfas. A partir disso, e observando a baixa definição dos picos correspondentes de sílica, como é mostrado na Figura 21, seria possível afirmar que as amostras apresentavam partículas nanométricas e de estrutura cristalina. Entretanto, com base em diversas publicações da literatura (HOPPE FILHO et al., 2017; OU et al., 2010; QING et al., 2007; SHARMA; ALI; SINGH, 2019; ZHANG et al., 2019), e tendo em vista que os padrões de difração correspondentes da nanopartículas de sílica cristalina são diferentes dos observados nos difratogramas (pico de maior intensidade em $2\theta = 26,5^\circ$) (SULTANA et al., 2014), o halo identificado na posição $2\theta = 21.80\text{-}22.00^\circ$ está relacionado ao comportamento de difração da estrutura de SiO_2 amorfa. Portanto, para todas as amostras, a sílica não apresentava estrutura organizada ou cristalina, sendo então, amorfa. A área do halo amorfo de cada amostra foi semi quantificada pelo software EVA e os resultados são mostrados na Tabela 6. Foi possível identificar que a área foi semelhante para as quatro amostras e, com base nos testes ANOVA e de Tukey, os resultados não apresentam diferenças significativas. Isso indicou que as amostras de HS foram

iguais quando relacionadas à qualidade amorfa do SiO₂. Além disso, não foram detectadas impurezas cristalinas, por meio dessa técnica de análise.

Figura 21 - Difratoograma de amostras de HS, sendo a) HS A; b) HS B; c) HS C; d) HS D.



Fonte: Autor (2019)

Tabela 6- Área média calculada do halo amorfo na posição $2\theta = 21,80^\circ - 22,00^\circ$ para cada amostra de HS.

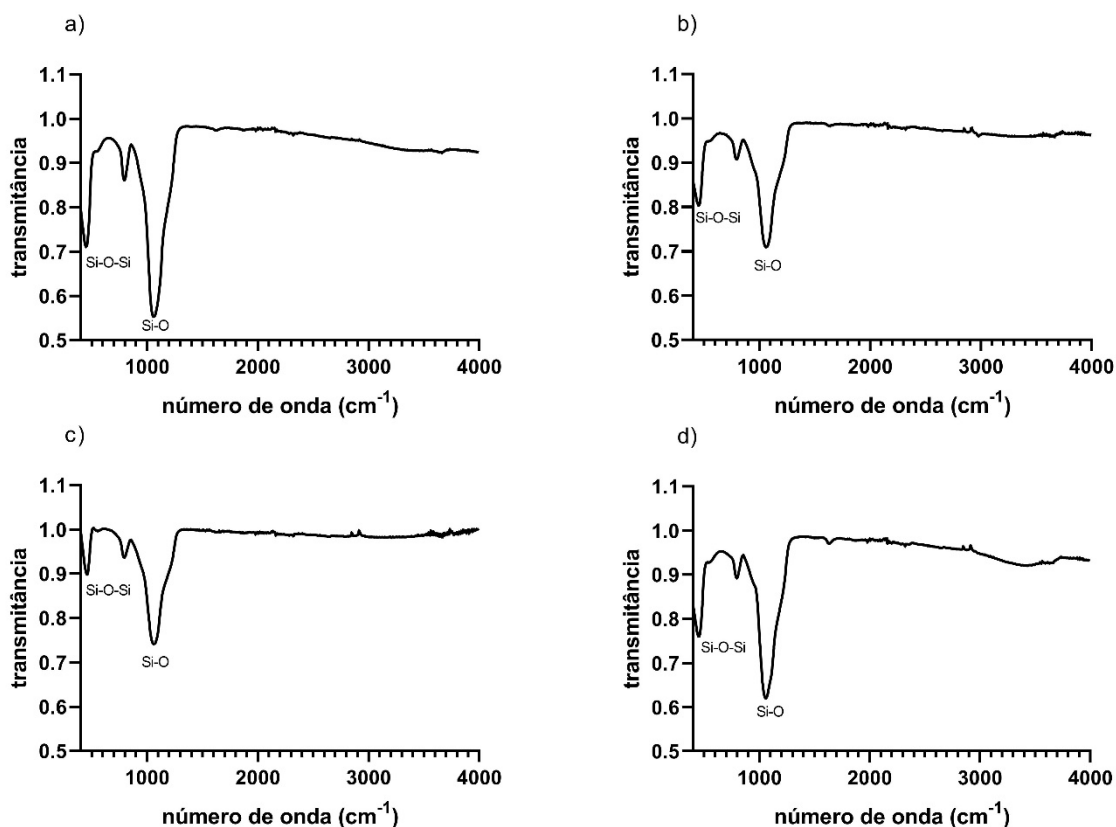
Amostras	Área Média (Contagem X 2θ)
HS A	306.20
HS B	305.00
HS C	305.20
HS D	306.90

Fonte: Autor (2019)

4.1.2 Caracterização das amostras de HS por FTIR

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras HS são apresentados na Figura 22. Com base na literatura (OU et al., 2010; METIN et al., 2010), foi possível identificar, para o número de onda de 430 e 800 cm^{-1} , o aparecimento de absorções no espectro, relacionadas às vibrações das ligações Si-O-Si. Além disso, as absorções entre 1000-1150 cm^{-1} referem-se ao estiramento característico das ligações de Si-O. A ausência de demais grupos funcionais, corrobora com os resultados obtidos por DRX, pois pela análise de FTIR não foram detectadas impurezas ou compostos químicos além do SiO_2 .

Figura 22 – Espectros de FTIR para as amostras de HS. a) HS A; b) HS B; c) HS C; d) HS D



Fonte: Autor (2019)

4.2 AVALIAÇÃO DIRETA DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DAS ADIÇÕES PELO TESTE DE CHAPELLE MODIFICADO

Os resultados obtidos pelo método de Chapelle modificado são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Resultados do Método de Chapelle Modificado para cada amostra de HS

Amostras	Volume médio de HCl gasto na titulação (mL)	Fator de Correção do HCl 0,1M	Índice de Chapelle Modificado (Ca(OH) ₂ mg/g)
Referência	54,4±0.10	1,04	-
HS A	20,30±0.10		1037,00
HS B	47,60±0.10		880,00
HS C	45,30±0.10		1352,00
HS D	46±0.10		3018,00

Fonte: Autor (2019)

A amostra de HS A apresentou o menor gasto de HCl para titulação, demonstrando maior consumo de Ca(OH)₂ entre todas as amostras. O gasto de volume de HCl em comparação com a referência foi 63% menor para a amostra de HS A.

As demais amostras, HS B, HS C e HS D apresentaram resultados similares de gasto de volume de HCl, das quais, a amostra HS C apresentou os menores valores de consumo. O valor obtido foi aproximadamente 17% menor que o resultado do teste de referência. Além disso, o consumo de titulação de HCl da amostra HS A foi 55,18% menor que o consumo da amostra HS C.

Assim, os resultados obtidos para o gasto de volume de HCl indicam que, para a mesma área de adição de superfície, a amostra HS A, que possui o maior tamanho de partícula e porcentagem de adição, alcançou o maior consumo de Ca(OH)₂. Os resultados mostraram que a eficiência da reação pozolânica em um sistema contendo HS e Ca(OH)₂ está relacionado não apenas a área superficial das NS, mas também de seu tamanho e conteúdo de adição.

Entretanto, quando os resultados são analisados, considerando que os níveis de adição de HS são iguais para todas as amostras, portanto, 1,00g de material de cada HS, a amostra HS D apresentou melhor desempenho pozolânico. Como mostra

a Tabela 7, analisando os resultados em termos do Índice de Chapelle modificado, expresso como consumo de Ca(OH)_2 mg/g de material, foi possível identificar que a adição de 1,00 g de HS D permitia um consumo de 3018,00 mg de Ca(OH)_2 , enquanto a adição de 1,00 g de HS A reage com apenas 1037,00 mg.

A amostra HS A apresentou menor consumo de HCl e, portanto, maior quantidade de Ca(OH)_2 reagiu. Isso ocorreu porque foi adicionada em quantidade maior que as demais amostras, para a igualdade das áreas de superfície entre todas. Porém, ao analisar os resultados, considerando conteúdo igual de adição e diferentes áreas de superfície, a amostra HS D apresentou melhor desempenho pozolânico. Isso corroborou com os resultados obtidos pelos autores Gaitero, Campillo e Guerrero (2008), Hou et al. (2015), Alhawat, Ashour e El-Khoja, (2019), Sharma, Ali e Singh (2019) e Zhang et al. (2019) que indicaram que quanto menor o tamanho individual das NS e, portanto, a maior área superficial, maior será o índice de atividade pozolânica. Como exceção dessa tendência, a amostra HS B apresentou menor consumo de Ca(OH)_2 que a HS A, que possui um tamanho de partícula maior.

4.3 AVALIAÇÃO DA FLUIDEZ DAS PASTAS DE CIMENTO PELO TESTE DE MINI-ABATIMENTO

Os dados de dispersão, bem como a temperatura e a umidade, são apresentados na Tabela 8. Houve uma diminuição no diâmetro médio de dispersão para amostras com adição de HS e isso foi verificado para aquelas com maior teor de adição. É possível observar que a pasta de cimento com adição de HS A (CP HS A) apresentou menor espalhamento, enquanto a referência obteve maior fluidez entre todas as amostras.

Tabela 8- Resultados do teste de mini abatimento para cada amostra de HS

Amostras	Diâmetro médio de espalhamento (mm)
Referência	45,00±10.00
HS A	35,00±10.00
HS B	38,00±10.00
HS C	38,00±10.00
HS D	40,00±10.00

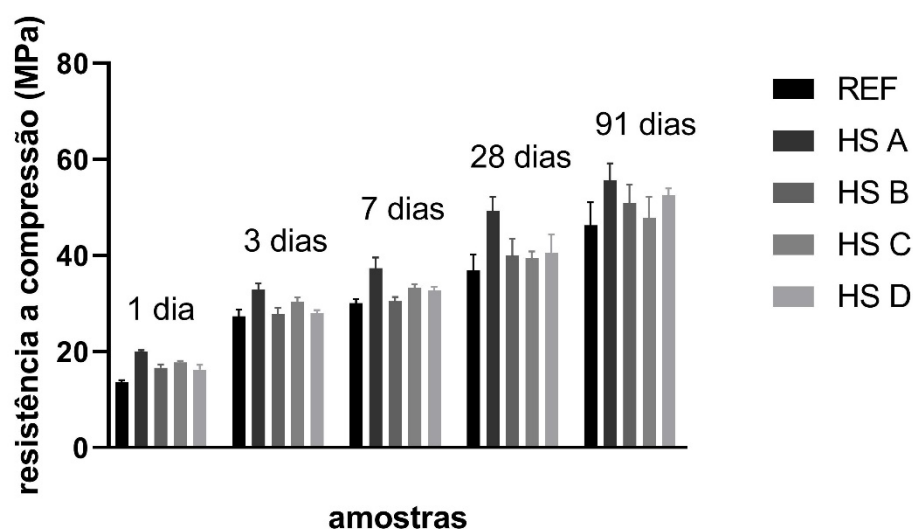
Fonte: Autor (2019)

Com base na incerteza de medição do instrumento utilizado, foi possível verificar que os resultados de espalhamento obtidos pelas pastas de cimento (PC) PC HS D, PC HS C, PC HS B e PC HS A foram similares. A perda observada de trabalhabilidade corrobora com a literatura (QING et al., 2007; DURGUN e ATAHAN, 2018). No entanto, essa perda de espalhamento não afetou a confecção dos espécimes, que foram moldados e não se desagregaram após a desmoldagem. Como é mostrado na tabela 6, a perda de trabalhabilidade das pastas de cimento aumentou com o aumento do teor de adição de HS, que é maior para CP HS A e menor para CP HS D.

4.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA HS NA RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DAS PASTAS DE CIMENTO POR RUPTURA MECÂNICA

Para a avaliação da influência da HS no desempenho mecânico das pastas de cimento, como mostrado na Figura 23 e na Tabela 9, para todas as amostras com adição, foi possível identificar um aumento na resistência mecânica média à compressão com o avanço da idade da análise e em relação à amostra de referência. O maior valor percentual de aumento foi para a pasta de cimento CP HS A, com adição de 3% em massa por massa de cimento. A pasta apresentou o maior valor de resistência para todas as idades analisadas. Além disso, foi obtido um aumento de resistência em relação à amostra de referência, de 46,32; 20,00; 24,25; 33,00 e 20% para 1,3, 7, 28 e 91 dias, respectivamente.

Figura 23 – Resultados médios de resistência mecânica à compressão axial para as pastas de cimento analisadas.



Fonte: Autor (2019)

Tabela 9 – Resultados de resistência mecânica à compressão axial obtidos para 1, 3, 7, 28 e 91 dias.

Idade (dias)		REF	HS A	HS B	HS C	HS D
1	a	13,50	19,70	17,30	18,00	16,90
	b	13,20	20,30	16,60	17,40	15,10
	c	14,10	19,90	15,90	17,80	16,70
Média		13,60	19,97	16,60	17,73	16,23
3	a	27,90	31,50	27,40	31,30	28,70
	b	28,40	34,20	26,90	29,40	27,70
	c	25,70	32,90	29,30	30,30	27,70
Média		27,33	32,87	27,87	30,33	28,03
7	a	29,20	34,80	29,40	32,40	31,90
	b	30,60	38,10	30,90	33,60	33,00
	c	30,50	39,10	31,10	33,80	33,30
Média		30,10	37,33	30,47	33,27	32,73
28	a	40,60	46,00	36,20	38,60	36,20
	b	34,40	51,80	40,70	41,00	43,80
	c	35,60	50,00	43,00	38,90	41,40
Média		36,87	49,27	39,97	39,50	40,47
91	a	51,70	57,70	49,40	43,20	51,00
	b	42,60	57,70	55,30	48,40	52,80
	c	44,50	51,70	48,10	51,90	53,80
Média		46,27	55,70	50,93	47,83	52,53

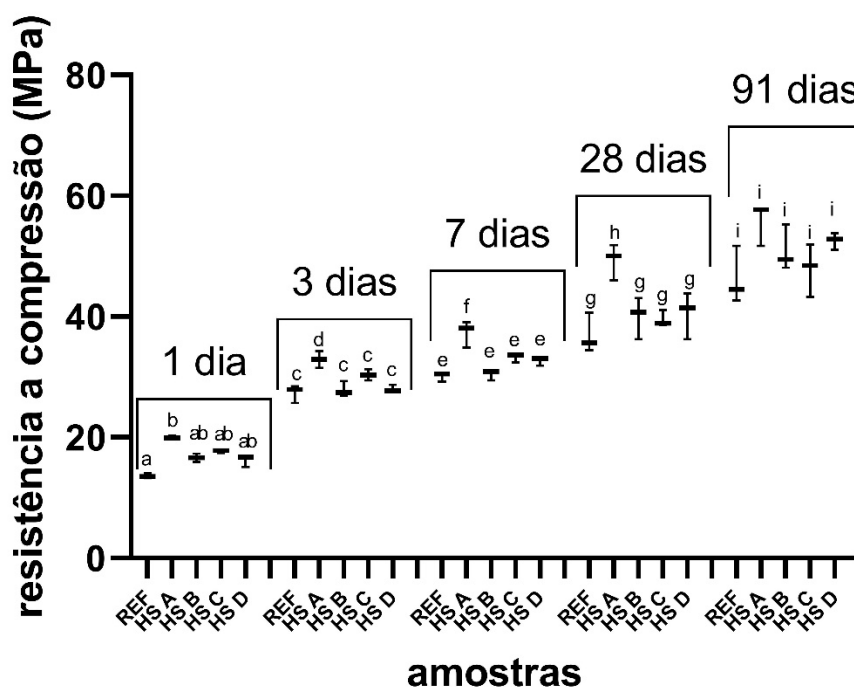
Fonte: Autor (2019)

Além disso, pode-se observar que as pastas com adição de 3% de HS A e 0,7% de HS C permitiram que o composto cimentício atingisse uma resistência mecânica em 3 dias de cura, superior à amostra de referência em 7 dias. Ou seja, com a adição do produto, foi alcançada uma resistência de 7 dias com apenas 3 dias de cura. Em termos práticos, por exemplo, isso poderia reduzir os prazos de construção e aumentar a eficiência da produção de pré-moldados.

Os resultados também mostraram que a pasta de cimento de referência apresentou os menores valores de resistência à compressão para todas as idades. Isso indicou que a adição de HS, mesmo em baixas concentrações, foi capaz de aumentar a resistência mecânica de compósitos cimentícios. Ainda, o aumento na resistência à compressão obtido entre 1 e 3 dias de cura foi maior para a amostra de referência. Enquanto esta obteve um aumento de 101% no período, para as amostras CP HS D, CP HS C, CP HS B e CP HS A foi verificada uma alteração positiva da propriedade em 72,83%, 71,18%, 67,50 e 65,33%, respectivamente. Isso indica que a ação da HS foi mais intensa nas primeiras 24 horas de hidratação, atuando como um local de nucleação de C-S-H e consumindo Ca(OH)_2 quando este foi formado, o que está relacionado à ação do nanomaterial devido à sua alta reatividade superficial, e também à atividade pozolânica por ele proporcionada (HOU et al., 2015; QING et al., 2007 e ZHANG et al., 2019). Após 1 dia de hidratação, a ação da NS tende a desacelerar e a diferença de resistência entre as amostras adicionadas e a amostra de referência tende a diminuir.

Com base nos testes ANOVA e Tukey demonstrados na Figura 24, foi possível verificar que os resultados de resistência mecânica obtidos pelas pastas de cimento CP HS D, CP HS C e CP HS B foram estatisticamente iguais para todas as idades. A amostra com adição de HS C apresentou resultados ligeiramente superiores às demais nos primeiros 7 dias de cura, mas não houve aumento estatisticamente significativo. Aos 28 e 90 dias, a CP HS D, apresentou resultados superiores as amostras CP HS C e CP HS B, entretanto, também não foram estatisticamente diferentes.

Figura 24 – Resistência mecânica à compressão axial para 1, 3, 7, 28 e 91 dias de ruptura. Letras iguais representam valores que não mostram diferenças significativas entre elas, enquanto letras diferentes representam diferenças significativas de acordo com o teste ANOVA e Tukey.



Fonte: Autor (2019)

A partir dos resultados estatísticos, não considerando somente a média dos resultados, foi possível identificar também, que a partir dos 3 dias de idade de cura, os valores de resistência encontrados para as amostras CP HS B, CP HS C e CP HS D foram iguais aos valores encontrados para a amostra referência.

Os valores de resistência mecânica obtidos mostraram que, para a mesma área total de HS adicionada, a pasta de cimento com adição de 3% HS A, com o maior tamanho de partícula, apresentou melhor desempenho que as demais. Isso indicou que, para o efeito da resistência mecânica, não é apenas a área superficial da HS que influencia, mas também o tamanho e a concentração da adição.

No entanto, analisando o resultado em termos de influência relativa, ou seja, em relação ao ganho de resistência mecânica por quantidade de adição de HS, a amostra de CP HS D apresentou melhor desempenho. Isso porque, com a adição de apenas 0,32% em massa por massa de cimento, a pasta apresentou aumento de

resistência de 19, 2, 8, 10 e 13%, para as idades de ruptura de 1, 3, 7, 28 e 91 dias, respectivamente. Enquanto a adição de 3% de HS D aumentou a resistência à compressão em 46, 20, 24, 33 e 20% em 1, 3, 7, 28 e 91 dias, respectivamente.

Portanto, de acordo com os resultados obtidos no teste de resistência mecânica à compressão axial, foi possível identificar que quanto menor o tamanho e maior área superficial da partícula individualizada, melhor seu desempenho para aumentar a resistência da pasta de cimento, quando adicionado em quantidades iguais. Esses dados foram consistentes com as conclusões obtidas na literatura (FLORES et al., 2017; KUNTHER; FERREIRO; SKIBSTED, 2017; GAITERO; CAMPILLO; GUERRERO, 2008; BERRA et al., 2012; RUPASINGHE et al., 2017; ZHANG et al., 2019).

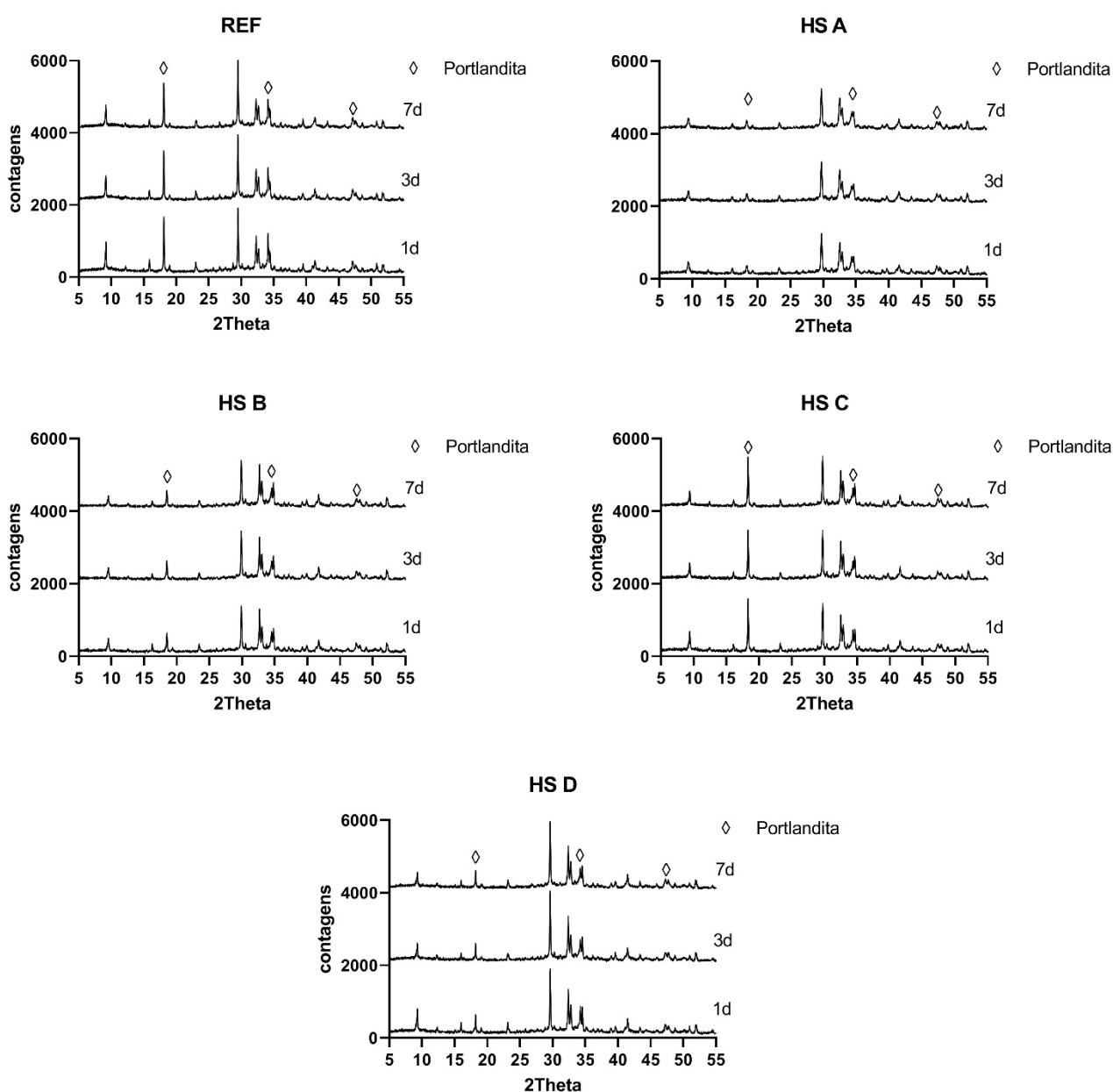
4.5 AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE Ca(OH)_2 PELO ENSAIO DE DRX

O comportamento de hidratação de 1, 3 e 7 dias para cada amostra de pasta de cimento, avaliado por DRX, está apresentado na Figura 25. Para todas as amostras foi possível observar a presença dos picos representativos das principais fases de cimento e dos produtos de hidratação, em especial, os padrões que correspondem a fase de portlandita (Ca(OH)_2) em $2\theta=18,1^\circ$, $34,1^\circ$ e $47,1^\circ$. Segundo a literatura (QING et al. 2007) , as alterações observadas nos picos deste produto decorrentes do processo de hidratação do cimento são mais notáveis para o pico de maior intensidade, no caso o $2\theta=18,1^\circ$, resultado da orientação preferencial dos cristais de portlandita na reflexão dos planos (0 0 1).

Portanto, para a amostra referência, observou-se que o pico de maior intensidade, em $2\theta=18,1^\circ$, atingiu sua intensidade máxima (1659 contagens) para 1 dia de hidratação e nas idades de 3 e 7 dias, a intensidade reduziu para 1501 contagens e 1376 contagens, respectivamente. Isso é explicado por dois motivos principais: (i) o CP-V ARI RS, por si só, apresenta uma pequena quantidade de adição pozolânica, a qual, possivelmente reagiu nas idades seguintes com o Ca(OH)_2 diminuindo a intensidade do pico; e (ii) é possível que tenha ocorrido a transformação de uma parte de portlandita em calcita (CaCO_3), processo conhecido como carbonatação. Segundo Lim e Mondal (2015), a carbonatação consiste em uma reação envolvendo dióxido de carbono (CO_2) e íons Ca^+/OH^- , provenientes do $(\text{CaOH})_2$, tendo como produto a calcita. Esse processo pôde ser evidenciado no

difratograma da amostra referência. O pico representativo da calcita é o $2\theta=29,5^\circ$, o qual, apresentou um aumento de intensidade conforme o avanço da idade de hidratação. Como a calcita é uma fase pouco solúvel em meio cimentício, o pico deveria se manter igual para todas as idades de cura e, portanto, como houve alteração dessa intensidade é possível afirmar que parte do hidróxido de cálcio reagiu com o CO_2 presente no ar e formou maior quantidade de calcita.

Figura 25 – Difratogramas das amostras analisadas para as idades de 1,3 e 7 dias



Fonte: Autor (2019)

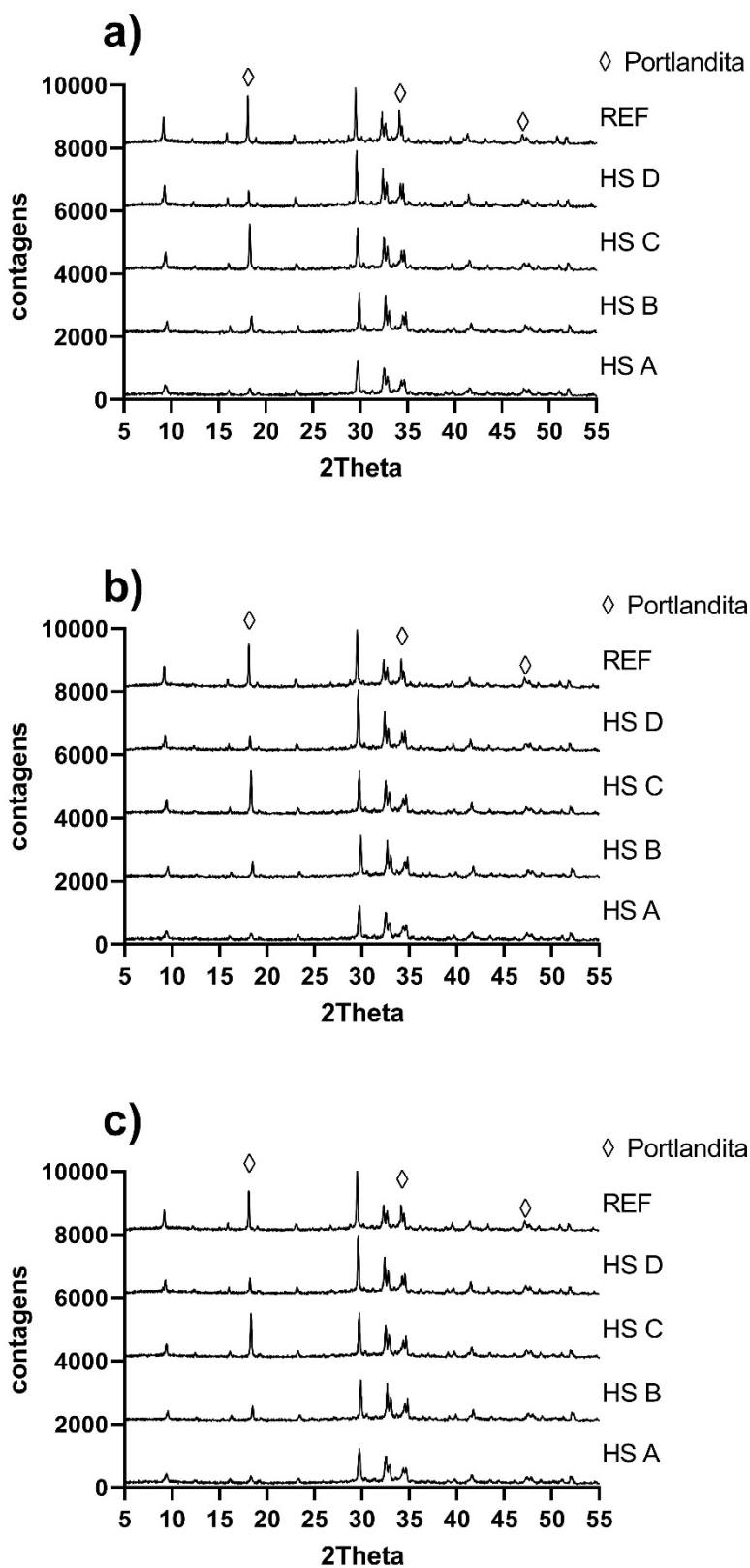
Como é mostrado na Figura 25, as amostras com adição de HS D, HS C e HS B apresentaram valores de intensidade máxima para os picos de portlandita para 1 dia de hidratação. Na idade seguinte de análise, os picos respectivos, das amostras de HS D, HS C e HS B, apresentaram redução de sua intensidade, devido a continuação da reação pozolânica e pela carbonatação de uma parte do Ca(OH)_2 . Entretanto, para a idade de 7 dias, os mesmos picos não apresentaram alterações de intensidade, indicando o esgotamento da reação pozolânica (que tende a ocorrer nas primeiras idades) e não carbonatação do Ca(OH)_2 (QING et al., 2007; SENFF et al., 2009; AGGARWAL; SINGH; AGGARWAL, 2015; HOU et al., 2015). O comportamento observado, mostrou-se diferente do evidenciado pelos difratogramas da amostra referência. Isso indica que a adição das HS reduziu a carbonatação das pastas de cimento a partir de 1 dia de cura e acelerou a ocorrência de reações pozolânicas no sistema.

Na Figura 25, também foi possível observar o comportamento de hidratação da amostra com adição de HS A. Foi identificado que os valores de intensidade para o pico de portlandita $2\theta=18,1$, foram semelhantes para todas as idades de hidratação analisadas, estando na faixa de 340-360 cnt. Foi evidenciado também, que o pico de calcita não apresentou alterações com o avanço das idades de cura, indicando que houve baixa taxa de carbonatação do Ca(OH)_2 . Isso indicou que a adição de HS A, acelerou a reação pozolânica na pasta de cimento e impediu a sua carbonatação a partir de 1 dia cura. Segundo Lim e Mondal (2015), isso é explicado pois a adição de nanopartículas de sílica, diminui a permeabilidade das pastas de cimento, reduzindo a entrada e propagação de dióxido de carbono através do material, consequentemente reduzindo a taxa de carbonatação. Além disso, a incorporação da HS reduz o pH dos poros cimentícios, consequência da redução da quantidade de Ca(OH)_2 , o que também auxilia no esgotamento da reação de carbonatação, sabendo-se que a ocorrência dessa reação é favorecida em meio alcalino. O estudo de Biricik e Sarier (2014) também evidenciou esse comportamento. Segundo os autores, a adição de HS diminuiu a taxa de carbonatação das argamassas de cimento, explicado pela diminuição da porosidade das amostras. Os dados ilustrados na Figura 25, para a amostra HS A, mostraram também que a reação pozolânica praticamente cessou após 1 dia de cura, indicando que a ação da HS no sistema cimentício ocorreu principalmente nas primeiras horas.

A comparação dos difratogramas das amostras para cada idade de hidratação está ilustrada na Figura 26. A partir dos dados obtidos e dos cálculos de área de pico obtidos pelo software EVA e apresentados na Tabela 10, foi possível evidenciar que a amostra referência apresentou, para todas as idades de hidratação, os maiores valores de intensidade de pico $2\theta=18,1^\circ$, $31,4^\circ$ e $47,1^\circ$ e também os maiores valores de área para os mesmos. Ou seja, a amostra referência, até 7 dias de cura, apresentou o menor consumo de portlandita, o que pode ser associado à uma menor taxa de atividade pozolânica. Em contrapartida, as amostras com adição de HS apresentaram áreas de pico e intensidades menores do que a amostra referência.

Em relação às amostras com adição, como é possível observar na Tabela 10, a pasta de cimento com adição de HS A, apresentou os menores valores de área para os picos referentes a portlandita. Isso indicou que a adição de maior tamanho de partícula e com maior concentração em pasta, reagiu com maior quantidade de Ca(OH)_2 dentre todas as demais amostras e para todas as idades de análise. Esse efeito foi mais evidente para o pico $2\theta=18,1^\circ$. Em relação a amostra referência, a adição de HS A, reduziu a área do pico $2\theta = 18,1^\circ$ em 71,35%, 60,58% e 58,61%, para as idades de 1, 3 e 7 dias, respectivamente. Com base nesses resultados, foi possível observar que a diferença entre as áreas decresceu com o avanço das idades de cura, corroborando com a literatura (QING et al., 2007; SENFF et al., 2009; AGGARWAL; SINGH; AGGARWAL, 2015; HOU et al., 2015) no sentido de que a adição de HS apresenta maior reatividade pozolânica nas primeiras 24h.

Figura 26 – Comparativo entre os difratogramas das amostras de pasta de cimento sem e com adição, obtidos para 1, 3 e 7 dias. a) 1 dia; b) 3 dias; c) 7 dias.



Fonte: Autor (2019)

Tabela 10 – Áreas dos picos respectivos de portlandita para cada idade de hidratação

1 dia				
Amostra	Picos (2 θ)			Soma das áreas
	18,10°	34,10°	47,10°	
	Área cts x 2 θ			
REF	9,82	7,15	4,08	21,05
HS A	2,81	3,63	3,52	9,96
HS B	4,62	4,58	3,72	12,92
HS C	9,48	4,79	3,68	17,95
HS D	4,46	5,38	3,91	13,74
3 dias				
Amostra	Picos (2 θ)			Soma das áreas
	18,10°	34,10°	47,10°	
	Área cts x 2 θ			
REF	7,02	6,02	4,18	17,22
HS A	2,77	3,42	3,54	9,72
HS B	3,97	3,93	3,64	11,53
HS C	6,74	4,47	3,54	14,75
HS D	3,75	4,36	3,75	11,86
7 dias				
Amostra	Picos (2 θ)			Soma das áreas
	18,10°	34,10°	47,10°	
	Área cts x 2 θ			
REF	6,53	5,46	4,04	16,03
HS A	2,70	3,45	3,26	9,42
HS B	3,92	3,97	3,59	11,48
HS C	6,70	4,51	3,30	14,57
HS D	3,66	4,32	3,73	11,72

Fonte: Autor (2019)

As pastas de cimento com adição de HS B e HS D obtiveram resultados para as áreas dos picos bastante semelhantes. De acordo com os dados apresentados na Tabela 9, as amostras, em comparação com a referência, obtiveram uma redução da área do pico $2\theta = 18,1^\circ$ de aproximadamente, 54,54%, 46,68% e 43,92% para 1, 3 e 7 dias, respectivamente.

A amostra analisada com adição de HS C apresentou resultados semelhantes à amostra referência. Observando a área do pico $2\theta = 18,1^\circ$, identificou-se que a redução da área com a adição foi de 3,48%, 4,04% para 1 e 3 dias de hidratação, respectivamente. Para a idade de 7 dias, a área do pico foi 2% maior quando

comparada a referência. Apesar dessa diferença poder estar associada ao erro de análise e não ser significativa, pode também ser explicada pela maior carbonatação da amostra referência, o que gerou uma pequena diminuição do pico e, conseqüentemente, uma redução da área. Além disso, como é possível observar na Tabela 10, este efeito pode também estar relacionado a orientação preferencial dos cristais de portlandita neste pico, tendo em vista que para os demais picos, o valor de área foi menor quando comparado a amostra referência. Portanto, ao somarmos as áreas dos picos mais representativos da portlandita, observamos que a amostra com adição de HS C, resultou em uma quantidade menor de Ca(OH)_2 remanescente. Isso evidencia que a pasta de cimento HS C apresentou maior reação com essa fase quando comparada à amostra referência.

4.6 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS

Com base nos resultados obtidos pelas técnicas de DRX e Método de Chapelle modificado, foi possível identificar que a amostra com maior tamanho de partícula e maior teor de adição, no caso a HS A, reagiu com maior quantidade de Ca(OH)_2 , ou seja, apresentou maior capacidade como agente pozolânico. Além disso, verificando em paralelo os resultados de resistência à compressão, a mesma amostra obteve os maiores valores comparada as demais. Isso indica que a atividade pozolânica das partículas de HS está relacionada ao ganho de resistência.

Em contrapartida, a amostra com menor tamanho de partícula e, portanto, maior área superficial e maior quantidade de defeitos estruturais em sua superfície, em termos de resultados relativos à concentração, obteve maior reatividade. Isso foi evidenciado pelo ensaio de Chapelle modificado, no qual, a amostra HS D, obteve maior índice de conversão de Ca(OH)_2 , relativo à massa adicionada.

Os resultados, então, indicaram que o desempenho do HS não está somente relacionado a área superficial total fornecidas pelas partículas para reação no sistema cimentício, mas também ao tamanho de partícula e o teor de adição das mesmas nos sistemas. Apesar das partículas da amostra HS D, comprovadamente apresentarem maior área de superfície reativa, ficou evidenciado que a quantidade de adição não foi suficiente para a mesma expressar os maiores valores de resistência mecânica à compressão e consumo de Ca(OH)_2 . Segundo Aggarwal; Singh; Aggarwal (2015), isso é explicado pela forte tendência de tais partículas em aglomerar-se, reduzindo seu

potencial reativo e conseqüentemente, perdendo a eficiência. Desse modo, ao aglomerarem-se, a área superficial total fornecida pela amostra HS D reduz, resultando em um desempenho inferior ao esperado. A amostra HS A, apesar de ser constituída por partículas de maior tamanho e menor área superficial, foi adicionada em uma concentração de 3% em relação a massa de cimento utilizada, uma quantidade que foi suficiente para sobressair os resultados de partículas menores.

Além disso, os resultados mostraram que a aplicação de HS em matrizes cimentícias apresentou o potencial de melhorar a propriedade mecânica a compressão axial das pastas de cimento. As nanopartículas possuíram capacidade de reagir com os compostos de hidratação do cimento, gerando mais gel C-S-H e, portanto, promovendo o ganho de resistência mecânica. A resistência a compressão axial das pastas de cimento com adição de HS foi maior para todos os estágios analisados, quando comparada a amostra referência.

5 CONCLUSÕES

As amostras selecionadas de diferentes distribuições granulométricas, foram ideais para o desenvolvimento do estudo comparativo entre elas, em relação ao desempenho em matrizes cimentícias. Os métodos de caracterização das adições foram eficientes, de modo a avaliar a grau de cristalinidade, os grupos químicos funcionais e o potencial reativo pozolânico das amostras.

A dosagem das pastas de cimento, com diferentes teores de adição de HS, igualando as áreas superficiais fornecidas pelas mesmas, permitiu a comparação do desempenho mecânico entre as amostras. Além disso, foi possível verificar a influência das adições no consumo de Ca(OH)_2 , presente nas pastas de cimento. Foi evidenciado, que a amostra HS A, com maior tamanho de partícula e teor de adição, apresentou os melhores resultados tanto para resistência a compressão, quanto para consumo de Ca(OH)_2 . Os resultados indicaram que a área superficial não é o único fator responsável por determinar o desempenho da adição de HS em matrizes cimentícias, mas também a quantidade de adição das nanopartículas no meio.

Quando analisados em conjunto, os dados fornecidos pelos ensaios de DRX e Chapelle modificado mostraram estar relacionados aos valores encontrados para a resistência mecânica. Isso indicou que o potencial pozolânico das amostras de HS apresentou papel determinante no desempenho mecânico das pastas de cimento analisadas, apesar de não ser o único fator responsável pelo ganho de resistência.

Os resultados obtidos, além de permitirem maior entendimento sobre as variáveis relacionadas ao desempenho mecânico de compósitos cimentícios com adições de HS, também apresentam potencial de incentivar a aplicação dessa tecnologia em maior escala dentro do setor de construção civil brasileiro.

6 TRABALHOS FUTUROS

Nas pesquisas futuras os seguintes problemas poderão ser abordados. (1) Avaliar a influência das mesmas condições estudadas no presente trabalho sobre a durabilidade e outras propriedades físicas e químicas de compósitos cimentícios. (2) Avaliação do potencial de aglomeração das partículas de HS e quantificar a perda de eficiência resultante para partículas de diferentes distribuições granulométricas. (3) Maior quantidade de pesquisas sobre a influência da adição de HS em relação a carbonatação de compósitos cimentícios.

REFERÊNCIAS

ABREU, G. B. et al. Mechanical properties and microstructure of high-performance concrete containing stabilized nano-silica, **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v.22, n.2, jun. 2017

ADAIR, J. H.; SUVACI, E.; SINDEL, J. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. 2. Ed. Surface and Colloidal Chemistry. 2001.

AGGARWAL, P; SINGH, R. P.; AGGARWAL, Y. Use of nano-silica in cement based materials - A review. **Journal Cogent Engineering**, p.1-11, 2015.

ALHAWAT, M.; ASHOUR, A.; EL-KHOJA, A. Properties of concrete incorporating different nano silica particles. **Materials Research Innovations**, Bradford, p. 1-12, mai. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Água para amassamento do concreto. Parte 1: Requisitos. **NBR 15900**. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. **NBR 7215**. Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland – Requisitos. **NBR 16697**. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. **NBR 15.895**. Rio de Janeiro, 2010.

BERGNA, H.E. Chapter 3: Colloid Chemistry of Silica: An Overview. Em: BERGNA, H.E.; ROBERTS, W.O. **Surfactant Science Series: Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**. v.131. Boca Raton: Taylor e Francis Group, LLC, 2006. p. 9-37

BERRA, M. et al. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v.35, p. 666–675, out. 2012.

BIRICIK, H.; SARIER, H. Comparative Study of the Characteristics of Nano Silica–, Silica Fume– and Fly Ash–Incorporated Cement Mortars. **Materials Research**. São Carlos. v.17, n.3, p. 570-582, mai. /jun.2014.

BLACK, L. Low clinker cement as a sustainable construction material. Em: KHATIB, M.J. **Sustainability of Construction Materials**. 2.Ed. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. 2016, p. 415-457.

BRAGANÇA, A.C.C.R. **Avaliação De Reagentes Alternativos Para Substituição Da Cal Em Sistema De Bombeamento De Longa Distância De Polpa De Minério De Ferro**. 2008. p. 1-116. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. Set. 2008.

BRINKER, J.C.; SCHERER, G.W. Chapter 1: Introduction. Em: BRINKER, J.C.; SCHERER, G.W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, INC. 1990, p.1-17.

CADIOLI, L.P.; SALLA, L.D. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. **Ciências Exatas e Tecnologia**. vol.1, n.1, p.98-105, 2006.

CHANG, C. C.; LIN, J-H.; CHENG, L-P. Preparation of Solvent-dispersible Nano-silica Powder by Sol-gel Method. **Journal of Applied Science and Engineering**, v. 19, n. 4, p. 401-408, 2016.

CHEVALLIER, Y.; PRAT, E. **Precipitated Silica**. US6169135B1. Estados Unidos. 1999.

COLLEPARDI, M. et al. Optimization of silica fume, fly ash and amorphous nano-silica in superplasticized high-performance concrete. **ACI Materials Journal**, v. 221, p.495–506, 2004.

DURGUN, M.Y.; ATAHAN, H.N. Strength, elastic and microstructural properties of SCCs' with colloidal nano sílica addition, **Construction and Building Materials**, v. 158, p.295-307, jan. 2018.

FERREIRA, H.S.; RANGEL, M.C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise, **Química Nova**, São Paulo, v.32, n. 7, p.1860-1870, 2009.

FLORES, Y.C. et al. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of sílica. **Construction and Building Materials**. v.146, p. 524-340. Ago. 2017.

GAITERO, J.J.; CAMPILLO, I.; GUERRERO, A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n.8-9, p.1112– 1118, ago.2008.

GARCIA-GUINEA, J. et al. Spectral green cathodoluminescence emission from surfaces of insulators with metal-hydroxyl bonds. **Journal of Luminescence**, v. 190 p. 128-135, out. 2017.

GOMES, L.S.; FURTADO, A.C.; SOUZA, M.C. A Sílica e suas Particularidades. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 10, n.4, p. 1018-1038, ago. 2018.

GONSALVES, K.E.; RANGARAJAN, S.P.; WANG, J. Chapter 1 - Chemical synthesis of nanostructured metals, metal alloys, and semiconductors. Em: NALWA, H.S. **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology**. 1. Ed. Academic Impress, 2000, p. 1-56.

GREENBERG, S.A. Reaction between silica and calcium hydroxide solutions, Kinetics in the Temperature range 30-85 °C. **Journal of Physical Chemistry**, v.65, n.1, p. 12-16, ago. 1961.

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

HENCH, L.L.; WEST, J.K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90, n.1, p. 33-72, 1990.

HENCHE, D. **Composto cimentício de alta resistência com adição de nanotubos de carbono**. 2013. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

HERMANN, A. et al. Empacotamento de partículas de cimento e sílica ativa em pastas pelo uso de modelo analítico. **Revista IBRACON de estruturas e materiais**, São Paulo, v.9, n. 1, p.48-65, fev. 2016.

HOPPE FILHO, J. et al. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v.22, n.3, ago. 2017.

HORN, R. G. Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials. **Journal of the America Ceramic Society**, v.73, n.5, p.1117 – 1135, mai.1990.

HORNYAK, G. L. et al. Chapter 1: Introduction: Nanoscience. Em: HORNYAK, G. L. et al. **Introduction to Nanoscience and Nanotechnology**. 1. Ed. Boca Raton: Taylor e Francis Group, 2008. p.1640.

HOU, P. et al. Effects of colloidal nano SiO₂ on fly ash hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n.10, p.1095-1103, jun.2012.

HOU, P. et al. Effects of the pozzolanic reactivity of nanoSiO₂ on cement-based materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p.250-258, jan. 2015

HOU, P. et al. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n.1, p. 440–448, fev. 2013.

HYDE et al. Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 55. p. 8891-8913, 2016.

ILER, K.R. **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**. 1. Ed. Nova Iorque: John Wiley e Sons, 1979.

JI, T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. **Cement Concrete Research**, v.35, n.10, p.1943-1947, out. 2005

JO, B.W. et al. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. **Construction and Building Materials**, v. 21, p.1351-55, 2007.

JUNIOR, M.J.; VARANDA, L.C. O mundo dos colóides. Química e Sociedade. **Química Nova na Escola**, n.9, mai.1999.

KALINKE, A. H.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois. **Química Nova**, v. 37, n.8, p. 1289-1296, jul. 2014.

KANTRO, D. L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste: a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, pp. 95-102, 1980.

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

KHEZRABAD, M. N. et al. Nano-Bonded Refractory Castables. **Ceramics International**, v.39, n.4, p. 3479-3497, mai, 2013.

KONG, D. et al. Influence of colloidal silica sol on fresh properties of cement paste as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale. **Cement and Concrete Composites**, v. 63, p.30-41, out. 2015.

KUNTHER, W.; FERREIRO, S.; SKIBSTED, J. Influence of the Ca/Si Ratio on the Compressive Strength of Cementitious Calcium-Silicate-Hydrate Binders. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 33, p. 17401-17412, jul. 2017.

LAND, G.; STEPHAN, D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. **Journal of Materials Science**, v. 47, n.2,p. 1011–1017, jan.2012.

LAZARO, A. et al. Synthesis, Polymerization, and Assembly of Nanosilica Particles below the Isoelectric Point. **Langmuir**, v. 33, n. 5, p. 14618–14626, dez. 2017.

LEBLANC, J.L. Chapter 4: Typical Fillers for Polymers. Em: LEBLANC, J.L. **Filled polymers: Science and Industrial Application**. 1. Ed. Boca Raton: CRC Press, 2010, p. 444.

LEITE, M.D.; MOLIN, D.D. Avaliação da Atividade Pozzolânica do Material Cerâmico Presente no Agregado Reciclado de Resíduo de CeD. **Sitientibus**, Feira de Santana, n.26,p.111-130,jan/jun.2002.

LI, G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. **Cement and Concrete Research**, v.34, p.1043-1049, jun.2004.

LIM, S.; MONDAL, P. Effects of incorporating nanosilica on carbonation of cement paste. **Journal of Material Science**. v. 50, p. 3531-3540, mai. 2015.

LOOS, M.R. **Nanociência e nanotecnologia: compósitos termofixos reforçados com nanotubos de carbono**. 1º Edição. Rio de Janeiro: Interciência, 2014, p.268.

MADANI, H.; BAGHERI, A.; PARHIZKAR, T.; The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n.12, p.1563-70, dez. 2012.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials**. 1. Ed. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996.

MARTIN K.R. The Chemistry of Silica and Its Potential Health Benefits. **The Journal of Nutrition, Health e Aging; Paris**, v. 11, n.2, p.94-7, abr. 2007.

MASSAZZA, F. Pozzolana and pozzolanic cements. Em: HEWLETT, P.C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4. Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006, p: 471-635.

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

METIN, C.O. et al. Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions. **Journal of Nanoparticle Research**, v.13, n.2, pp.839-850, Set. 2010.

MONTE, R. **Avaliação de metodologias de ensaio destinadas à verificação da eficiência de aditivos superplastificantes em pastas de cimento Portland**. 2003. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MORAES, N.Q.; LOPES R.R. **Análise da contribuição de adições de microssílica e nanosílica na resistência à compressão de concretos convencionais**. 2010. 82 f. Monografia (Graduação) – Curso de Engenharia Civil. UFG, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

MOREIRA, D. C. et al. Avaliação da influência da cristalinidade sobre a determinação do tamanho de cristalito do óxido semiconductor SnO₂. In: **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, p. 34., Florianópolis, 2011.

NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**. 5. Ed. Harlow: Pearson Education Limited. 2011.

OLIVEIRA, M. M.; SCHNITZLER, D. C.; ZARBIN, A. J. G. (Ti, Sn)O₂ Mixed Oxides Nanoparticles Obtained by the Sol-Gel Route. **Chemistry of Materials**, v. 15, n.9, p.1903-1909, fev. 2003.

OLTULU, M.; ŞAHİN, R. Effect of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash: A comparative study. **Energy and Buildings**, v. 58, p. 292–301, mar. 2013.

OLTULU, M.; SAHIN, R.; Pore structure of hardened cement mortars containing sílica fume and different nano-powders. **Construction and Building Materials**, v. 53, p.658-664, fev. 2014.

OU, Z.; MA, B.; JIAN, S. Comparison of FT-IR, Thermal Analysis and XRD for Determination of Products of Cement Hydration, **Advanced Materials Research**, v.168-170, pp. 518-522, Dec.2010.

PENG et al. Zeta-potentials and enthalpy changes in the process of electrostatic self-assembly of cations on silica surface. **Power Technology**, v. 193, n.1, p. 46–49, jul. 2009.

POLESE, M.O. et al. Caracterização Microestrutural da Escória de Aciaria. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v.11, n.4, p.444 – 454, jul. 2006.

PORRO, A. et al. Effects of nanosilica additions on cement pastes. **Applications of nanotechnology in concrete design**, Londres, pp. 87–98), 2005.

PRADO A.G.S. et al. Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.333, n.1, p. 61-67, jan. 2004.

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, mar.2007.

QOMARIYAH, L. et al. Preparation of Stable Colloidal Silica with Controlled Size Nano Spheres from Sodium Silicate Solution. **IOP Conference Series Materials Science and Engineering**, ago. 2018.

QOMI, M.J.A. et al. Combinatorial molecular optimization of cement hydrates. **Nature Communications**, v. 5, n. 4960, set. 2014.

REN, J.; LAI, Y.; GAO, J. Exploring the influence of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 277–285, jun. 2018.

RUPASINGHE, M. et al. Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p.17–30, jul. 2017.

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

SENF, L. et al. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars, **Construction and Building Materials**, v.23, n.7, p.2487-2491, jul.2009.

SHARAKY, I. A. et al. The influence of silica fume, nano silica and mixing method on the strength and durability of concrete. **SN Applied Sciences**, v.1, n.575, jun.2019.

SHARMA, U.; ALI, D.; SINGH, L.P. Formation of C–S–H nuclei using silica nanoparticles during early age hydration of cementitious system. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, p.1–12, fev. 2019.

SHIMIZU T.; KANAMORI, K.; NAKANISHI, K. Silicone-Based Organic-Inorganic Hybrid Aerogels and Xerogels. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 22, p. 5176–5187, 2017.

SILVA, E.S. et al. Rheological and mechanical characterization of poly (methyl methacrylate)/silica (PMMA/SiO₂) composites. **Materials Research**, v. 17, n.4, p. 926-932, jun. 2014.

SOUSA, I.P. **Obtenção de nanosílica funcionalizada visando o uso como aditivo em misturas cimentícias**. 2017. 89 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.

STEFANIDOU, M.; PAPAVIANNI, I. Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes. **Composites Part B: Engineering**, v.43, n. 6, p. 2706– 2710, set. 2012.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 26, n.1, p. 62-69, jan.1968.

STOUKOV, A. Energies Renouvelables et Environnement. **Bureau d'Études Industrielles**, Toulouse, mar. 2015.

SULTANA, S. et al. Influence of Rice Husk Ash and Fly Ash on Properties of Red Clay. **Journal of Scientific Research**, v. 6, n. 63, p. 421-430, set. 2014.

TIAN, T. et al. A sol–gel monolithic metal–organic framework with enhanced methane uptake. **Nature Materials**, v. 17, n.2, p.174–179, dez. 2017.

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

TSAMPALI, E. Comparative Study of the Properties of Cement Pastes Modified with Nano-Silica and Nano-Alumina. **Solid State Phenomena**, v. 286, p. 133–144, jan. 2019.

UNGER, K.K. Porous Silica: Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 16, 1979.

WALKER, R.; PAVIA, S. Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime-pozzolan pastes, **Materials and Structures**, v. 44, n.6, p. 1139-1150, jul. 2011.

WASON, S.K. Synthetic sílicas. Em: KATZ, H.S.; MILESKI, J. V. **Handbook of fillers for plastics**, Springer Science e Business Media, 1987, p. 165–180.

ZAPATA, L.E. et al. Rheological performance and compressive strength of super plasticized cementitious mixtures with micro/nanoSiO₂ additions. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 708– 716, abr. 2013.

ZERBINO, R.; GIACCIO, G.; ISAIA, G. C. Concrete incorporating rice-husk ash without processing, **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 1, p. 371-378, jan. 2011.

ZHANG, X. et al. Effects of particle size of colloidal nanosilica on hydration of Portland cement at early age. **Advances in Mechanical Engineering**, v. 11, n.2, p.1–9, fev. 2019.

ZHANG, M.H.; e ISLAM, J. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 573–580, abr. 2012.

ZHOU, Z. et al. Chapter 6: Shear and compressional rheology principles in ceramic processing. Em: HACKLEY, V. A.; SOMASUNDARAN, P. LEWIS, J.A. **Polymers in Particulate Systems: Properties and Applications**, Surfactant Science Series, V.104. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 2002, p.157-196.

ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v, 173, n. 1-3. p. 1-38, nov. 2000.