

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

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE NANOSSÍLICA  
ESTABILIZADA EM SUPERPLASTIFICANTE EM  
FORMULAÇÕES CIMENTÍCIAS**

**JOÃO ALCINDO VICENTE GRACIANO NETO  
MATHEUS IAN CASTRO SOUSA**

**ORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE SILVA REGO  
COORIENTADORA: VALDIRENE MARIA S. CAPUZZO**

**MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL EM SISTEMAS  
CONSTRUTIVOS E MATERIAIS**

**BRASÍLIA / DF: MAIO/2017**



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

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE NANOSSÍLICA  
ESTABILIZADA EM SUPERPLASTIFICANTE EM  
FORMULAÇÕES CIMENTÍCIAS**

**JOÃO ALCINDO VICENTE GRACIANO NETO**  
**MATHEUS IAN CASTRO SOUSA**

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM ENGENHARIA CIVIL.

**APROVADA POR:**

---

**Prof.º João Henrique da Silva Rêgo, Dr. (PECC-UnB)**  
**(Orientador)**

---

**Prof.ª Valdirene Maria S. Capuzzo, Dr.ª (PECC-UnB)**  
**(Coorientadora)**

---

**Prof.ª Eugênia Fonseca da Silva, Dr.ª (PECC-UnB)**  
**(Examinadora Interna)**

---

**Eng.º Divino Gabriel Lima Pinheiro, M.e (IFG)**  
**(Examinador Externo)**

**DATA: BRASÍLIA/DF, 22 de MAIO de 2017.**



## FICHA CATALOGRÁFICA

GRACIANO NETO, JOAO ALCINDO VICENTE; SOUSA, MATHEUS IAN CASTRO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE NANOSSÍLICA ESTABILIZADA EM SUPERPLASTIFICANTE EM FORMULAÇÕES CIMENTÍCIAS

[Distrito Federal] 2017.

x, 100 p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Bacharel, Engenharia Civil, 2017)

Monografia de Projeto Final - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Nanossílica

2. Sílica ativa

3. Argamassas de Cimento Portland

4. Resistências Mecânicas

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GRACIANO NETO, J.A.V.; SOUSA, M.I.C. (2017). Estudo da influência de nanossílica estabilizada em superplastificante em formulações cimentícias. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 100 p.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: João Alcindo Vicente Graciano Neto e Matheus Ian Castro Sousa.

TÍTULO DA MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL: Estudo da influência de nanossílica estabilizada em superplastificante em formulações cimentícias

GRAU / ANO: Bacharel em Engenharia Civil / 2017

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

---

João Alcindo Vicente Graciano Neto

SQN 406/407, Bloco A, Apto. 119

70847400 - Brasília/DF – Brasil

---

Matheus Ian Castro Sousa

SQN 111, Bloco C, Apto. 504

70754030 - Brasília/DF – Brasil



## RESUMO

O uso de nanomateriais em sistemas cimentícios tem crescido na última década, com objetivo de melhorar as propriedades dos mesmos. A nanossílica é o nanomaterial mais utilizado em âmbito internacional, porém, por ser relativamente novo, ainda existem divergências na literatura científica quanto à sua dosagem e seus efeitos em sistemas cimentícios. Este trabalho utiliza nanossílica estabilizada dispersa em um aditivo superplastificante a base de policarboxilato. Como se trata de um produto comercial que já está sendo usado no Brasil, um estudo da influência que este material vai causar nas propriedades das formulações cimentícias se faz importante. Essa influência foi avaliada tanto em traços contendo a nanossílica estabilizada isolada, quanto em traços contendo também sílica ativa. As propriedades estudadas são consistência no estado fresco e resistências à tração por compressão diametral e compressão no estado endurecido. Para melhor avaliar os efeitos do aditivo, foram feitos os seguintes ensaios de caracterização: determinação do teor de sólidos disperso no aditivo, potencial Zeta, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de Raios-X (DRX). Os ensaios de caracterização mostraram, quanto à forma de funcionamento do superplastificante, que o efeito dispersivo não é causado por forças eletrostáticas, indicando provavelmente a predominância de efeito estérico. Além disso, constatou-se que a nanossílica presente é amorfa e forma aglomerados em escala micrométrica, os quais estão bem dispersos no aditivo. Os ensaios com formulações cimentícias mostraram uma melhoria significativa da trabalhabilidade no estado fresco, aumento do ganho de resistência até 7 dias para traços contendo aditivo e aumento da resistência à compressão e tração quando do uso da sílica ativa. Constatou-se também que o teor ideal deste produto para argamassas se aproxima de 0,5% em adição ao cimento.

Palavras-chave: Nanossílica; Sílica Ativa; Argamassas de cimento Portland; Resistências mecânicas.



## **ABSTRACT**

The use of nanomaterials in cementitious materials has increased in the last decade, aiming to improve their properties. Nanosilica is the nanomaterial used more frequently worldwide, however, as it is a rather new material, there are still divergences in the scientific literature regarding the ideal dosage and its effects on cementitious materials. The nanosilica used in this work is dispersed in a polycarboxylate plasticizer modified with nanosilica. Since this is a commercial product already used in Brazil, a study on the influence that this material has on the properties of cementitious materials is relevant. This influence will be analyzed for mixtures containing stabilized nanosilica isolated and mixtures containing both nanosilica and silica fume. The properties studied were consistency in the fresh state and compressive and tensile strength in the hardened state. In order to properly analyze the effects of this admixture, the following characterization tests were done: determination of solid content, Zeta potential, transmission electron microscopy and X-Ray Diffraction. Regarding the superplasticizer part of the product, characterization tests showed that the dispersive effect of the admixture isn't based on electrostatic forces, indicating that steric effects are probably responsible for dispersion. Also, it was observed that the nanosilica present in the admixture is amorphous and forms micro-sized agglomerates, which are well dispersed in the admixture. Tests done with the mortars showed significant improvement in workability, improve in resistance gain in the first 7 days of hydration for mortars containing the admixture and increase in both compressive and tensile strength when silica fume was added. Furthermore, it was concluded that the ideal admixture content is close to 0,5% in addition to cement mass.

Keywords: Nanosilica; Silica Fume; Portland Cement Mortars; Mechanical Strength.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Esquematização da produção de sílica ativa (TECNOSIL, 2004). .....	16
Figura 2-2: Micrografia Eletrônica de Transmissão da sílica ativa (MEHTA & MONTEIRO, 2014). .....	17
Figura 2-3: Efeito fíler da sílica ativa (AITCIN, 2000). .....	18
Figura 2-4: Zona de transição de concreto convencional (à esquerda) e estruturas de C-S-H denso num concreto com sílica ativa em torno do agregado (à direita) (AITCIN, 2000). .....	19
Figura 2-5: Zonas de transição, concreto convencional (à esquerda), com adição de sílica ativa (à direita) (BENTUR & COHEN, 1987). .....	19
Figura 2-6: Distribuição do diâmetro dos poros de acordo com cada traço (ROSSIGNOLO, 2005). .....	20
Figura 2-7: Resultado do teste de abatimento (AMARKHAIL, 2015 - modificado). .....	21
Figura 2-8: Teste de resistência à compressão de acordo com os dias e teor de sílica ativa (SA) (AMARKHAIL, 2015 - modificado). .....	22
Figura 2-9: Evolução das resistências mecânicas de diferentes traços (SADRMOMTAZI et al. 2009). .....	25
Figura 2-10: Evolução da retração de diferentes traços (SADRMOMTAZI et al. 2009). .....	25
Figura 2-11: Grau de hidratação em diversas idades (MADANI et al., 2012). .....	26
Figura 2-12: Tempos de pega para nanossílica em pó (NSP) e coloidal (NSC) (DANTAS, 2013). .....	27
Figura 2-13: Quantidade de ar e densidade aparente para diversos teores de nanossílica (SENEFF, 2009). .....	28
Figura 2-14: Evolução das resistências mecânicas com e sem adição de superplastificante (STEFANIDOU E PAPAYIANNI, 2012). .....	29
Figura 2-15: Microestrutura de concretos com e sem nanossílica (JI, 2005). .....	30
Figura 2-16: Módulo de elasticidade e resistência à compressão (CNS – nanossílica coloidal; SF – Sílica ativa) (HOU et al., 2013). .....	32
Figura 2-17: Espalhamento para cada traço ensaiado (Castro e Souza, 2016) .....	34
Figura 2-18: Média dos resultados do ensaio de resistência à compressão (MPa) (NOLLI FILHO, 2015 - modificado). .....	36
Figura 2-19: Resistência à compressão (ABREU et al., 2015 - modificado). .....	37
Figura 2-20: Média dos resultados dos ensaios de módulo de elasticidade inicial (GPa) (NOLLI FILHO, 2015 - modificado). .....	38
Figura 2-21: Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com sílica ativa e nanossílica coloidal (ANDRADE, 2015 - modificado). .....	39
Figura 2-22: Índices de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com elevados teores de nanossílica coloidal e sílica ativa (ANDRADE, 2015 - modificado). .....	40
Figura 2-23: Índice de desempenho para compressão em todas as idades (CASTRO E SOUZA, 2016). .....	41
Figura 2-24: Resultado a tração de todos os traços aos 28 dias. (CASTRO E SOUZA, 2016) .....	42
Figura 3-1: Organograma do programa experimental (Autor). .....	44
Figura 3-2: Traços ensaiados (Autor). .....	53
Figura 4-1: Tabela-resumo gerada pelo programa de análise de Potencial Zeta. ....	57
Figura 4-2: Gráfico da distribuição de Potencial Zeta das partículas do aditivo superplastificante com nanossílica estabilizada. ....	58

Figura 4-3: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) – Imagem 1 – Destaca-se o meio homogêneo e aglomerados dispersos do aditivo com nanossílica – Foram inspecionados três pontos com o EDS.....	59
Figura 4-4: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 1 – Ponto de inspeção 1 – Presença de compostos de C (carbono), Si (silício) e O (oxigênio).....	59
Figura 4-5: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 1 – Ponto de inspeção 2 – Presença de compostos de C (carbono), Si (silício) e O (oxigênio).....	60
Figura 4-6: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 1 – Ponto de inspeção 3 – Presença predominante do composto de C (carbono). .....	60
Figura 4-7: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) – Imagem 2 – Destaca-se o meio homogêneo, as manchas claras referentes as partículas de nanossílica e aglomerados dispersos do aditivo– Foram inspecionados três pontos. ....	61
Figura 4-8: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 1 – Ponto de inspeção 1 – Presença de compostos de C (carbono), Si (silício) e O (oxigênio). .....	62
Figura 4-9: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 2 – Ponto de inspeção 2 – Presença de compostos de C (carbono), Si (silício), O (oxigênio), K (potássio) e Cu (cobre).....	62
Figura 4-10: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 2 – Ponto de inspeção 3 – Presença de compostos de C (carbono), O (oxigênio), Na (sódio), S (enxofre) e Ca (cálcio).....	63
Figura 4-11: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) – Imagem 3 – Destaca-se o meio homogêneo, as manchas claras referentes as partículas de nanossílica e um aglomerado disperso no aditivo– Foram inspecionados dois pontos.....	64
Figura 4-12: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 3 – Ponto de inspeção 1 – Presença de compostos de C (carbono), O (oxigênio) e Si (silício). .....	64
Figura 4-13: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 3 – Ponto de inspeção 2 – Presença de compostos de C (carbono), O (oxigênio), Na (sódio), S (enxofre), Ca (cálcio) e Cu (cobre). .....	65
Figura 4-14: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) – Imagem 4 – Detalhe das partículas de nanossílica menores que 100 nm.....	65
Figura 4-15: Difratoograma – Aditivo Superplastificante modificado com NS – Presença de dois grandes picos, sem nenhuma correspondência no banco de dados do laboratório e um pequeno pico de cristais de quartzo no halo amorfo. ....	66
Figura 4-16: Difratoograma- Sílica Ativa – Presença de dois cristais compostos por SiO <sub>2</sub> no halo amorfo, a cristobalita e o quartzo – Indicativo de um alto teor de sílica reativa.....	67
Figura 4-17: Determinação do tempo de pega- início (à esquerda) e fim (à direita). .....	69
Figura 4-18: Pasta de cimento, dentro da cuba de mistura (formulação 0,5%NS), 2 horas após o início do ensaio – No canto esquerdo a fase aquosa, já no direito, o cimento hidratado.....	70
Figura 4-19: Argamassa no estado fresco (Formulação 0,5%NS com relação a/c de 0,40). ..	72
Figura 4-20: Argamassas logo após o ensaio de espalhamento. À esquerda, traço REF, à direita traço SA-1,0%NS.....	74
Figura 4-21: Evolução da resistência à compressão.....	76
Figura 4-23: Resistência à compressão aos 28 dias – traços com aditivo.....	79
Figura 4-24: Corpos de prova endurecidos – traços 0,5%NS (à esquerda) trazendo pequenos poros e 1,5%NS (à direita) mostrando os grandes poros na argamassa endurecida. ....	79
Figura 4-25: Resistência à tração por compressão diametral (28dias).....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Composição química típica de algumas sílicas ativas (AITCIN, 2000). .....	16
Tabela 2-2: Comparativo do custo por m <sup>3</sup> dos três traços analisados. (NOLLI FILHO, 2015). .....	38
Tabela 3-1: Traços ensaiados .....	54
Tabela 4-1: Resultados Teor de Sólidos.....	57
Tabela 4-2: Massa específica: Cimento.....	68
Tabela 4-3: Massa Específica: Sílica Ativa.....	68
Tabela 4-4: Formulações para o ensaio de tempos de pega. ....	69
Tabela 4-5: Resultados de tempo de pega.....	69
Tabela 4-6 – Resultado índice de finura. ....	71
Tabela 4-7: Resultados ensaio de espalhamento.....	73
Tabela 4-8: Média de resistência à compressão. ....	75
Tabela 4-9: Desvios relativos na resistência à compressão.....	80
Tabela 4-10: Resistência à tração por compressão diametral (28dias).....	81
Tabela 4-11: Desvios relativos na resistência à tração. ....	82

## **LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIações**

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

Ca(OH)<sub>2</sub> Hidróxido de Cálcio

CP-II F 32 Cimento Portland com adição de fíler

C-S-H Silicato de Cálcio Hidratado

DRX Difração de raios-x

MET Microscopia eletrônica de varredura

NBR Norma Brasileira

NM Norma do Mercosul

NS Nanossílica

SA Sílica Ativa

SiO<sub>2</sub> Dióxido de Silício (Sílica)

UnB Universidade de Brasília

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	11
1.1	IMPORTÂNCIA DO TEMA.....	11
1.2	MOTIVAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DA PESQUISA .....	12
1.3	OBJETIVOS .....	13
1.3.1	Objetivos gerais .....	13
1.3.2	Objetivos Específicos.....	13
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO .....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	15
2.1	SÍLICA ATIVA.....	15
2.2	NANOSSÍLICA .....	22
2.2.1	Características da Nanossílica .....	22
2.2.2	Influência da nanossílica em formulações cimentícias .....	24
2.3	ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES.....	32
2.4	MISTURAS TERNÁRIAS COM CIMENTO PORTLAND, SÍLICA ATIVA E NANOSSÍLICA ESTABILIZADA .....	34
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL .....	43
3.1	MATERIAIS .....	43
3.2	PROCEDIMENTOS.....	43
3.2.1	Obtenção dos materiais .....	44
3.2.2	Caracterização dos materiais .....	45
3.2.2.1.1	Determinação do teor de sólidos no aditivo.....	46
3.2.2.1.2	Potencial Zeta.....	47
3.2.2.1.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	48
3.2.2.1.4	Difração de Raios-X.....	48
3.2.2.1.5	Determinação da massa específica .....	49
3.2.2.1.6	Determinação do tempo de pega .....	50
3.2.2.1.7	Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 $\mu\text{m}$ (n°200 mm).....	51
3.2.3	Análise das Argamassas .....	51
3.2.3.1	Determinação da resistência à compressão do cimento Portland.....	54
3.2.3.2	Determinação da resistência à tração por compressão diametral.....	55
3.2.3.3	Ensaio de espalhamento .....	56
4	RESULTADOS E ANÁLISE.....	57
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	57
4.1.1	Determinação do teor de sólidos no aditivo .....	57
4.1.2	Potencial Zeta .....	57

4.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	58
4.1.4	Difração de Raios-X .....	66
4.1.5	Determinação da massa específica.....	67
4.1.6	Determinação do tempo de pega.....	68
4.1.7	Determinação do índice de finura por meio da peneira 75µm (nº200) .....	71
4.2	ANÁLISE DAS ARGAMASSAS .....	71
4.2.1	Seleção da relação água/materiais cimentantes .....	71
4.2.2	Consistência no estado fresco.....	73
4.2.3	Resistência à compressão .....	74
4.2.3.1	Análise do efeito do aditivo no ganho de resistência ao longo do tempo.....	75
4.2.3.2	Análise do efeito da sílica ativa .....	77
4.2.3.3	Análise do teor de aditivo.....	78
4.2.3.4	Variabilidade dos resultados.....	80
4.2.4	Resistência à tração por compressão diametral .....	81
5	CONCLUSÃO .....	83
5.1	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83
5.2	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	86
	APÊNDICES .....	91
I.	RESULTADOS COMPLETOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA.....	91
II.	IMAGENS OBTIDAS NO ENSAIO DE MET .....	95

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

O concreto é o material mais utilizado na concepção de estruturas na construção civil mundial e brasileira, devido à facilidade de moldagem em diversas formas, disponibilidade de seus componentes, possibilidade de alcançar resistências mecânicas elevadas e relativo baixo custo. Por ser um material tão vastamente utilizado, existe uma procura constante por melhorias, seja para alcançar novos níveis de desempenho, reduzir o custo ou buscar mais sustentabilidade para o material. Uma das formas mais promissoras encontradas para chegar a esses objetivos é o uso de nanotecnologia, ciência que lida com elementos em escala nanométrica.

Nanotecnologia é uma área cada vez mais pesquisada, possuindo potencial de causar impacto em todos os domínios de ciência e tecnologia. Em termos gerais, pode ser definida como o entendimento, controle e produção de matéria com menos de 100nm para criar materiais com propriedades e funções fundamentalmente novas. Para a construção civil, a nanotecnologia tem por objetivo melhorar as propriedades dos materiais, tais como aço, concreto e argamassa, alterando sua estrutura em escala nanométrica.

Em concretos, o uso de nanotecnologia se faz pela adição de nanomateriais em sua composição, tais como nanossílica, fibras e nanotubos de carbono, nano-TiO<sub>2</sub>, nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e nano-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essas adições alteram propriedades como resistências mecânicas, condutividade elétrica, módulo de elasticidade e porosidade. Por possuírem uma dimensão muito pequena, esses nanomateriais têm uma área superficial específica muito elevada, o que melhora sua reatividade dentro da matriz de cimento, abrindo novas possibilidades no controle da microestrutura de formulações cimentícias. Dentre esses nanomateriais, o mais utilizado é a nanossílica.

A adição de nanossílica em formulações cimentícias vem sendo estudada por diversos pesquisadores em âmbito internacional. Porém, como a nanossílica pode ser obtida por diferentes métodos e com áreas superficiais muito distintas (entre 50 e 1000m<sup>2</sup>/g), seus efeitos em formulações cimentícias apresentam uma grande variabilidade. Algumas observações se repetem na maioria dos estudos, como a alta reatividade pozolânica da nanossílica, seu efeito fíler preenchendo

vazios na matriz cimentícia e o efeito de nucleação que acelera o processo de hidratação do cimento Portland. Entretanto, outras observações como resistências mecânicas, principalmente em idades mais elevadas, e teores ideais de adição ainda apresentam pontos de divergência.

Conforme mencionado acima, a nanossílica é produzida e comercializada em diversas formas. Nesta pesquisa, foi utilizada a nanossílica estabilizada dispersa em aditivo superplastificante a base de policarboxilato. Por unir a nanossílica ao aditivo superplastificante, que é usado na maioria dos concretos de alto desempenho, tem-se uma maneira prática de adicionar o material ao concreto. Esta forma, diferente das mais tradicionais, como em pó, visa uma dispersão mais uniforme na massa do concreto, semelhante à nanossílica coloidal dispersa em água. Por sua praticidade e potencial de melhora das propriedades de concretos e argamassas, o uso de nanossílica estabilizada tem potencial para se difundir na construção civil brasileira, o que justifica a importância do tema.

## **1.2 MOTIVAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DA PESQUISA**

Enquanto adições minerais mais tradicionais como a sílica ativa já foram amplamente pesquisadas e possuem uma vasta literatura científica, tanto nacional quanto internacional, a nanossílica, por ser mais recente, ainda carece de mais pesquisas. Em âmbito internacional, já existe um bom número de trabalhos sobre nanossílicas fabricadas pelos métodos mais comuns, porém ainda há pouco sobre o uso da nanossílica estabilizada, tanto isolada, quanto misturada a outras adições, formando misturas ternárias. Já em um contexto nacional, são escassos estudos sobre nanossílicas produzidas por qualquer um dos métodos.

Outro fator que aumenta a demanda por pesquisas é a grande variabilidade dos efeitos da nanossílica de acordo com o método de produção e a área superficial específica. Essa variabilidade gera parte das divergências encontradas pelos autores, de tal modo que conclusões obtidas para nanossílica em pó ou coloidal, por exemplo, podem não valer para a nanossílica estabilizada. O presente trabalho entra nesse contexto, com o objetivo de obter dados para melhorar o conhecimento da nanossílica estabilizada em particular.

O uso da nanossílica estabilizada vem crescendo nos últimos cinco anos no Brasil. Destacam-se as obras: reforma no Barra Shopping - RJ, Cervejaria Petrópolis

– BA e Ferrovia Norte – Sul em 2012; Edifício Madeira – Barueri – SP em 2013; Porto de Açu – RJ em 2014. Vale ressaltar que as tipologias de obras atendidas pela nanossílica estabilizada são diversas, o que facilita a sua difusão no mercado. Para tanto, porém, é necessário que haja uma boa base de dados na literatura nacional, levando a conclusões mais consolidadas sobre como utilizar a nanossílica estabilizada e o que esperar dos concretos e argamassas resultantes.

O Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília já realizou pesquisas sobre a utilização da nanossílica em materiais cimentícios (ANDRADE, 2015; SANTOS, 2016). Além disso, existe uma pesquisa concluída sobre a nanossílica estabilizada (CASTRO e SOUZA, 2016). A presente pesquisa se encaixa neste cenário, utilizando outro produto do mesmo fabricante contendo nanossílica estabilizada, comparando os resultados com aqueles obtidos para o produto anterior. Desse modo, tem-se o objetivo de dar continuidade ao trabalho do grupo de pesquisa, proporcionando resultados sobre outro produto contendo nanossílica estabilizada, visando aumentar a base de dados sobre o assunto, levando a um conhecimento mais completo sobre este produto.

## **1.3 OBJETIVOS**

### **1.3.1 Objetivos gerais**

Estudar o efeito de nanossílica estabilizada em argamassas de sistemas cimentícios binários e ternários.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

Como objetivos específicos, podem-se citar;

- Caracterização da nanossílica estabilizada a ser incorporada nas argamassas;
- Avaliar a influência das adições de nanossílica e sílica ativa nas argamassas nos estados fresco e endurecido.
- Comparação dos resultados com aqueles encontrados por outra pesquisa de projeto final realizada na UnB, que utilizou outro produto com nanossílica estabilizada (CASTRO e SOUZA, 2016).

## 1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Primeiramente, na parte de Introdução, são mostradas a importância do tema a ser estudado, a motivação para a pesquisa e os objetivos do trabalho, de forma mais geral e com uma lista específica.

Em seguida, é feita uma Revisão Bibliográfica sobre os assuntos pertinentes à análise, abordando quatro temas principais. Primeiramente, é feita uma revisão sobre a sílica ativa, que foi utilizada junto com a nanossílica em parte das argamassas. No proceder, foi feita uma breve revisão sobre aditivos superplastificante, visto que este foi adicionado em conjunto com a nanossílica estabilizada. A revisão sobre a nanossílica é feita em seguida, contendo informações sobre nanotecnologia aplicada em formulações cimentícias e revisões sobre diversos trabalhos que estudaram, a fim de se obter uma base para os resultados que foram obtidos. Finalizando a revisão bibliográfica, tem-se uma análise sobre misturas ternárias, que em nossa pesquisa foi de nanossílica combinada com sílica ativa.

A terceira parte contempla o Programa Experimental utilizado no trabalho, abordando todos os experimentos a serem utilizados na caracterização dos materiais e as análises que foram realizadas nas argamassar, a partir das adições de nanossílica e sílica ativa.

A quarta parte apresenta os resultados experimentais encontrados nos ensaios e observações feitas durante os mesmos. Além disso, os resultados e observações são analisados a fim de tecer conclusões sobre o a influência do aditivo modificado com nanossílica.

Por fim, a quinta parte contém a conclusão, destacando os pontos mais importantes observados na pesquisa, e sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para melhor compreender os resultados encontrados na pesquisa, foi feita uma revisão bibliográfica abordando sílica ativa, nanossílica, aditivos superplastificantes e misturas ternárias contendo sílica ativa e nanossílica.

### 2.1 SÍLICA ATIVA

A sílica ativa é um resíduo oriundo das indústrias de ferro-ligas e silício metálico, usado inicialmente como pozolana em adições minerais. No entanto, com o decorrer do tempo percebeu-se que a sua utilização no concreto não é apenas como pozolana, mas também proporciona outros benefícios. (DE MILITO, 2007)

A primeira utilização prática da sílica ativa foi relatada em 1952 por um pesquisador norueguês, mas somente ao final dos anos 1970 na Escandinávia, e no início dos anos 1980, na América do Norte, é que a sílica ativa começou a ser utilizada como material cimentante suplementar no concreto (AITCIN, 2000). Por vários anos os produtores de silício e de ferro-silício eliminavam o subproduto sílica ativa na atmosfera, começando a coletá-la quando foram submetidos às regulamentações ambientais. O manuseio de um pó tão fino era difícil e problemático. Os produtores de silício não sabiam como poderiam utilizá-lo. As pesquisas no início dos anos 1980, em diversos países, levaram a uma rápida aceitação em quase toda a parte do mundo em menos de cinco anos (AITCIN, 2000).

A sílica ativa constitui-se no subproduto do processo de produção do silício metálico e ferro-silício. A obtenção dessas ligas é realizada em grandes fornos elétricos de fusão, tipo arco-voltaico, onde ocorre a redução do quartzo pelo carbono a temperaturas acima de 2000 °C. As matérias primas utilizadas no processo de transformação são o quartzo de alta pureza, o carvão ou coque (fonte de carbono), cavacos de madeira e, eventualmente, minério de ferro no caso da produção de ferro-silício. Essas indústrias, por requererem enormes consumos de energia, normalmente residem em regiões com alta disponibilidade de energia proveniente de hidroelétricas (MALHOTRA, 1993).

De acordo com MEHTA(1986), as reações químicas no forno são muito complexas, mas uma delas gera a formação de um vapor de óxido de silício que ao ser transportado para a zona superior do forno, onde entram em contato com o ar,

oxida e condensa na forma de esferas extremamente finas ( $\phi_{\text{méd}} < 1\mu\text{m}$ ), contendo teores de silício na fase vítrea superiores a 80%. A retirada da sílica ativa dos gases de exaustão se dá por meio de filtros de tecidos denominados de filtros de manga, e em seguida, armazena e embalada para venda. Na figura 2-1 a seguir, está esquematizado o processo de obtenção da sílica ativa.

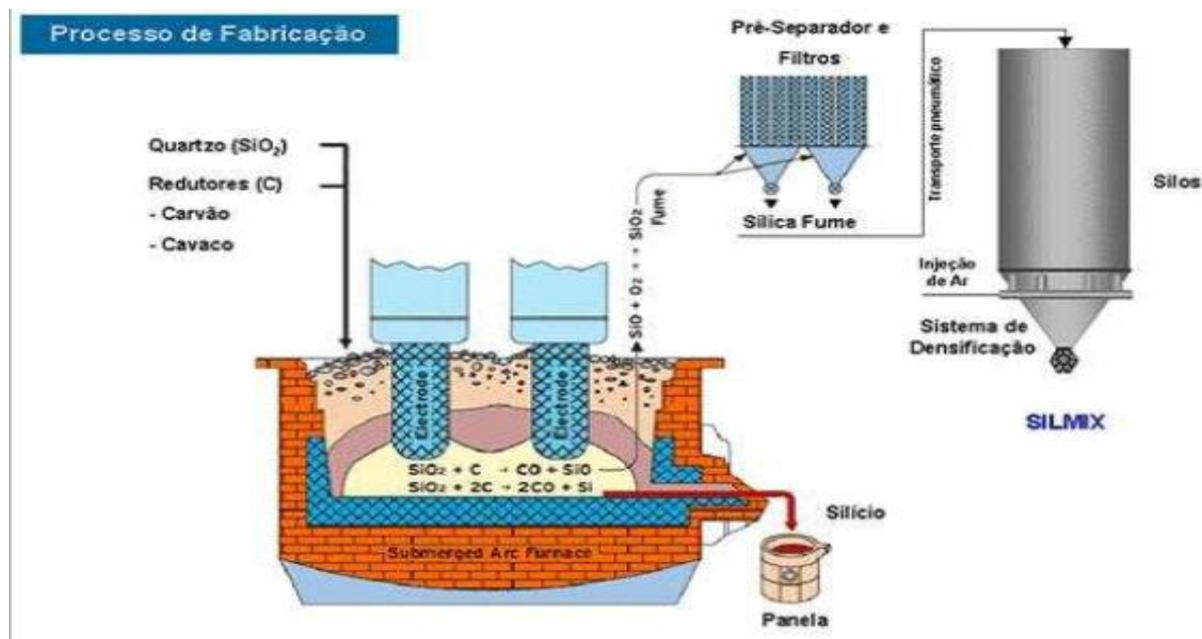


Figura 2-1: Esquematização da produção de sílica ativa (TECNOSIL, 2004).

Há diferentes tipos de sílica ativa com relação à composição química, cor, distribuição granulométrica e outras características. Esta variação existe em função do tipo de liga produzida, tipo de forno, composição química e dosagem das matérias-primas (FONSECA, 2010). Afirma-se que o conteúdo de  $\text{SiO}_2$  na sílica ativa depende do tipo de liga que está sendo produzido. A Tabela 2-1 a seguir mostra os elementos constituintes da sílica ativa de acordo com sua produção.

Tabela 2-1: Composição química típica de algumas sílicas ativas (AITCIN, 2000).

Componentes	Silício cinza	Ferro-silício cinza	Ferro-silício branco
$\text{SiO}_2$	93,7	87,3	90,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,6	1,0	1,0
$\text{CaO}$	0,2	0,4	0,1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,3	4,4	2,9
$\text{MgO}$	0,2	0,3	0,2
$\text{Na}_2\text{O}$	0,2	0,2	0,9
$\text{K}_2\text{O}$	0,5	0,6	1,3
Perda na calcinação	2,9	0,6	1,2

A maioria das partículas da sílica ativa encontra-se na faixa de 0,01  $\mu\text{m}$  a 0,3  $\mu\text{m}$ , sendo o diâmetro médio na ordem de 0,1  $\mu\text{m}$  a 0,2  $\mu\text{m}$ , cerca de cem vezes inferior a partícula de cimento ( $\phi_{\text{médio}} = 10 \mu\text{m}$ ) (MEHTA & MONTEIRO, 2014).

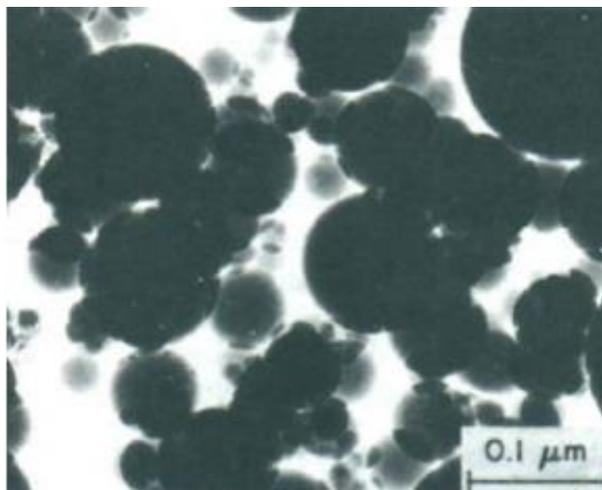


Figura 2-2: Micrografia Eletrônica de Transmissão da sílica ativa (MEHTA & MONTEIRO, 2014).

Sendo a sílica ativa um material tão fino e de massa unitária tão baixa, da ordem de 200  $\text{kg}/\text{m}^3$  a 300  $\text{kg}/\text{m}^3$ , o manuseio deste material é muito difícil. Por este motivo, a sílica ativa é comercializada das seguintes formas: não densificada, como é produzida, pode apresentar dificuldades no transporte e manuseio, devido a sua extrema finura e baixa massa específica, cerca de 192  $\text{kg}/\text{m}^3$  a 300  $\text{kg}/\text{m}^3$ , porém possui a vantagem da facilidade de mistura e dispersão das partículas no concreto; densificada, isto é, aglomerados de partículas, com uma massa unitária de 500  $\text{kg}/\text{m}^3$  a 700  $\text{kg}/\text{m}^3$ ; e na forma de calda, com partes iguais de sílica ativa e água, com uma massa específica de cerca de 1300  $\text{kg}/\text{m}^3$  a 1400  $\text{kg}/\text{m}^3$ . Cada forma apresenta sua vantagem do ponto de vista operacional, mas todas elas podem ser usadas com bom resultado. Não se confirma que uma ou outra forma tenha produzido melhorias mais significativas no concreto (NEVILLE, 2016).

A ação da sílica ativa é primeiramente baseada em suas propriedades químicas, como o efeito pozolânico, em que a sílica ativa reage com os íons de hidróxido de cálcio da solução alcalina que a envolve, formando como produto desta reação estruturas C-S-H semelhante às resultantes da hidratação dos silicatos presentes no clínquer de cimento. Essa reação proporciona grande aumento da resistência, impermeabilidade e durabilidade do material (MORAES & LOPES, 2010).

Em segundo lugar, é também baseada na propriedade física do efeito microfíler, onde as partículas da sílica ativa introduzem-se facilmente, devido ao seu tamanho, quando bem defloculadas pelo superplastificante, nos espaços entre os grãos de cimento, mostrado na figura a seguir. Isto faz com que gere uma microestrutura mais densa e homogênea no material, reduzindo o espaço disponível para a água atuando como pontos de nucleação de produtos da hidratação do cimento. O efeito microfíler também é o responsável pela redução da fluidez em concretos com baixa relação água/aglomerante (AITCIN, 2000).

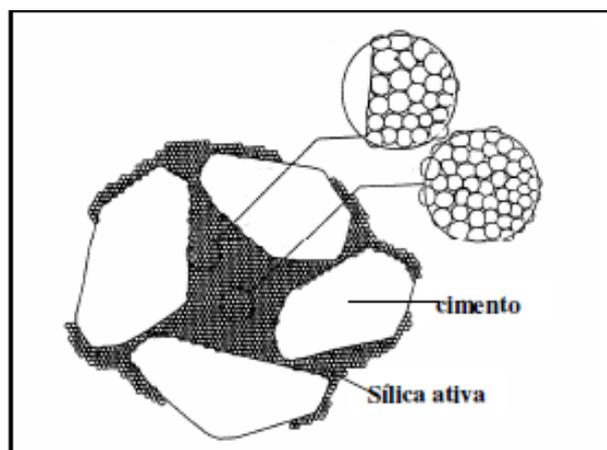


Figura 2-3: Efeito fíler da sílica ativa (AITCIN, 2000).

Estas propriedades resultam nas seguintes consequências sobre as características do concreto fresco ou endurecido, de acordo com (MEHTA & MONTEIRO, 1994):

- Aumento da resistência à compressão e à tração;
- Aumento da coesão com menor segregação e exsudação;
- Redução da permeabilidade e da porosidade;
- Aumento da resistência à abrasão;
- Aumento da durabilidade do concreto;
- Diminuição do calor de hidratação do cimento.

Uma das maiores diferenças entre argamassas e concretos convencionais e os que fazem uso da sílica ativa é perceptível na zona de transição. Geralmente, no entorno dos agregados e armaduras, forma-se um filme de água que concentra grande quantidade de sais em suspensão, dentre eles o hidróxido de cálcio. Quando a sílica ativa é adicionada a mistura, ela reage com hidróxido de cálcio formando assim pacotes e redes de C-S-H, mostrado nas figuras 2-4 e 2-5 a seguir. A consequência desse fenômeno é sentida nas propriedades mecânicas (que em geral

apresentam melhor desempenho) e no plano de fratura de concreto e argamassa (ALMEIDA, 2007).

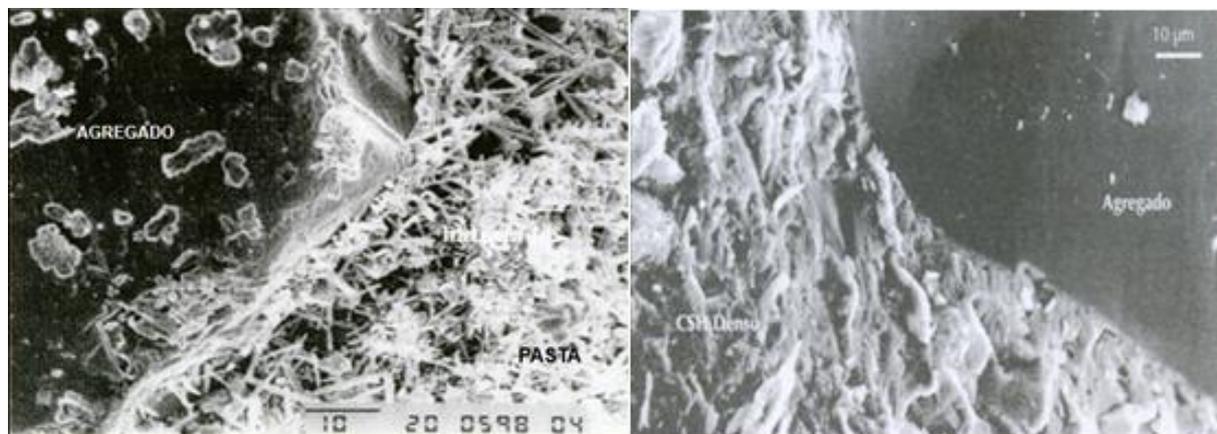


Figura 2-4: Zona de transição de concreto convencional (à esquerda) e estruturas de C-S-H denso num concreto com sílica ativa em torno do agregado (à direita) (AITCIN, 2000).

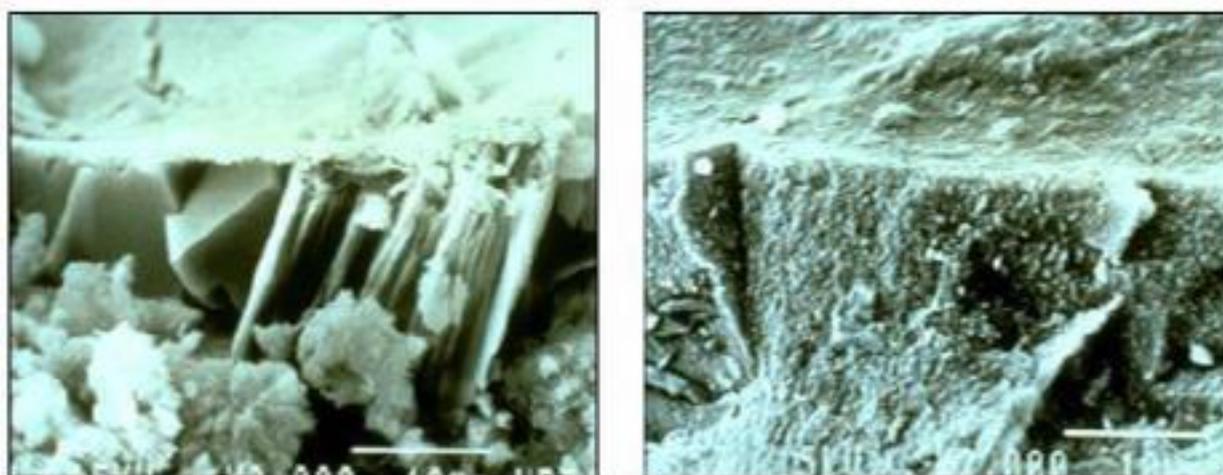


Figura 2-5: Zonas de transição, concreto convencional (à esquerda), com adição de sílica ativa (à direita) (BENTUR & COHEN, 1987).

Outro benefício do uso da sílica ativa no concreto que deve ser ressaltado é a diminuição do calor de hidratação do concreto. A reação pozolânica entre sílica ativa, hidróxido de cálcio e água também libera calor, portanto, a simples adição de sílica ativa poderá significar um pequeno aumento no calor de hidratação. No entanto, para produção de um concreto de mesma resistência que um convencional, de forma que uma parte do cimento é substituída pela sílica ativa, será desenvolvida uma quantidade menor de calor que na produção do material sem sílica ativa. Desta forma, diminuem-se os efeitos térmicos, prejudiciais ao concreto (ALVES & CAMPOS & NETTO, 1994).

A densificação de C-S-H na microestrutura, principalmente nas zonas de transição, interrompe os canais de percolação da água na pasta de cimento, diminuindo a exsudação e a segregação, causas primárias da falta de homogeneidade microestrutural no concreto, causando uma diminuição da sua porosidade (MORAES & LOPES, 2010). A redução da porosidade está também relacionada com a durabilidade do material, onde em ambientes mais agressivos (presença de gás carbônico, oxigênio e água com ou sem cloretos e sulfatos), essa diminuição da penetrabilidade do concreto ou argamassas tem como resultado um material mais resistente e conseqüentemente durável (MEHTA, 1989). Na figura 2 - 6 mostrada a seguir se percebe como o diâmetro dos poros da microestrutura diminui de tamanho com a adição de sílica ativa.

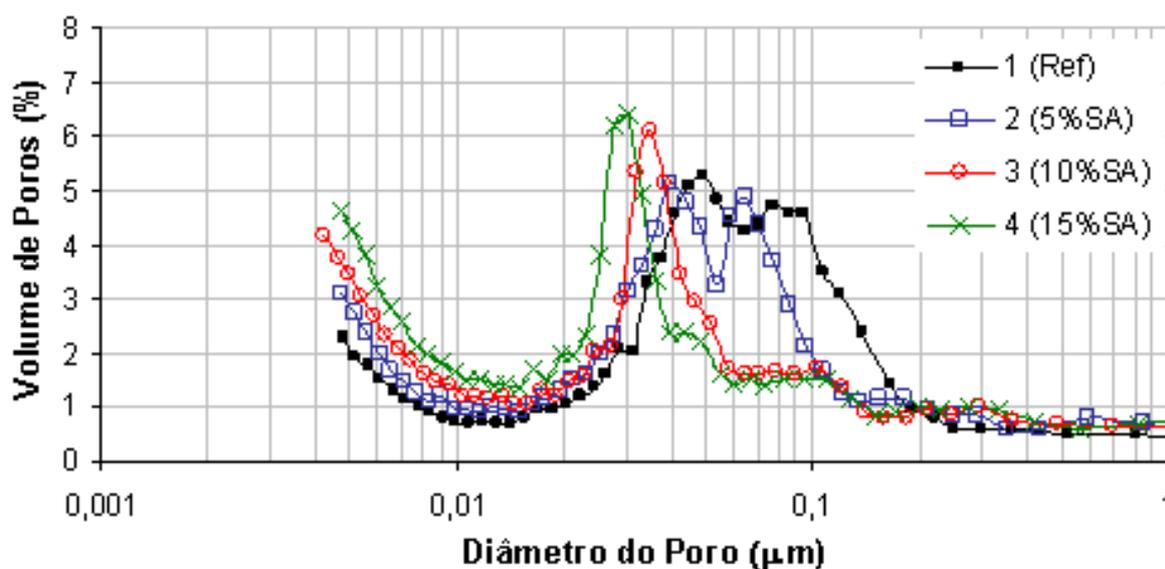


Figura 2-6: Distribuição do diâmetro dos poros de acordo com cada traço (ROSSIGNOLO, 2005).

Um dos principais inconvenientes quando da utilização da sílica ativa é a finura. No momento que substitui parte do cimento por sílica acontece um aumento na relação água/cimento (maior utilização de água) para que se possa manter uma pasta com as mesmas propriedades reológicas e de trabalhabilidade se comparada com uma pasta de cimento sem sílica ativa, isto é, produz um concreto com relação a/c mais elevada (NEVILLE, 2016). A utilização de aditivos superplastificantes e redutores de água de alta eficiência, que dispersam e minimizam o atrito interno entre as partículas de cimento e sílica ativa, se torna quase obrigatória para a diminuição de água na mistura, o que permite um lançamento do concreto com abatimentos razoáveis na obra. (MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016). Na

figura 2- 7 a seguir percebe-se como o abatimento do concreto é afetado pela quantidade de sílica ativa.

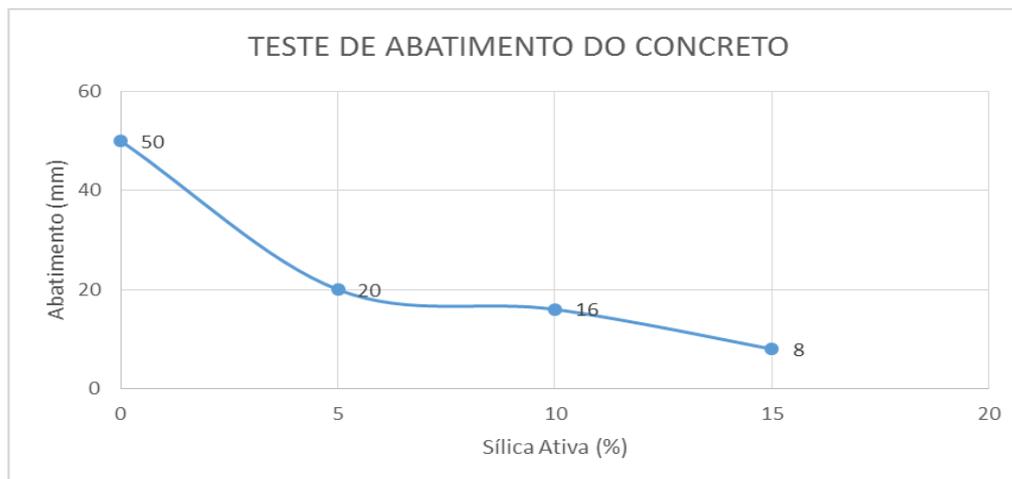


Figura 2-7: Resultado do teste de abatimento (AMARKHAIL, 2015 - modificado).

O uso de sílica ativa resulta em significativos aumentos na resistência à tração do concreto conjuntamente com o aumento da resistência à compressão, também se observa aumentos consideráveis na resistência à flexão (BHANJA & SENGUPTA, 2004). A eficácia da sílica ativa no desenvolvimento da resistência a compressão do concreto ou argamassa depende de vários fatores, como seu teor e forma de incorporação (adição ou substituição do cimento), da relação água/aglomerante, do conteúdo do material cimentício, da composição do cimento, do tipo e dosagem de superplastificante e das condições de cura e do tempo (ISAIA, 1995).

De acordo com Malhotra e Mehta (1996) um teor ótimo de substituição de sílica ativa entre 7% e 10%, no entanto, pesquisas mostram resultados positivos com substituições de até 20%, como a pesquisa de Andrade (2015), citada anteriormente. No gráfico apresentado na figura 2 - 8 nota-se o resultado de uma pesquisa realizada por Amarkhail (2015), onde os teores de porcentagens ótimos de sílica ativa na mistura variam de 5% a 10%. Vale destacar nessa pesquisa que, com teor de sílica ativa de 15 %, houve diminuição da resistência do concreto.

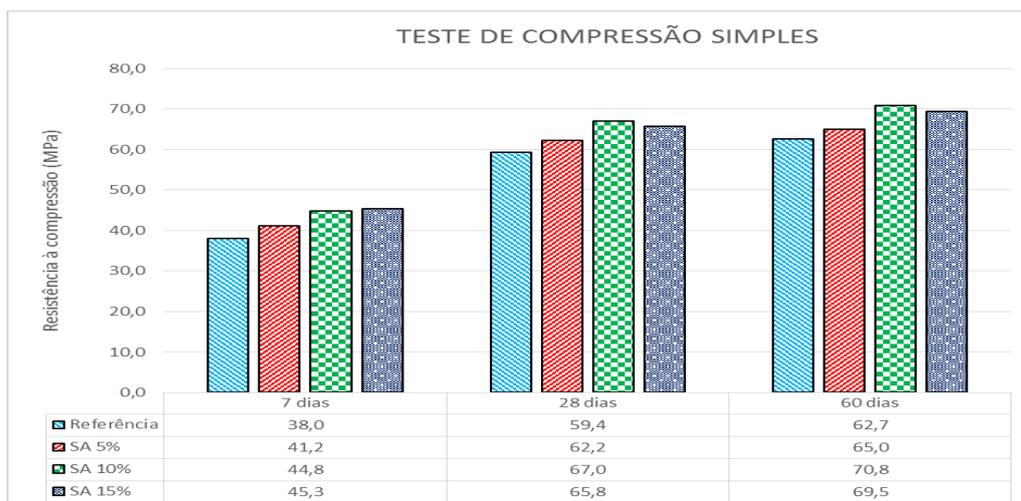


Figura 2-8: Teste de resistência à compressão de acordo com os dias e teor de sílica ativa (SA) (AMARKHAIL,2015 - modificado).

## 2.2 NANOSSÍLICA

### 2.2.1 Características da Nanossílica

Nanotecnologia envolve a produção e aplicação de sistemas físicos, químicos e biológicos em escala nanométrica. Também é responsável pela integração das nanoestruturas resultantes em sistemas maiores (SOBOLEV et al., 2009). Para o setor da construção civil, nanotecnologia pode ser definida como o controle das propriedades em uma escala nanométrica com o objetivo de fazer mudanças significativas nas propriedades do material como um todo (SINGH et al., 2013).

Uma das propriedades dos nanomateriais mais desejadas no setor da construção civil é a capacidade de proporcionar reforço mecânico em elementos estruturais à base de cimento. Três objetivos principais são considerados nesse aspecto. Primeiramente, podem ser confeccionados concretos com resistências muito elevadas para aplicações específicas. Além disso, é possível reduzir a quantidade de cimento necessária para atingir a mesma resistência, diminuindo o custo e o impacto ambiental dos materiais de construção civil. Por fim, as adições de vários tipos de nanomateriais permite obter concretos se alta resistência em períodos mais curtos, o que pode diminuir o tempo de obra (VERA-AGULLO et al., 2009).

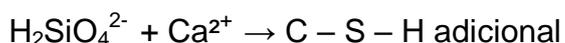
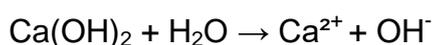
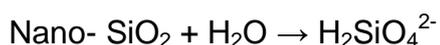
Dentre os diversos nanomateriais, a nanossílica (nano  $\text{SiO}_2$ ) é o material mais usado em cimentos e concretos para melhora de desempenho. Devido ao rápido desenvolvimento de infraestruturas, é necessário desenvolver formulações

cimentícias com alta resistência, duráveis e sustentáveis. A aplicação de nanossílica ao concreto tem atendido razoavelmente bem a essas necessidades (SINGH, 2013).

As propriedades da nanossílica estão intimamente ligadas ao tamanho médio das partículas e, conseqüentemente, à área superficial específica. Esses materiais podem ser produzidos com áreas superficiais específicas variando entre 50 e 1000m<sup>2</sup>/g. Em razão disso, as pesquisas feitas sobre o assunto utilizaram nanossílicas com áreas superficiais muito distintas, o que pode justificar alguns dos resultados divergentes encontrados pelos pesquisadores (MADANI et al. 2012).

O objetivo da aplicação de adições ultrafinas como nanossílica em formulações cimentícias é melhorar as propriedades do material no estado fresco e endurecido. Partículas de sílica, tanto na escala micro (sílica ativa), quanto na escala nano (nanossílica) tem um efeito fíler, preenchendo os vazios entre os grãos de cimento. Com uma composição adequada, pode ocorrer um aumento da resistência mecânica pela redução da porosidade. Além desse efeito físico, nanossílica possui uma alta reatividade pozolânica, muita maior do que a da sílica ativa. Desse modo, esses dois efeitos são muito importantes no desenvolvimento de alto desempenho (HOU et al., 2013).

A reação pozolânica consiste na reação entre a nanossílica e o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento para formar C – S – H, conforme mostrado a seguir:



A nanossílica pode ser produzida por diversos métodos. Os tipos principais mais utilizados em formulações cimentícias pelos pesquisadores são a nanossílica vaporizada, precipitada, coloidal e estabilizada. Cada método de produção gera um material com propriedades diferentes das outras nanossílicas. Nanossílicas vaporizadas e precipitadas geralmente estão na forma de aglomerados relativamente grandes de partículas esféricas, cuja dispersão em água é mais difícil, enquanto a nanossílica coloidal é encontrada monodispersa em partículas de água (MADANI et al. 2012).

Nanossílica coloidal é uma suspensão de aglomerados amorfos de partículas de dióxido de silício dispersos em fase líquida. A dispersão de partículas coloidais é considerada estável quando as partículas sólidas não sofrem

sedimentação significativa e não se aglomeram (BERGNA E ROBERTS, 2006). Seguindo o mesmo conceito da nanossílica coloidal, são produzidas as nanossílicas estabilizadas, porém estas são dispersas em aditivos químicos.

### **2.2.2 Influência da nanossílica em formulações cimentícias**

O efeito da adição de nanossílica em concretos, argamassas e pastas de cimento vem sendo estudado a partir da avaliação de características do estado fresco, estado endurecido, reologia e durabilidade, comparando estas com características de formulações convencionais e formulações contendo sílica ativa. Alguns autores (SADRMOMTAZI et al., 2009; GAITERO et al., 2008; MADANI et al., 2012; DANTAS, 2013; SENFF, 2009; STEFANIDOU; PAPAYIANNI, 2012; JI, 2005; DU et al., 2014; QING et al., 2005; HOU et al., 2013) investigaram esses efeitos.

Sadrmomtazi et al. (2009) investigaram a influência de nanossílica em diferentes propriedades de argamassas, em comparação com a sílica ativa. Quantidades diferentes de nanossílica (1, 3, 4, 7 e 9%) foram incorporadas à argamassa em substituição à massa de cimento. As amostras foram então testadas para determinar propriedades mecânicas, retração e absorção de água. Eles observaram que a resistência à compressão das amostras com nanossílica foi maior do que a amostra de controle e foi aumentando gradativamente com teores maiores de nanossílica. As amostras com 5, 7 e 9% de nanossílica foram superiores também à amostra com 10% de sílica ativa, porém, vale ressaltar que não houve diferenças significativas entre as argamassas com 7 e 9% de nanossílica. Quanto à resistência a tração, foi constatado que a nanossílica foi mais efetiva que a sílica ativa no desenvolvimento da resistência. Porém, foi observado que em grandes quantidades, a nanossílica pode piorar o desempenho à tração, portanto, concluiu-se que o teor ótimo de adição para a resistência à tração está entre 5 e 7%. Esse aumento da resistência à tração foi justificado pelos autores pela melhoria da densidade da matriz de cimento e da zona de transição pelo efeito fíler e pela redução da quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  pela reação pozolânica. A figura 2– 9 mostra as características mecânicas das argamassas para todos os teores em diversas idades.

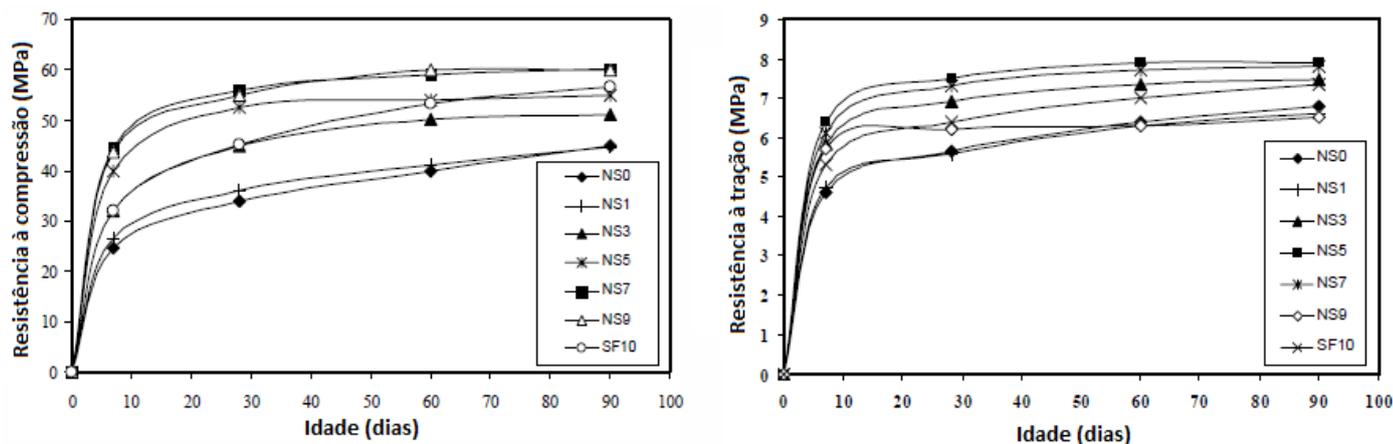


Figura 2-9: Evolução das resistências mecânicas de diferentes traços (SADRMOMTAZI et al. 2009).

Quanto à absorção de água, Sadrmomtazi et al. (2009) observaram que as argamassas com sílica ativa e nanossílica foram superiores à argamassa de controle, apresentando valores menores de absorção. Esse resultado indica que essas argamassas tem uma porosidade menor, com a nanossílica sendo superior também à sílica ativa. Por fim, eles avaliaram a retração por secagem das argamassas, constatando que a adição de nanossílica, especialmente em grandes teores, causa um aumento significativo na retração por secagem. A figura 2- 10 mostra o comportamento de retração para as amostras em diversas idades.

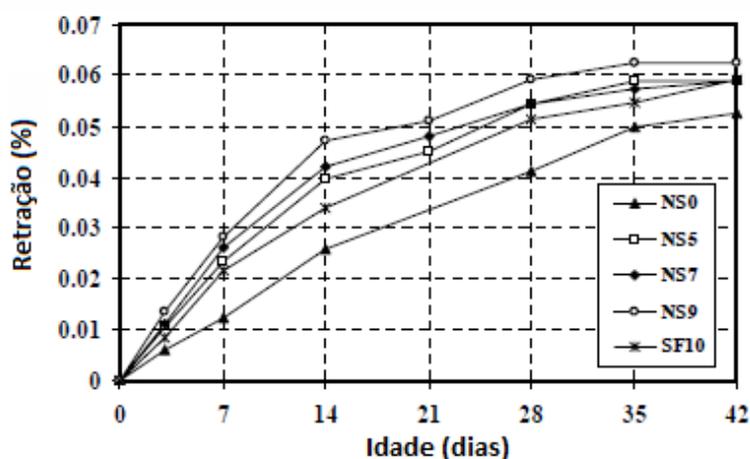


Figura 2-10: Evolução da retração de diferentes traços (SADRMOMTAZI et al. 2009).

Gaitero et al. (2008) estudaram os efeitos da adição de nanossílica na redução da lixiviação de cálcio em pastas de cimento. Eles constataram que a introdução da nanossílica nas pastas de cimento reduziu a porosidade, transformou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em C-S-H pela reação pozolânica e modificou a estrutura interna do C-S-H

aumentando o comprimento médio das cadeias de silicato. A combinação desses três efeitos proporcionou uma redução significativa da lixiviação de cálcio.

Madani et al. (2012) avaliaram a reatividade pozolânica de nanossílica coloidal e sua influência no processo de hidratação do cimento Portland. Para tanto, eles utilizaram três dispersões coloidais distintas, com áreas superficiais de 100, 200 e 300 m<sup>2</sup>/g, sendo adicionados em teores variando entre 1 e 7,5% em substituição da massa de cimento. Foi constatada uma diminuição do tempo de pega inicial e uma aproximação dos tempos inicial e final de pega nas pastas com adição de nanossílica, quando comparadas à pasta de controle. Houve também uma diminuição da trabalhabilidade nas pastas contendo nanossílica. Quanto ao processo de hidratação do cimento, foi observada uma aceleração na hidratação inicial do cimento no primeiro dia. Porém, com a progressão da hidratação, a partir dos 7 dias, foi encontrado um grau de hidratação nas pastas de nanossílica inferior ao encontrado na pasta de controle, conforme mostrado na figura 2- 11.

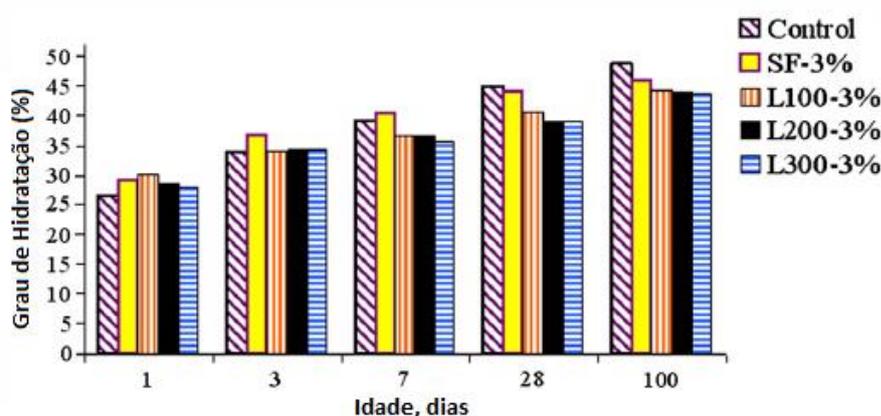


Figura 2-11: Grau de hidratação em diversas idades (MADANI et al., 2012).

Dantas (2013) estudou pastas de cimento com adição de nanossílica em pó e em estado coloidal em percentuais de 0,25%, 0,50% e 1,0% em substituição à massa de cimento. Foram avaliadas as alterações no estado fresco pela viscosidade cinemática e tempo de pega, e no estado endurecido pela resistência à compressão. Houve um aumento da viscosidade cinemática das amostras, em especial para a formulação contendo 1,0% de nanossílica coloidal. Quanto à resistência à compressão, não se verificou nenhuma influência da adição da nanossílica, tanto em pó quanto coloidal. Foi constatado também que, com exceção do tempo de início de pega da pasta com 0,25% de nanossílica coloidal, houve uma diminuição do tempo

de pega, justificada pela aceleração das reações de hidratação com o aumento da porcentagem de nanossílica, conforme mostrado na figura 2 -12.

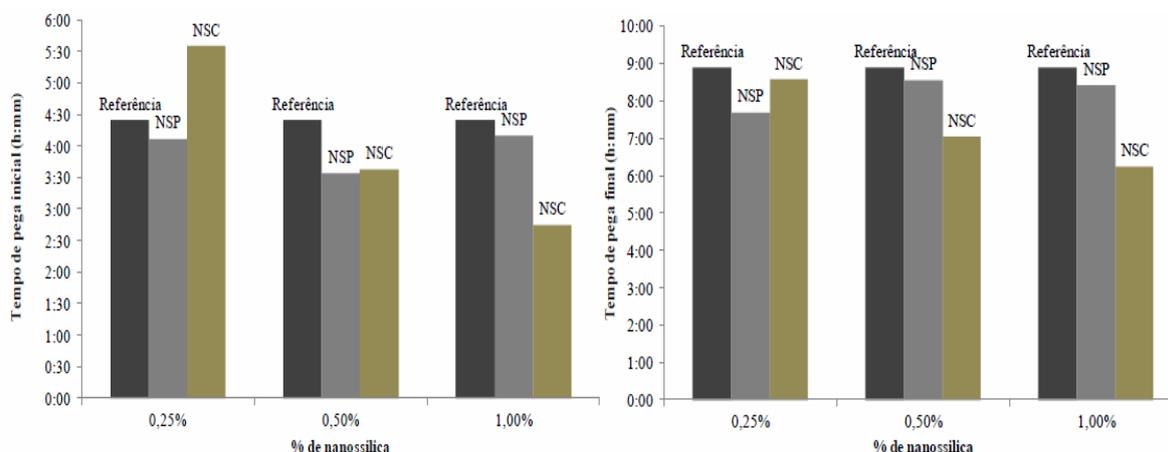


Figura 2-12: Tempos de pega para nanossílica em pó (NSP) e coloidal (NSC) (DANTAS, 2013).

Senff (2009) adicionou teores entre 1 e 2,5% de nanossílica em substituição à massa do cimento em pastas de cimento e argamassas para avaliar seu efeito nas propriedades no estado fresco. Ele observou que para traços com mesma quantidade de água e aditivo superplastificante, aqueles contendo nanossílica possuíam menor quantidade de água de lubrificação na mistura. Foi constatado que a tensão de escoamento foi o parâmetro reológico mais afetado pela incorporação da nanossílica, aumentando consideravelmente e que as mudanças na viscosidade plástica, por outro lado, foram menos acentuadas. O diâmetro do espalhamento das argamassas diminuiu com a adição da nanossílica, pelo ganho de coesão da pasta. Outros efeitos da adição da nanossílica observados pelo autor foram uma redução do tempo de início de pega, um aumento da produção de hidróxido de cálcio em idades iniciais quando comparado ao traço de referência e um aumento da quantidade de ar das amostras, resultando em uma diminuição da densidade aparente, conforme é mostrado na figura 2- 13.

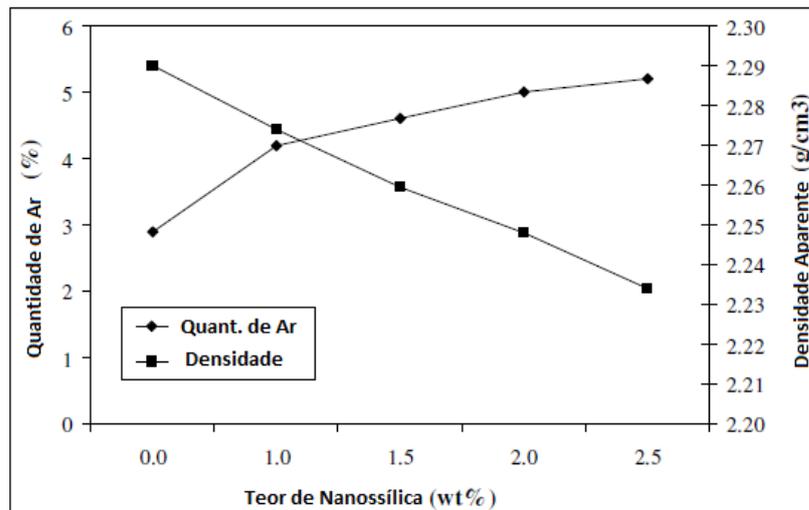


Figura 2-13: Quantidade de ar e densidade aparente para diversos teores de nanossilica (SEFFF, 2009).

Stefanidou e Papayianni (2012) adicionaram partículas de nanossilica com área superficial específica de 200m<sup>2</sup>/g em diferentes porcentagens a pastas de cimento de alta resistência, variando a relação água cimento e adicionando aditivo superplastificante para manter a trabalhabilidade. Houve mudança nas propriedades mecânicas e na microestrutura das pastas de cimento, mesmo para concentrações baixas de nanossilica. Para os corpos de prova sem aditivo superplastificante, dois efeitos contrários influenciaram na resposta mecânica, a adição de água diminuindo a resistência e a nanossilica a aumentando. Foi constatado que acréscimos entre 0,5 e 2% em porcentagem de massa de cimento aumentaram entre 20 e 25% na resistência, mesmo com o aumento da relação água-cimento. Os corpos de prova com adição de aditivo superplastificante na concentração de 1% em relação à massa do cimento restringiu o problema de demanda de água, resultando em aumentos de resistência entre 30 e 35%. Quanto à microestrutura da pasta, foi constatado que nos corpos de prova com adição de nanossilica houve um aumento no tamanho dos cristais de C-S-H e um aumento da densidade da microestrutura, quando comparados à pasta de referência. A figura 2– 14 mostra os resultados para as características mecânicas.

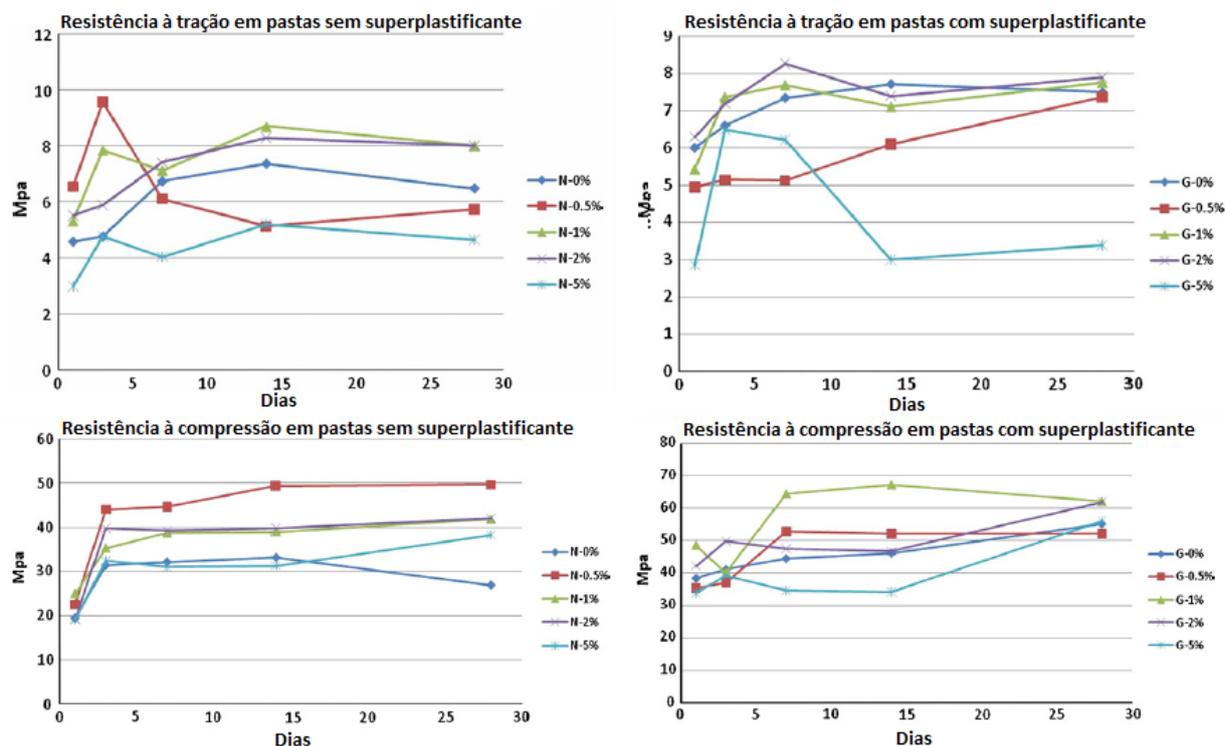


Figura 2-14: Evolução das resistências mecânicas com e sem adição de superplastificante (STEFANIDOU E PAPAYIANNI, 2012).

Ji (2005) estudou a permeabilidade e a microestrutura de concretos com cinza volante com a incorporação de nanossílica. Ele constatou que a adição de nanossílica diminui a permeabilidade e melhora a microestrutura. Esse efeito foi justificado pela reação pozolânica, em especial na zona de transição na interface agregado-pasta de cimento, proporcionando um aumento de densidade na mesma, e pelo efeito filer, onde partículas de nanossílica preenchem os vazios da estrutura do gel C-S-H, melhorando a densidade da pasta de cimento. A figura 2-15 mostra as fotografias de microscopia eletrônica para os concretos normal e com adição de nanossílica, aos 28 e 180 dias.

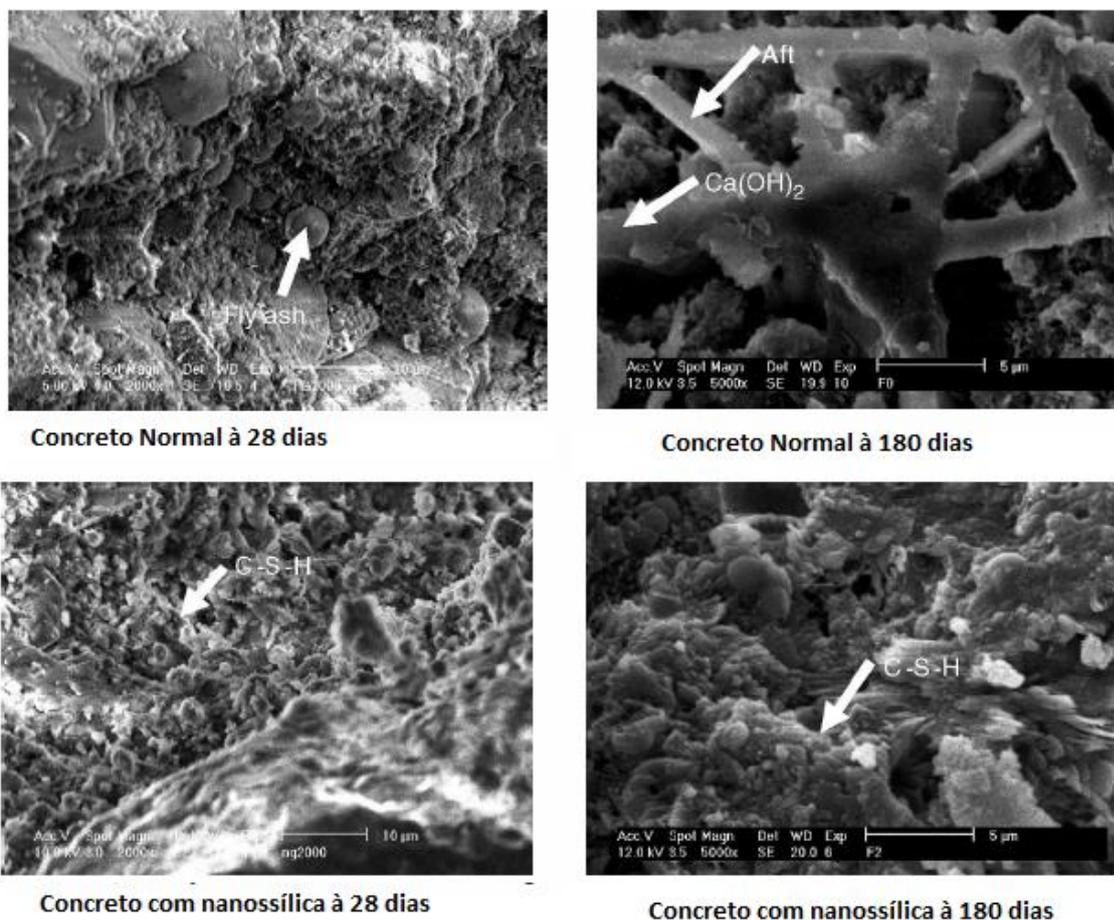


Figura 2-15: Microestrutura de concretos com e sem nanossilica (JI, 2005).

Du et al. (2014) investigaram propriedades de durabilidade de concretos contendo nanossilica com adição de 0,3 e 0,9% em rela o   massa do cimento Portland. Para tanto, eles avaliaram o teor de hidróxido de cálcio, distribui o do tamanho de poros, morfologia da microestrutura, resistência   compressão, profundidade de penetra o de água, absor o de água, coeficiente de migra o de cloretos e difusividade de cloretos. Em compara o com o concreto de referência, o estudo mostrou que a nanossilica apresentou elevada rea o pozolânica, mesmo em idades iniciais. Isso foi verificado pela redu o da quantidade de hidróxido de cálcio e aumento da resistência   compressão na idade de 1 dia. A rea o pozolânica e a o efeito fíler da nanossilica aumentou a densidade da microestrutura da pasta, particularmente na zona de transi o interfacial. Observa es feitas com microscopia eletrônica de varredura constataram que a morfologia da pasta foi mais homogênea em concretos contendo nanossilica. Resultados da porosimetria por intrusão de mercúrio revelaram que a distribui o do tamanho de poros ficou mais refinada, o que reduziu a taxa de infiltra o de água e de cloretos. Essas

modificações melhoraram a resistência à compressão e resistência contra água e cloretos em concretos com adição de nanossílica, mesmo para a pequena dosagem de 0,3%. Nessa dosagem, uma dispersão uniforme de partículas de nanossílica pôde ser obtida. Desse modo, uma redução de 45%, 28,7% e 31% foi observada para profundidade de penetração de água, coeficiente de migração de cloretos e difusividade de cloretos, respectivamente. A absorção de água e a porosidade acessível pela água foram pouco influenciadas pela adição de nanossílica.

Qing et al. (2005) avaliaram a influência de nanossílica nas propriedades da pasta de cimento endurecido, comparando esta com a influência da sílica ativa pela resistência à compressão e resistência da zona de transição da interface agregado pasta. Foi constatado que a resistência à compressão aumentou com o aumento do teor de nanossílica, variando de 1 a 5% em substituição à massa do cimento. A resistência da zona de transição para amostras contendo nanossílica foram superiores tanto à amostra de controle quanto às amostras com sílica ativa. Foi observado ainda que a adição de nanossílica aumentou a consistência das pastas no estado fresco e acelerou o processo de hidratação, além de proporcionar uma atividade pozolânica muito mais acentuada que a sílica ativa.

Hou et al. (2013) investigaram os efeitos da nanossílica coloidal na hidratação do cimento, calor de hidratação, quantidade de hidróxido de cálcio, morfologia do cálcio, e propriedades mecânicas em escala nanométrica. Foram estudados traços com teores de nanossílica de 2,5 e 5%, e, para fins comparativos, traços com teores similares de sílica ativa. Eles constataram que a atividade pozolânica da nanossílica foi superior à da sílica ativa nas primeiras idades, mas se aproximaram em idades mais avançadas. Observaram também que pastas com nanossílica apresentaram uma aceleração do processo de hidratação e maturação da estrutura do gel de C-S-H, causada pelo efeito de nucleação por parte das partículas de nanossílica. A resistência à compressão das amostras com nanossílica apresentou um incremento na idade de 7 dias de 20 e 40% para os teores de 2,5 e 5%, respectivamente. Porém, aos 84 dias, a amostra de 2,5% de nanossílica apresentou uma resistência semelhante ao traço de referência e a de 5% foi inferior à referência. Com uma análise estatística, os autores concluíram que houve uma redução de gel de C-S-H de baixa rigidez e um aumento em gel de C-S-H de alta rigidez com a adição de nanossílica. A figura 2-16 mostra os resultados de

resistência à compressão e de módulo de elasticidade para a amostra com 5% de nanossílica encontrados por Hou et al. (2013).

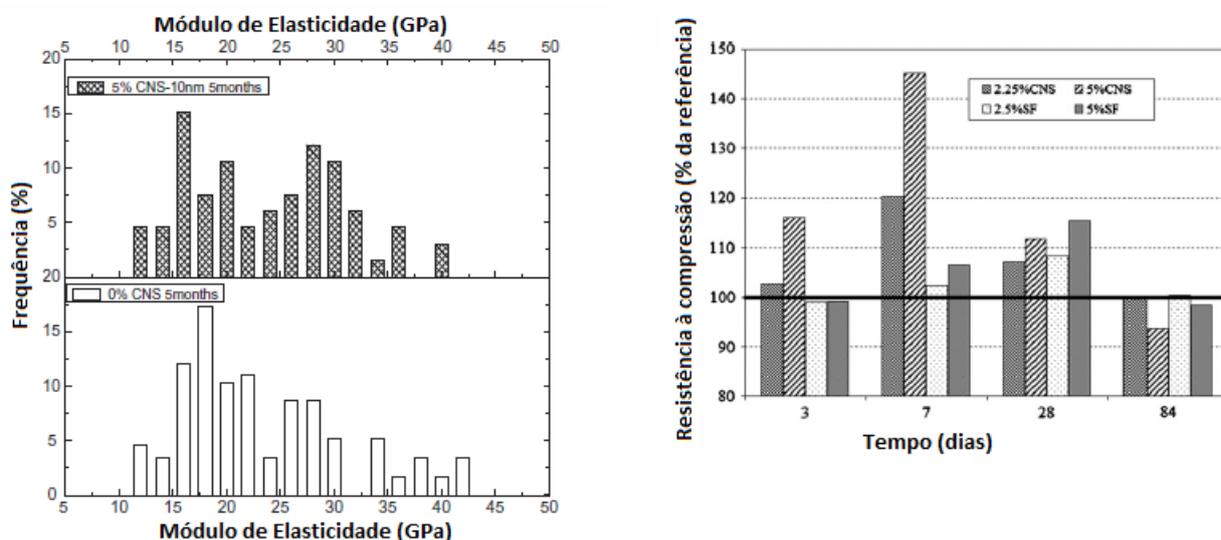


Figura 2-16: Módulo de elasticidade e resistência à compressão (CNS – nanossílica coloidal; SF – Sílica ativa) (HOU et al., 2013).

A partir da análise desses estudos, conclui-se que alguns dos efeitos da adição da nanossílica foram observados pela maioria dos autores, como alta reatividade pozolânica e aumento de resistência em idades iniciais. Porém, para outros efeitos não houve a mesma consistência. Sadrmomtazi et al. (2009) encontrou resistências mecânicas em idades elevadas superiores para formulações contendo nanossílica, enquanto Hou et al. (2013) encontrou valores inferiores. Além disso, outro ponto de divergência é o teor ideal de adição da nanossílica. Enquanto alguns autores (STEFANIDOU; PAPAYIANNI, 2012; HOU et al., 2013; DU et al., 2014) encontraram teores ideais inferiores a 3%, Sadrmomtazi et al. (2009) encontrou um teor ideal na faixa de 7%. Isso mostra a necessidade de continuar a pesquisar os efeitos desse nanomaterial.

### 2.3 ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES

A relação a/c produz efeitos opostos na trabalhabilidade e na resistência de materiais cimentícios. Uma das formas de compatibilizar esses efeitos é o uso de aditivos superplastificante. Superplastificantes são polímeros orgânicos hidrossolúveis obtidos de forma sintética, por processos complexos de polimerização para obtenção de moléculas longas. Devido a sua alta complexidade produtiva, esses aditivos são relativamente caros, entretanto, como são produzidos para um

fim específico, suas características podem ser otimizadas. Tais materiais possuem também um baixo teor de impurezas, impedindo que ocorram efeitos colaterais, mesmo em altas dosagens (DANTAS, 2013).

De modo geral os superplastificantes podem ser utilizados com dois intuitos diferentes. Primeiramente, eles podem aumentar a trabalhabilidade de argamassas e concretos com mesma relação água cimento e mesmo teor de água na mistura. A mistura resultante não sofre exsudação ou segregação excessiva e pode ser lançada com pouco ou nenhum adensamento (NEVILLE, 2016).

Por outro lado, eles podem ser utilizados para produzir concretos com trabalhabilidade normal, porém com uma relação água/cimento significativamente reduzida, o que aumenta substancialmente a resistência. Para uma mesma trabalhabilidade, os superplastificantes podem reduzir o teor de água de 25 a 30%, bem como aumentar a resistência às 24 horas de 50 a 75% (NEVILLE, 2016).

Os superplastificantes usados em formulações cimentícias são classificados em 3 grupos principais: lignossulfonato modificados, policondensados de formaldeído e melanina/naftaleno sulfonados, e policarboxilatos. A nanossilica estabilizada é usualmente dispersa em aditivo superplastificantes policarboxilatos.

Aditivos superplastificantes policarboxilatos aumentam a dispersão em formulações cimentícias devido à sua capacidade superior de dispersar partículas de cimento em pequenas dosagens mantendo a trabalhabilidade sem aumentar os tempos de pega (XU e BEAUDOIN, 2000). Além disso, tais aditivos não tem influência direta sobre retração, fluência, módulo de elasticidade, resistência ao congelamento e degelo ou durabilidade do material (NEVILLE, 2016).

O método de funcionamento do aditivo superplastificante policarboxilato é por forças de repulsão, eletrostáticas e estéricas. O efeito de repulsão eletrostática é alcançado pelo carregamento das partículas de cimento através dos grupos carboxílicos ( $\text{COO}^-$ ), que conferem carga negativa. Essa carga faz com que as partículas de cimento passem a se repelir, o que aumenta a dispersão. A repulsão estérica ocorre a partir de cadeias moleculares que se projetam sobre a superfície do cimento. Tais cadeias forma uma camada adsortiva que contém trechos com elevada densidade sobre a superfície das partículas do cimento. Foi observado que o efeito estérico tem mais influência sobre a dispersão do que o efeito eletrostático (HEIKAL et al. 2006).

Castro e Souza (2016) utilizaram em sua pesquisa um produto parecido ao utilizado nesta (aditivo superplastificante modificado com nanossílica estabilizada). Um ponto de análise feito por eles foi quanto ao efeito na consistência, primariamente causado pela parte de aditivo presente no produto. Perceberam que com o aumento do teor de aditivo nos traços, houve também um aumento do espalhamento, destacando-se que todos os traços possuíam a mesma relação a/c de 0,48. Vale destacar que com a adição de sílica ativa em substituição ao cimento Portland, houve uma diminuição do espalhamento, atribuída a finura da sílica ativa. Por fim, notaram que traços ternários de nanossílica e sílica ativa em superplastificante apresentam um aspecto mais coeso, com melhor trabalhabilidade em relação aos outros traços. A figura 2-17 contém um gráfico mostrando consistência de cada traço ensaiado.

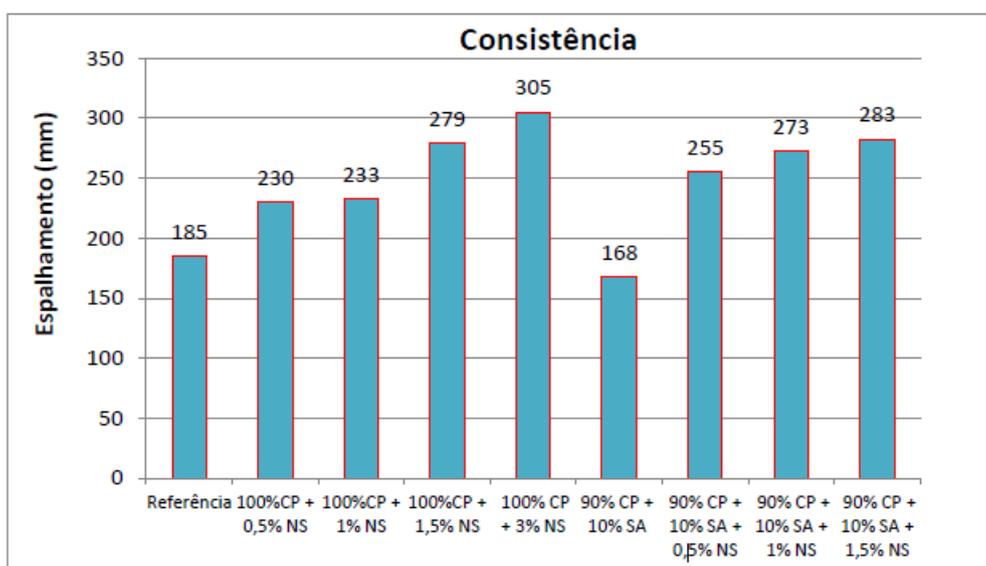


Figura 2-17: Espalhamento para cada traço ensaiado ( Castro e Souza, 2016)

## 2.4 MISTURAS TERNÁRIAS COM CIMENTO PORTLAND, SÍLICA ATIVA E NANOSSÍLICA ESTABILIZADA

Um dos principais objetivos da indústria da construção civil aliada ao desenvolvimento sustentável é aumentar a durabilidade dos materiais. Geralmente, em materiais a base de cimento Portland isso pode ser alcançado com a adição ou substituição parcial do clínquer Portland por adições minerais. Dentre essas adições, pode-se citar as misturas ternárias, em que dois tipos de adição são adicionadas ao cimento. (ANDRADE, 2015)

As características microestruturais da pasta e as propriedades dos materiais no estado fresco e endurecido são modificadas com a mistura dessas adições. As reações pozolânicas e ações físicas que sucedem o processo de hidratação dos aglomerantes diminuem a porosidade e a permeabilidade do concreto. (ANDRADE, 2015).

Vale ressaltar que o desempenho de um material cimentício está intimamente ligado com as interações das adições com o clínquer, sendo assim, a seleção criteriosa dos materiais disponíveis e as proporções dos constituintes para sua composição, são atividades que devem ser realizadas com bastante critério e prévia análise. (SEFFF et al., 2010).

O uso de misturas ternárias, cimento e adições pozolânicas, em concreto de alto desempenho apresenta interessantes vantagens. Utilizando essa técnica, é possível produzir estruturas duráveis com menor custo, geralmente, com concreto de alto desempenho, no qual se adiciona uma quantidade menor de cimento em que ainda assim mantém uma boa durabilidade. (HOPPE FILHO, 2008).

Nota-se que as maiores resistências obtidas com misturas ternárias em relação às binárias são resultados do efeito físico potencializado pela presença de finas partículas, com diferentes granulometrias, partículas de tamanho micro e nanométrico, capazes de acelerar o efeito fíler e a criação de novos locais de nucleação para a efetivação das reações de hidratação. (ANDRADE, 2015). Ocorre também uma melhoria no fator de empacotamento das partículas, contribuindo para a diminuição da porosidade do concreto, e melhorando, assim, suas propriedades mecânicas. Além disso, a atividade pozolânica dos materiais contribui para a melhora dessas propriedades. (ABREU et al., 2015)

Há de ser destacado o inconveniente que misturas com adições pozolânicas, como as ternárias, estão mais propícias a sofrer carbonatação. Isso é explicado pelo fato de que quanto mais adições minerais, menor o teor de cimento e de hidróxido de cálcio remanescente. Porém, as adições minerais auxiliam bastante na diminuição da porosidade, com isso as entradas de agentes agressores no interior da argamassa, como água e gases, são bloqueadas. (ISAIA,2005).

Na pesquisa de Nolli Filho (2015) foram avaliadas as propriedades do concreto no estado endurecido por ensaios de módulo de elasticidade e resistência a compressão, com a combinação de nanossílica estabilizada e sílica ativa. Foram ensaiados três traços nos quais se mantiveram a relação água/cimento constante

com o valor de 0,41 utilizando o mesmo clínquer Portland CP V ARI PLUS. No traço de nanossílica, foi adicionado 0,39 % aditivo Silicon NS AD 200 com relação à massa de cimento. Já no traço contendo nanossílica e sílica ativa, adicionaram a mesma quantidade de nanossílica que no traço anterior mais 3,5 % de sílica ativa, correspondendo a 7% em suspensão. Os resultados encontrados são mostrados em seguida:

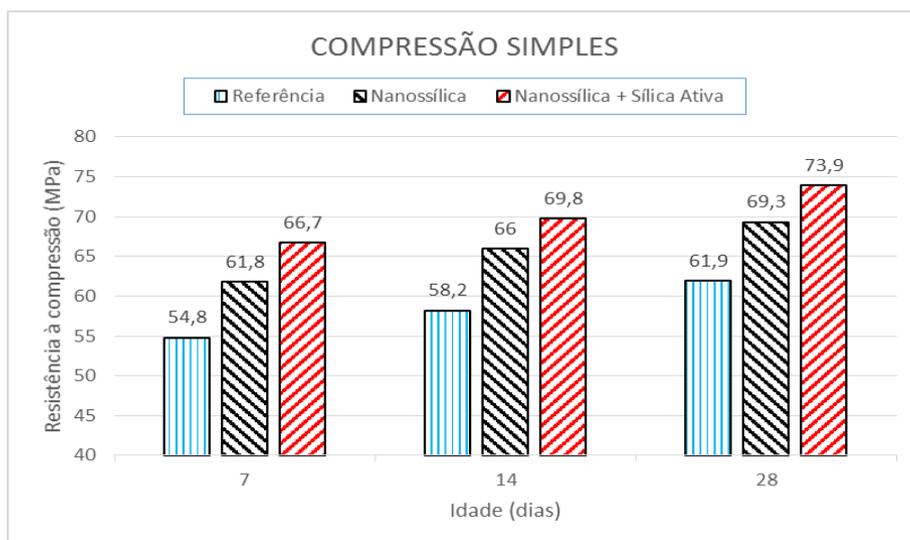


Figura 2-18: Média dos resultados do ensaio de resistência à compressão (MPa) (NOLLI FILHO, 2015 - modificado).

Percebe-se com relação à resistência à compressão dos traços analisados, que o concreto com nanossílica estabilizada apresentou um acréscimo na resistência de 12,6% aos 7 dias; 13,3% aos 14 dias e 11,9% aos 28 dias, em relação ao traço de referência. Já o concreto contendo a mistura de nanossílica e Sílica Ativa apresentou resultados superiores aos demais traços para todas as idades. Esse concreto apresentou um acréscimo na resistência de 21,6% aos 7 dias; 19,8% aos 14 dias e 19,3% aos 28 dias, em relação ao traço de referência. Já em relação ao concreto contendo somente a nanossílica, o concreto com a mistura de nanossílica e Sílica Ativa obteve um acréscimo na resistência de 7,9% aos 7 dias; 5,7% aos 14 dias e 6,7% aos 28 dias. Analisando os resultados nota-se que há um efeito sinérgico entre a nanossílica e a Sílica Ativa, tendo que a resistência à compressão dos traços com as duas adições foram superiores em todas as idades. (NOLLI FILHO, 2015).

Em testes semelhantes, Abreu et al. (2015), ensaiaram três traços de concreto. Em todos os traços foi mantida a relação de água/cimento como 0,41. Para o de nanossílica adicionou-se 0,70% com relação à massa de cimento. Já na mistura ternária com Sílica ativa, adicionou-se 0,52 % de nanossílica e 7,00% de sílica em suspensão. Os resultados encontrados são mostrados a seguir.

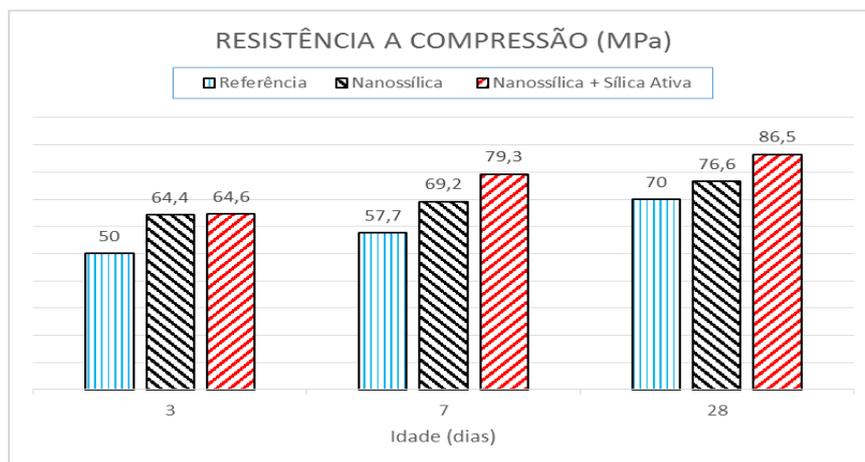


Figura 2-19: Resistência à compressão (ABREU et al., 2015 - modificado)

Em relação à resistência à compressão dos concretos, o traço somente com nanossílica obteve um acréscimo na resistência de 29% aos 3 dias, 20% aos 7 dias e 9% aos 28 dias, em relação ao traço de referência. Já o traço com a mistura de nanossílica e sílica ativa obteve um aumento de 30% aos 3 dias, 37% aos 7 dias e 24% aos 28 dias. Vale ressaltar também que com 3 dias de idade, as resistências do traço de nanossílica foram semelhantes a da mistura ternária. Isso pode ser explicado pelo fato de que nessas primeiras idades a atividade pozolânica é quase exclusiva da nanossílica, devido a sua alta superfície de contato.

Em relação ao módulo de elasticidade inicial, Nollli Filho (2015), encontrou resultados de acordo com o gráfico a seguir. Nota-se nele que para todos os traços de concreto ensaiados o módulo de elasticidade aumentou no decorrer dos dias. É importante destacar o traço com adição de nanossílica estabilizada que apresentou um acréscimo no módulo de elasticidade de 21,3% aos 7 dias; 19,0% aos 14 dias e 19,2% aos 28 dias, em relação ao traço de referência. Já o traço com mistura ternária apresentou um acréscimo no módulo de elasticidade de 35,7% aos 7 dias; 31,8% aos 14 dias e 30,0% aos 28 dias em relação ao traço de referência. Essa grande melhora do módulo de elasticidade com a mistura ternária pode ser explicada pelo fato de que a o efeito da Sílica Ativa foi potencializado com a

nanossílica com relação a uma maior densificação de C-S-H na zona de transição entre a pasta e o agregado. O aumento do módulo de elasticidade é algo bastante interessante, no ponto de vista do design de projeto, pois essa estrutura irá ter uma menor deformação quando solicitada.

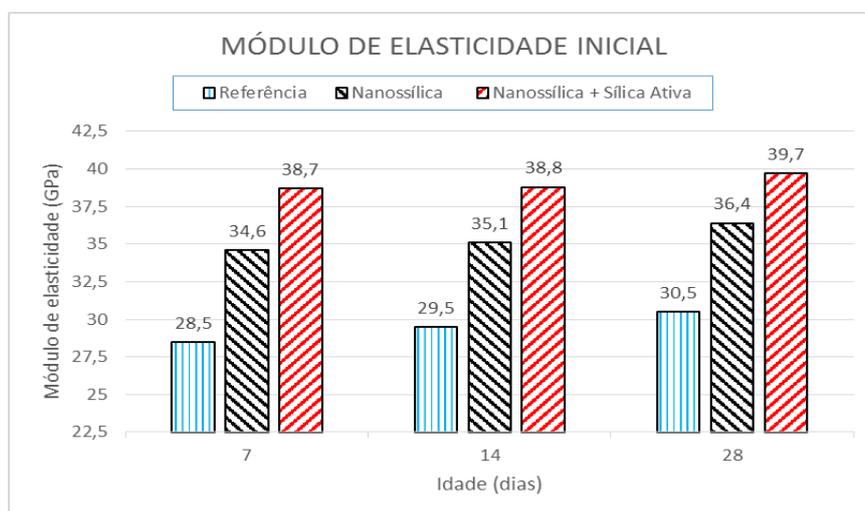


Figura 2-20: Média dos resultados dos ensaios de módulo de elasticidade inicial (GPa) (NOLLI FILHO, 2015 - modificado).

O estudo de Nolli Filho (2015), além das propriedades mecânicas, engloba uma análise da viabilidade econômica de se utilizar as misturas binárias e ternárias. Foram cotados os preços de cada material constituinte da pesquisa seguindo a tabela de preço vigente em Belo Horizonte - MG. Na tabela 2- 2 a seguir, os custos e as relações de economia entre os traços estão demonstradas.

Tabela 2-2: Comparativo do custo por m<sup>3</sup> dos três traços analisados. (NOLLI FILHO, 2015).

TRAÇO	R\$/m <sup>3</sup>	ECONOMIA
Referência	334,34	-
Nanossílica Estabilizada	315,26	5,7%
Nanossílica Estabilizada + Sílica Ativa	345,01	-3,2%

Assim, o custo do traço com adição de nanossílica apresentou uma economia de 5,7% em relação ao traço de referência, enquanto o de mistura ternária apresentou um acréscimo de 3,2% em relação à referência. Nolli Filho (2015) destaca que apesar do maior custo, o traço contendo nanossílica estabilizada e sílica ativa pode ser mais viável economicamente, considerando-se a possibilidade de maior esbeltez das peças de concreto, devido ao acréscimo gerado na resistência e no módulo de elasticidade inicial.

Em uma pesquisa realizada por Andrade (2015), foram caracterizadas amostras de nanossílica coloidal e sílica ativa em conjunto ao concreto. Nas

misturas ternárias de cimento, sílica ativa e nanossílica coloidal, foram feitos traços com teores de 5%,10% e 15%, em que para cada um variou-se o teor de nanossílica de 0% a 3%. Na figura 2 - 20 a seguir são mostrados os índices de desempenho alcançados para cada traço.

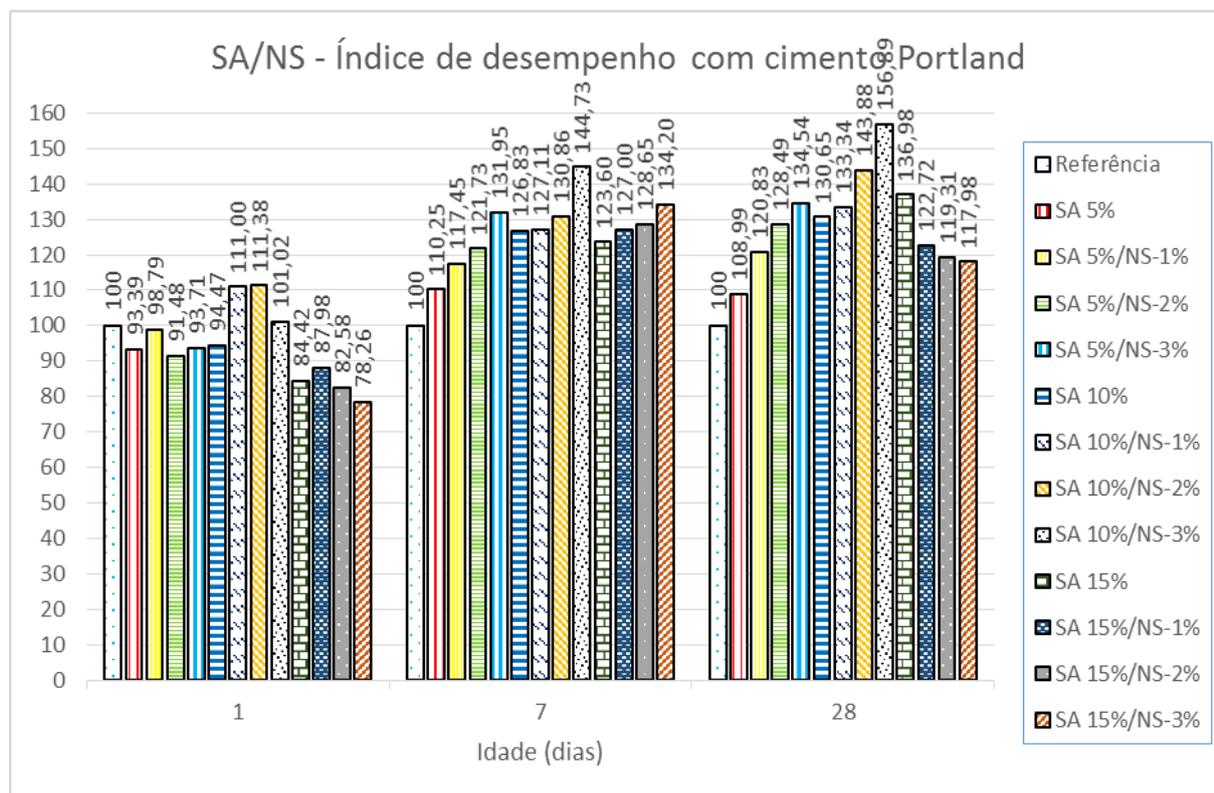


Figura 2-21: Índice de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com sílica ativa e nanossílica coloidal (ANDRADE, 2015 - modificado).

Nota-se que no 1 dia, todos índices de desempenho estão abaixo de 100. Isso tem relação com natureza dos dois minerais, pois a hidratação do cimento está ocorrendo e ainda não existe hidróxido de cálcio suficiente para que a reação pozolânica deles. Nos ensaios com 7 dias de cura, todos os traços de misturas ternárias apresentaram índice de desempenho maior que 100, sendo que quanto maior o teor de nanossílica, maiores os índices de desempenho. Dentre os traços realizados, o com 10% de sílica ativa e 3% de nanossílica coloidal apresentou os melhores resultados de resistência. Por fim, nos ensaios com 28 dias de cura, todos os traços continuaram a apresentar um índice maior que o traço de referência. Os traços com 5% e 10% de sílica ativa apresentaram um maior valor à medida que se aumentou a quantidade de nanossílica coloidal. Por outro lado, o traço contendo 15% de nanossílica apresentou um decréscimo de resistência à medida que se aumentou o teor de nanossílica coloidal. Esse fenômeno pode ser explicado pelo

fato de que com um elevado teor de substituições minerais, a quantidade disponível de hidróxido de cálcio fica menor, pois há menos cimento. Assim, a atividade pozolânica não acontece da mesma forma que em teores menores de minerais adicionados.

Nessa mesma pesquisa de Andrade (2015), analisou-se como reage o concreto aumentando o teor de nanossílica coloidal nas misturas ternárias. Foram ensaiados traços com 10% de sílica ativa com 0%,1%,2%,3%,5% e 10% de nanossílica coloidal. Os resultados estão no gráfico a seguir.

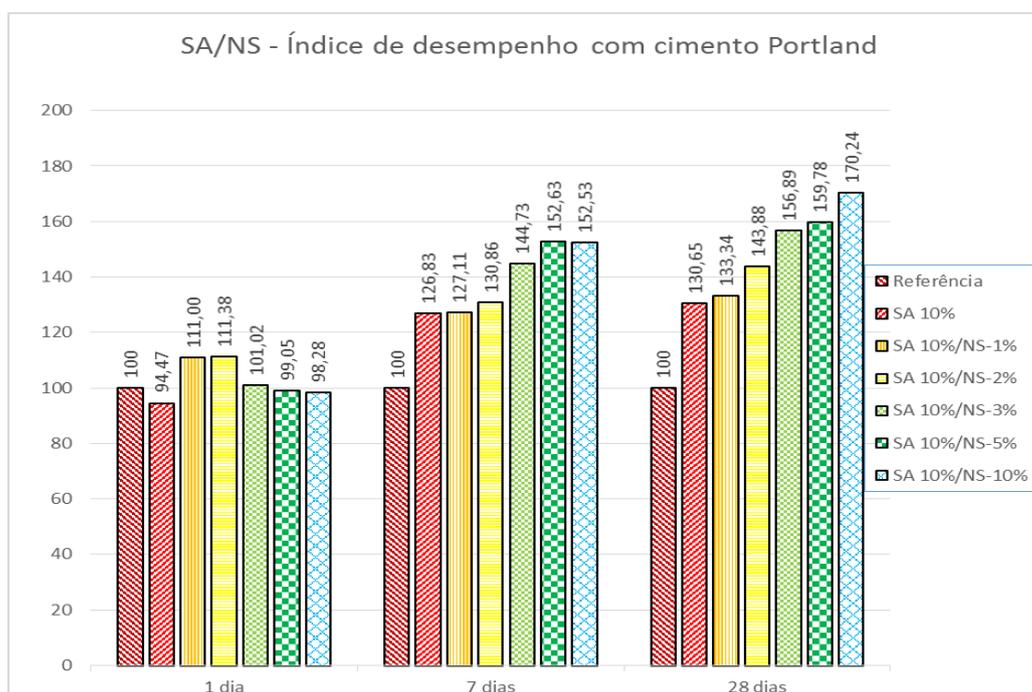


Figura 2-22: Índices de desempenho com cimento Portland de misturas ternárias com elevados teores de nanossílica coloidal e sílica ativa (ANDRADE, 2015 - modificado)

Nota-se que quanto maior a quantidade de nanossílica no concreto, maior o seu índice de desempenho. Vale destacar que a mistura com 10% de sílica ativa e 5% de nanossílica apresentou o maior resultados de índice de desempenho aos 7 dias ( $I=152,63$ ). A mistura com 10% de nanossílica coloidal e 10% de sílica ativa apresentou o maior resultado de índice de desempenho aos 28 dias. No entanto, há de se relatar que as misturas constituintes por 5% e 10% de nanossílica coloidal com 10% de sílica ativa precisaram de um alto teor de aditivo superplastificante para manter a consistência de + ou - 10 mm do traço de referência, o que de certa maneira, inviabiliza economicamente os traços ensaiados. (ANDRADE, 2015).

Castro e Souza (2016) utilizaram um aditivo superplastificante modificado com nanossílica em formulações cimentícias. Quanto à resistência à compressão, eles observaram que não houve melhoria de resistência com relação à referência para aplicação do produto de forma isolada. Houve melhoria apenas quando foi utilizada a sílica ativa. Por outro lado, houve uma melhoria considerável na trabalhabilidade. Os autores concluíram que, provavelmente, o aditivo funciona melhor com concretos de alto desempenho, fazendo uso da melhoria na trabalhabilidade para usar teores de água menores. A figura 2-23 contém os índices de desempenho em relação à referência encontrados por eles.

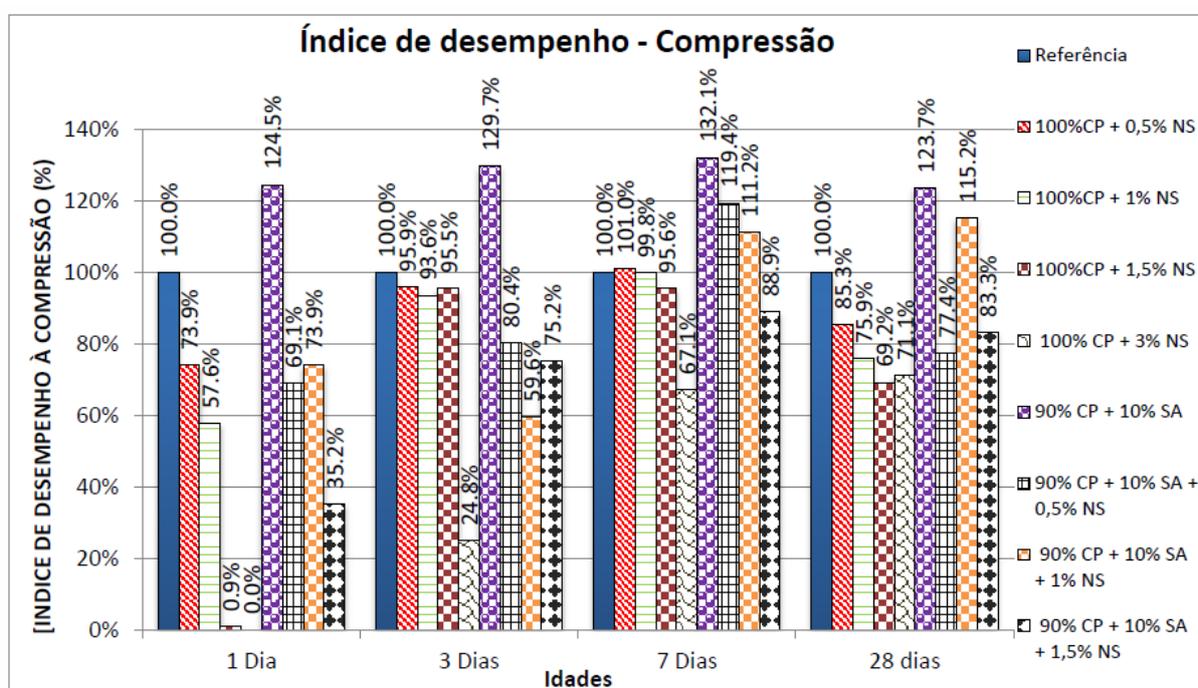


Figura 2-23: Índice de desempenho para compressão em todas as idades (CASTRO E SOUZA, 2016).

Ainda na pesquisa de Castro e Souza (2016), quanto à resistência à tração por compressão diametral, foram encontrados resultados melhores para traços contendo nanossílica e sílica ativa, em relação à referência. Para traços contendo somente nanossílica estabilizada em superplastificante, o melhor resultado foi o do traço contendo 0,5 % de nanossílica estabilizada, já o pior foi contendo 3% do aditivo. Nos traços de misturas ternárias, foi constatado que o melhor resultado foi o traço contendo 0,5% de nanossílica estabilizada e 10% de sílica ativa, tendo o pior desempenho o de 1,5% de nanossílica estabilizada com 10% de sílica ativa. Vale

destacar que os traços com misturas ternárias tiveram melhores resultados comparados com os contendo nanossílica estabilizada de forma isolada. A seguir, na figura 2-24, estão os resultados.

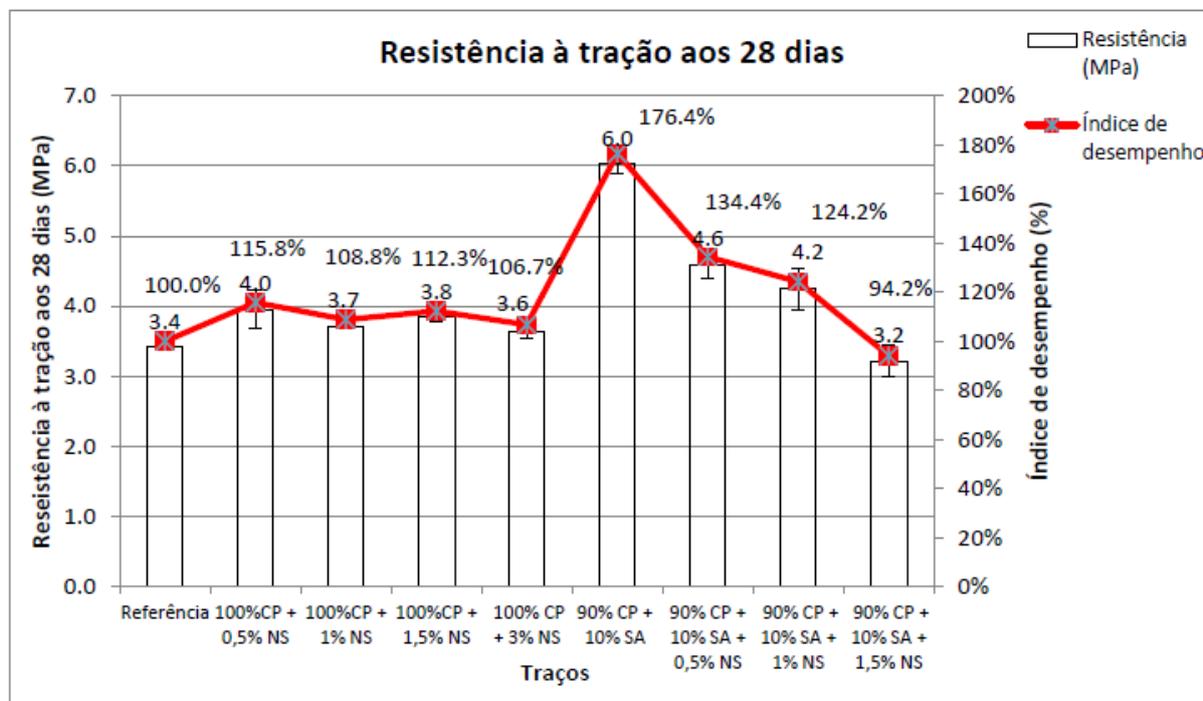


Figura 2-24: Resultado a tração de todos os traços aos 28 dias. (CASTRO E SOUZA, 2016)

### **3 PROGRAMA EXPERIMENTAL**

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e processos experimentais, em detalhes, que foram utilizados neste projeto. Os procedimentos executados visam caracterizar os materiais utilizados analisando o comportamento das argamassas de cimento Portland com adição de nanossílica estabilizada e nanossílica estabilizada mais sílica ativa (mistura ternária). Tal comportamento é estudado em relação à consistência no estado fresco, resistência à compressão axial simples e resistência à tração por compressão diametral.

#### **3.1 MATERIAIS**

Foram utilizados na pesquisa os seguintes materiais:

- Aditivo superplastificante: Silicon ns High 200; Solução aquosa de polímeros acrílicos modificados com nanossílica;
- Cimento Portland CII-F40;
- Areia normal brasileira, definida de acordo com a NBR 7214 (ABNT, 2012);
- Adição mineral: Sílica ativa não-densificada.

#### **3.2 PROCEDIMENTOS**

Os procedimentos experimentais dessa pesquisa estão divididos em três partes: obtenção dos materiais, caracterização dos materiais e caracterização da resistência mecânica da argamassa. Na figura 2 - 1 a seguir, o organograma representa as ações que foram realizadas para a conclusão deste projeto.

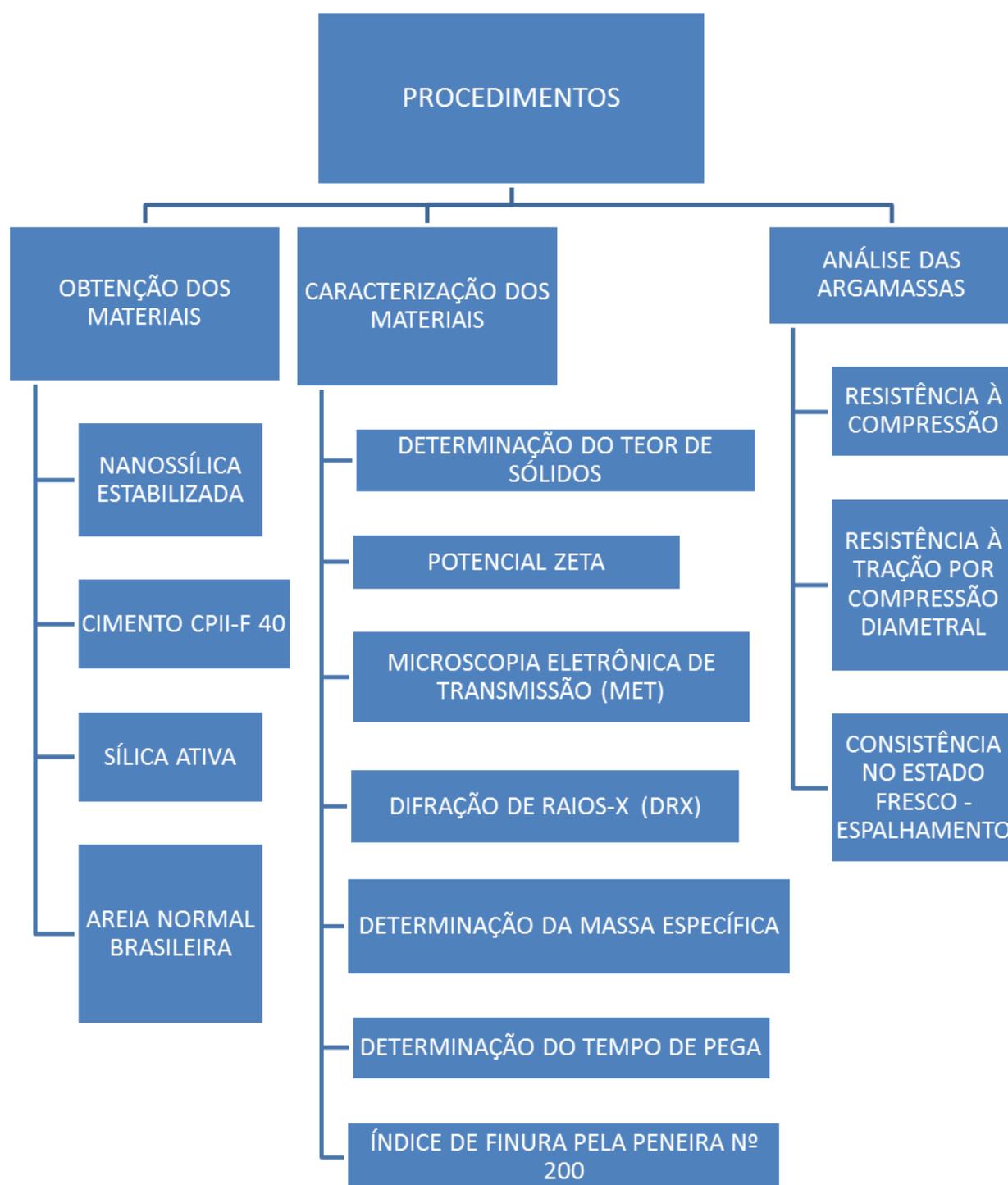


Figura 3-1: Organograma do programa experimental (Autor).

### 3.2.1 Obtenção dos materiais

- Nanossílica estabilizada

O aditivo superplastificante, contendo nanossílica estabilizada em sua composição, utilizado na pesquisa (Silicon ns high 200), foi doado pela empresa

TECNOSIL, fabricante do produto. O fabricante recomenda que, para concretos, se utilize o produto com teores variando entre 0,3 e 2,2% da massa do cimento.

- **Cimento Portland**

O cimento Portland CP-II F 40 utilizado nos ensaios foi adquirido em Goiânia. A norma NBR 13956-3 (ABNT, 2012) determina que para comparação de formulações utilizando sílica ativa, deve ser utilizado o cimento CP-II F 32. Como este trabalho tem por objetivo avaliar nanossílica e sílica ativa, a ideia inicial seria adotar o cimento CP II-F 32. Porém, como não foi encontrado o CP-II-F 32 para compra, foi feita a opção pelo CP-II-F 40, disponível no mercado.

- **Areia normal brasileira**

A areia normal brasileira, utilizada na pesquisa, foi adquirida junto ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, disposta em 4 sacos de 25 Kg cada, divididas pelas seguintes granulometrias: grossa (1,2mm), média grossa (0,6mm), média fina (0,3mm) e fina (0,15mm).

- **Sílica ativa**

A sílica ativa utilizada, como o cimento Portland, foi adquirida em Goiânia. Essa sílica ativa é do tipo não densificada, que facilita o processo de mistura com o cimento, mitigando possíveis variações entre os corpos de prova.

### **3.2.2 Caracterização dos materiais**

Nessa parte da pesquisa foram caracterizados os materiais utilizados. Assim, foram feitos vários ensaios para a nanossílica, cimento CP II F-40 e sílica ativa.

- **Cimento Portland**

Para que o Cimento Portland, do tipo CP II F-40, fosse utilizado era necessário fazer ensaios de caracterização nos quais se referem ao controle de recebimento do cimento para o prosseguimento da pesquisa. A seguir, estão listados os ensaios que foram realizados:

- Determinação da massa específica;
- Determinação do tempo de pega;

- Determinação do índice de finura pela peneira 75 µm (nº 200).

- **Sílica ativa**

A sílica ativa utilizada foi do tipo não densificada para facilitar a mistura com o cimento. Para sua caracterização foram feitos os seguintes ensaios:

- Difração de Raios-X;
- Massa específica.

- **Nanossílica estabilizada**

Para a caracterização da nanossílica estabilizada foi importante realizar-se ensaios que definem vários aspectos do material como: composição química, dispersão da nanossílica no aditivo, tipo de superplastificante, nível de cristalização no nanomaterial, reatividade da nanossílica. Assim, a seguir estão listados os ensaios que foram realizados nesse processo de caracterização:

- Determinação do teor de sólidos disperso no aditivo;
- Potencial Zeta;
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Difração de Raios-X (DRX);

### 3.2.2.1. Ensaios de caracterização dos materiais

#### 3.2.2.1.1 Determinação do teor de sólidos no aditivo

A nanossílica utilizada nessa pesquisa se encontrava dispersa em um aditivo superplastificante a base de polímeros acrílicos. Por se tratar de uma mistura, foi necessário determinar a teor de sólidos para, posteriormente, determinar a quantidade de nanossílica presente na parte sólida com outros ensaios de caracterização, e finalmente obter o teor de nanossílica no aditivo.

Foram preparadas três amostras, de aproximadamente 40g, seguindo metodologia semelhante a Castro e Souza (2016), posteriormente deixadas dentro da estufa por aproximadamente 24 horas a 100°C. Após isso, aferiu-se a quantidade de materiais restante de cada amostra, em gramas. O teor de sólidos é calculado pela equação 1, a seguir:

$$\%S = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

%S é o teor de sólidos em massa na amostra, em porcentagem;

m2 é a massa da amostra após a secagem, em gramas;

m1 é a massa da amostra antes da secagem, em gramas.

O teor de água da amostra foi útil para efetuar a correção dos traços que foram ensaiados. Nesta pesquisa o teor de água foi considerado, de forma simplificada, como a massa perdida na secagem, sendo calculado pela da equação 2, a seguir:

$$%A = 100\% - \%S \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

%A é o teor de água em massa na amostra, em porcentagem;

%S é o teor de sólidos em massa na amostra, em porcentagem.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília (LEM/UnB).

#### **3.2.2.1.2 Potencial Zeta**

Para verificar a presença de cargas elétricas, nas partículas do aditivo superplastificante com nanossílica, foi realizado um ensaio de determinação do Potencial Zeta. Trata-se de uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática ou das cargas entre partículas, sendo um dos parâmetros fundamentais que afetam a estabilidade coloidal. Quanto maior o Potencial Zeta, mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem e essa força supera a tendência natural à agregação.

Existem diversos métodos para a determinação do Potencial Zeta de uma amostra, partindo de diferentes medições indiretas para o cálculo do valor. Nesta pesquisa, foi utilizado um aparelho que utiliza a técnica de espalhamento dinâmico de luz com laser modulado, aferindo o deslocamento Doppler na luz espalhada pelas partículas do produto.

O ensaio foi feito colocando a amostra do aditivo em uma célula com dois eletrodos, posicionando ela adequadamente no aparelho. Esse aparelho submete a célula a corridas de um laser até obter uma determinação satisfatória para o Potencial Zeta.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Análise de Águas da Universidade de Brasília.

### **3.2.2.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

Para caracterizar em detalhe a nanossílica presente no aditivo foi utilizada microscopia eletrônica de transmissão (MET). O objetivo foi obter imagens que mostrem o tamanho, aglomeração, dispersão e morfologia das partículas de nanossílica.

A MET é feita incidindo um feixe de elétrons produzido e acelerado por um canhão eletrônico em uma amostra, passando por um sistema de lentes e aberturas. Um conjunto de lentes magnéticas objetivas captura o feixe espalhado que atravessou a amostra, e trabalha-o para conseguir a formação de uma imagem nítida e ampliada sob uma tela fosforescente, podendo gerar imagens em escala nanométrica.

Complementando as imagens geradas com a MET, a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi utilizada para detalhar qualitativamente a morfologia da amostra.

O ensaio de microscopia eletrônica de transmissão foi realizado no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

### **3.2.2.1.4 Difração de Raios-X**

A difração de raios x é uma técnica versátil e não destrutiva que apresenta informações sobre a estrutura cristalográfica de materiais naturais e sintéticos. O nível de cristalização do material é analisado qualitativamente, não sendo possível qualquer quantificação de material amorfo e cristalino.

A análise qualitativa é feita com base no difratograma da amostra. Representações com picos indicam uma amostra com boa cristalização. Já difratogramas sem picos e com uma espécie de “ruídos” no gráfico retratam uma amostra com material mais amorfo do que cristalino, com maior reatividade.

O equipamento utilizado possui fonte de raios-x, analisador de energia fotoelétrica e um detector de raios-x. Esse ensaio foi realizado no Instituto de Geologia da Universidade de Brasília, sendo empregado na caracterização do aditivo com nanossílica e a sílica ativa. A amostra do aditivo com nanossílica é proveniente do ensaio de teor de sólidos moído em almofariz, enquanto a amostra de sílica ativa foi retirada de forma pura do material. Ambas as amostras foram

peneiradas com a peneira nº200, visto que o equipamento só funciona com materiais muito finos.

### 3.2.2.1.5 Determinação da massa específica

O ensaio de determinação da massa específica foi realizado tanto para o cimento Portland como para a sílica ativa, definido pela norma NBR NM 23 (ABNT, 2001). Para o cimento Portland, no primeiro momento foi separada e pesada uma quantidade de material. Com uma quantidade de querosene medida dentro do Frasco de Le Chatelier, foi adicionado o cimento, tomando cuidado para que o material não fique aderido nas paredes do recipiente acima do nível de querosene. Misturou-se suavemente o frasco, com pequenos giros, até o aborbulhamento da mistura. Com a sílica ativa, houve uma diferença no procedimento. Foi fixada uma quantidade de querosene dentro do frasco, adicionando o material até a quantidade desejada.

No início do ensaio, preparou um ambiente para que os frascos permanecessem em banho-maria por toda a duração do ensaio, e pelos trinta minutos que o precedem, a fim de manter a temperatura constante durante o procedimento. Se utilizou um líquido que não reage com o cimento, no caso da pesquisa, querosene com densidade de 0,731 g/cm<sup>3</sup>.

Para melhor análise de resultados, foram ensaiadas duas amostras de CP II-F 40 e de sílica ativa, onde a massa específica é a média dos dois resultados encontrados, na condição de que eles não difiram entre si em mais de 0,01 g/cm<sup>3</sup>.

O valor da massa específica dos materiais foi calculado pela equação 3 a seguir:

$$\rho = m / V \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$\rho$  é a massa específica do cimento Portland/sílica ativa (g/cm<sup>3</sup>)

$m$  é a massa do cimento Portland/sílica ativa adicionada no frasco de Le Chatelier (g)

$V$  é o volume de líquido deslocado pela massa de material ensaiado (cm<sup>3</sup>)

O ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília

### 3.2.2.1.6 Determinação do tempo de pega

O ensaio de determinação do tempo de pega do cimento Portland, utilizando o aparelho de Vicat, é definido pela NBR NM 65 (ABNT, 2003). O ensaio de determinação do tempo de pega foi feito para três formulações distintas: a de referência, a SA (com 10% de adição de sílica ativa em substituição ao cimento) e a 0,5%NS (com adição de 0,5% do aditivo contendo nanossílica). Inicialmente, a ideia era realizar o ensaio para todos os traços, porém, como será explicado no item 4.1.6, o resultado do ensaio com o traço 0,5%NS mostrou que ensaios com os outros traços não proporcionariam informações interessantes.

O tempo de início de pega da pasta é o intervalo passado desde a mistura da água com o cimento, até o momento em que a agulha de Vicat, correspondente ao início de pega, penetra na pasta até uma distância de  $4 \pm 1$  mm da placa base.

O tempo final de pega é o intervalo transcorrido desde a mistura de água com o cimento até o momento em que a agulha de Vicat, correspondente ao final de pega, penetra 0,5 mm na pasta.

Há de se observar que para cada uma das duas etapas do ensaio usam-se agulhas diferentes. A precisão do tempo de início de pega é de 5 minutos, e seu valor é encontrado fazendo interpolação dos valores de penetração no tempo, geralmente de 10 em 10 minutos que foram coletados. Para determinar o tempo de fim de pega, a penetração na pasta é feita com o mesmo molde da primeira parte com o lado invertido, sua precisão é de 5 minutos e seu valor encontrado fazendo a interpolação dos valores de penetração no tempo, que são coletados de 30 em 30 minutos. Os valores finais encontrados foram as médias dos tempos de início e fim de pega de duas amostras, desde que eles não difiram entre si em 30 minutos.

Inicialmente foi preparada a pasta de consistência normal, definida pela NBR NM 43 (ABNT,2003). Nessa pasta, a sonda de Tetmajer, presente no aparelho de Vicat, penetra na amostra uma distância de  $6 \pm 1$  mm na placa base. Foi utilizado cerca de 500 g de cimento Portland, enquanto a quantidade de água foi estipulada por tentativas. Após conseguir achar a pasta de consistência normal, foi calculada a porcentagem de água presente na mistura, fazendo a relação entre a quantidade de água utilizada e a massa de cimento Portland adicionada à mistura. O mesmo teor de água foi repetido em todas as formulações.

O ensaio foi feito no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília.

### 3.2.2.1.7 Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº200 mm)

O ensaio de determinação do índice de finura por meio da peneira 75µm é definido pela NBR 11579 (ABNT, 2012), sendo realizado para o cimento Portland. Foram colocadas, cerca de  $50 \pm 0,5$  g, de cimento Portland sobre a peneira de nº200 mm, encaixada em um fundo. Em seguida, o conjunto passou por três etapas de peneiramento: eliminação de finos, etapa intermediária e peneiramento final.

Logo após os procedimentos citados acima, foi medida a massa de material passante, ou seja, de granulometria menor que 75µm. Se essa massa fosse maior que 0,5 g, tinha que desprezá-la. Repetiu-se a última etapa do peneiramento até que a quantidade de material passante fosse inferior a 1% da massa inicial, ou seja, 0,5 g.

O cálculo do índice de finura é dado pela equação 4 a seguir:

$$I_f = \frac{F_c \times r}{m} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

$I_f$  é o índice de finura (%);

$F_c$  é o fator de correção da peneira nº200 mm, determinado de acordo com o disposto na ANBT NBR NM ISO 3310-1 (ABNT,2010);

$r$  é a massa de material retida na peneira nº200 mm (g);

$m$  é a massa inicial de material ensaia (g).

Foram ensaiadas duas amostras, sendo o valor final do índice de finura a média dos dois valores encontrados. O ensaio foi feito no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília.

### 3.2.3 Análise das Argamassas

Um dos objetivos da pesquisa é avaliar a influência que a adição da nanossílica estabilizada tem nas argamassas, tanto isoladamente quanto em conjunto com a sílica ativa. O estudo dessa influência foi feito comparando oito traços de argamassa, todos com a mesma relação a/c, descritos a seguir:

- Um traço de referência contendo cimento Portland, areia normal e água;
- Três traços com incorporação de nanossílica estabilizada com 0,5%, 1,0% e 1,5% em relação à massa de cimento. A massa de nanossílica

incorporada à argamassa foi em adição ao cimento. Estes teores foram adotados porque estão bem distribuídos no intervalo 0,3% - 2,2%, recomendado pelo fabricante e permitem uma comparação mais direta com o trabalho de Castro e Souza (2016);

- Um traço com substituição, em massa, do cimento por sílica ativa somente, na proporção de 10%, bastante usual para trabalhos com sílica ativa. Foi adicionado também um aditivo superplastificante em quantidade suficiente para igualar a consistência do traço com o de referência;
- Três traços com incorporação de nanossílica estabilizada e sílica ativa à argamassa. Foram misturados 0,5%, 1,0% e 1,5% de nanossílica estabilizada em adição, em massa, ao cimento Portland, enquanto a sílica ativa foi adicionada em substituição, em massa, ao cimento Portland na proporção de 10%.

Vale notar que as adições de nanossílica estabilizada descritas se referem a quantidades do aditivo, não de nanossílica pura. O produto contém água, aditivo superplastificante e nanossílica. De forma quantitativa, só foi possível determinar o teor de água, não se tendo um valor exato para a nanossílica estabilizada. Porém, de forma qualitativa, os outros ensaios de caracterização, em especial o MET, proporcionam mais informações sobre a presença de nanossílica.

Destaca-se também que enquanto a relação a/c foi fixada, a consistência não foi. Isto ocorreu porque, pela premissa da pesquisa, foram utilizados teores diferentes do aditivo superplastificante modificado com nanossílica. Desse modo, essa diferença de teor já proporciona diferenças na consistência.

A determinação da relação água/material cimentante levou em conta uma série de fatores. Inicialmente, um valor parâmetro foi o da NBR 13956-3 (ABNT 2012), que regula o estudo de adições de sílica ativa em argamassas. Porém, Castro e Souza (2016), que utilizaram relação a/c de 0,48 e um produto semelhante ao utilizado neste trabalho, observaram um aumento muito substancial na trabalhabilidade das argamassas, com valores de espalhamento chegando a 30 cm para a relação a/c, sem melhora na resistência. Desse modo, foram investigados valores mais baixos de relação a/c e então, a partir de uma análise, descrita no item 4.2.1, foi adotado o valor de 0,35 para esta pesquisa.

Essa distribuição de traços tem como objetivo analisar a influência da nanossílica isolada e sua ação conjunta com a sílica ativa, além de avaliar como os

diferentes teores de adição afetam as características mecânicas e de consistência das argamassas.

A sequência de ensaios, com objetivo de determinar a resistência à compressão axial simples, resistência à tração por compressão diametral e consistência das argamassas, é apresentada a seguir:

Para cada traço de argamassa foram moldados vinte e quatro corpos de prova para serem ensaiados em diferentes idades. Os corpos de prova são cilíndricos de diâmetro 50 mm e altura 100 mm, como indicado pela NBR 7215 (ABNT, 1996);

Para cada traço, foram ensaiados, nos dias 1, 3, 7, 28, quatro corpos de prova quanto a sua resistência à compressão. Também foram ensaiados para cada traço, aos 28 dias, quatro corpos de prova quanto a sua resistência à tração por compressão diametral. No total, são moldados 24 (vinte e quatro) corpos de prova para cada traço;

A relação material cimentício/areia foi constante de 1:3, conforme preconizado pela NBR13956-3 (ABNT 2012).

A Figura 3-2 apresenta um organograma explicativo dos traços utilizados.

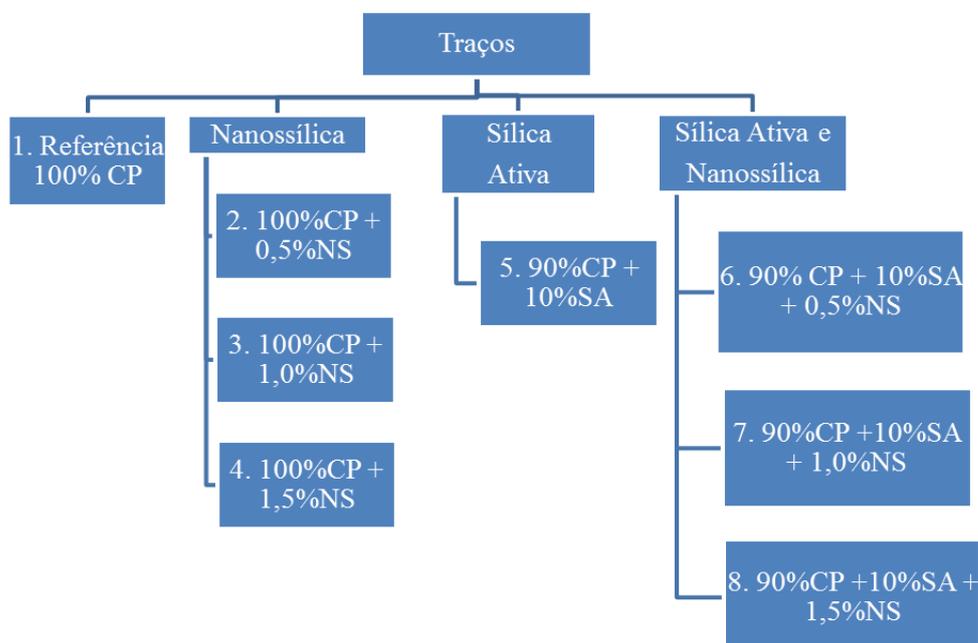


Figura 3-2: Traços ensaiados (Autor).

Sendo:

CP = Cimento Portland;

SA = Sílica ativa;

NS = Nanossílica estabilizada;

AS = Aditivo superplastificante.

Para o cálculo dos traços, foram seguidas as diretrizes da NBR 13956-3 (ABNT 2012). Vale notar que depois da realização do ensaio de teor de sólidos no aditivo, ficou conhecido o teor de água no mesmo, valor que foi utilizado para ajustar as quantidades de água no traço. A tabela 3-1 apresenta os traços.

Tabela 3-1: Traços ensaiados

Nº	NOMENCLATURA DO TRAÇO	CIMENTO CII-F 40 (g)	AREIA NORMAL (g)	ÁGUA (g)	NANOSSÍLICA ESTABILIZADA (g)	SÍLICA ATIVA (g)
1	REF	624,00	1872,00	218,40	0,00	0,00
2	0,5% NS	624,00	1872,00	218,40	3,12	0,00
3	1,0% NS	624,00	1872,00	218,40	6,24	0,00
4	1,5% NS	624,00	1872,00	218,40	9,36	0,00
5	SA	561,60	1872,00	218,40	0,00	62,40
6	SA 0,5% NS	561,60	1872,00	218,40	3,12	62,40
7	SA 1,0% NS	561,60	1872,00	218,40	6,24	62,40
8	SA 1,5% NS	561,60	1872,00	218,40	9,36	62,40

Os ensaios de espalhamento, resistência à compressão axial e resistência à tração por compressão diametral foram utilizados para analisar as argamassas. Tais ensaios são apresentados nos itens a seguir.

### 3.2.3.1 Determinação da resistência à compressão do cimento Portland

O ensaio para determinação da resistência à compressão axial simples de argamassas de cimento Portland é regido pela NBR 7215 (ABNT, 1996). O método compreende a determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. Os corpos-de-prova são elaborados com argamassa composta de uma parte de cimento CP-II F 40, três de areia normalizada pela NBR 7214 (ABNT, 2012), em massa, e com relação água/cimento de 0,35.

A argamassa é preparada por meio de um misturador mecânico e compactada manualmente em um molde, por um procedimento normalizado. Podem ser empregados equipamentos de compactação mecânica, com a condição de que, ao serem utilizados, os resultados de resistência mecânica não difiram de forma significativa dos obtidos usando-se a compactação manual.

Os moldes que contêm os corpos-de-prova são conservados em atmosfera úmida para cura inicial; em seguida os corpos de prova são desmoldados e submetidos à cura em água saturada de cal até a data de ruptura. Na data prevista, os corpos-de-prova são retirados do meio de conservação, retificados, de acordo com procedimento normalizado, e rompidos para determinação da resistência à compressão.

A NBR 7215 (ABNT 1996) ainda estabelece as diretrizes quanto aos materiais utilizados (item 3.2), aparelhagem (item 3.3), condições ambientais do laboratório (item 3.4), procedimento (item 3.5) e resultados (item 3.6).

A resistência à compressão, em megapascals, é calculada dividindo a carga de ruptura pela área da seção do corpo de prova. A resistência média de cada idade, em megapascals, é calculada pela média aritmética da resistência dos quatro corpos de prova, com arredondamento do resultado para o décimo mais próximo. A NBR 7215 ainda estabelece os critérios de aceitabilidade dos resultados do ensaio.

Foram ensaiadas argamassas nas idades de 1, 3, 7, 28 dias, conforme indicado na norma em questão. Os traços das argamassas ensaiadas são mostrados na Tabela 3-1.

Os ensaios de determinação da resistência à compressão foram realizados no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília.

### **3.2.3.2 Determinação da resistência à tração por compressão diametral**

A NBR 7222 (ABNT, 2011) prescreve o método para determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova e testemunhos cilíndricos de concreto armado e argamassa. As condições de moldagem e a aparelhagem necessária ao ensaio são as mesmas definidas pela NBR 7215 (ABNT, 1996). Os corpos de prova a serem ensaiados são cilíndricos com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura.

O corpo de prova é submetido à carga disposto na horizontal. A resistência à tração por compressão diametral deve ser calculada pela equação 5, a seguir.

$$f_{ct,sp} = \frac{2 * F}{\pi * d * l} \quad \text{(Equação 5)}$$

Sendo:

$f_{ct,sp}$  é a resistência à tração por compressão diametral, expressa com três algarismos significativos, em Megapascals (MPa);

F é a carga máxima obtida no ensaio, em Newtons (N);

d é o diâmetro do corpo de prova, em milímetros (mm);

l é o comprimento do corpo de prova, em milímetros (mm).

Como a NBR 7222 (ABNT 2011) não estabelece datas e quantidades de corpos de prova, optou-se por ensaiar quatro corpos de prova para cada traço, na idade de 28 dias, adotando a média dos resultados como a resistência a tração.

Os ensaios de determinação da resistência à tração por compressão diametral foram realizados no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília.

### **3.2.3.3 Ensaio de espalhamento**

Regido pela NBR 13276 (ABNT,2016) o ensaio de espalhamento mostra em termos gerais, a fluidez de uma argamassa. O ensaio consiste em moldar um tronco de cone de argamassa usando um molde metálico e aplicar 30 golpes utilizando a mesa para índice de consistência. O diâmetro da argamassa espalhada é então medida em três linhas diferentes, e o espalhamento é calculado como a média.

## 4 RESULTADOS E ANÁLISE

Neste capítulo são apresentados os resultados encontrados nos ensaios realizados no programa experimental, as observações feitas durante os mesmos e a análise desses resultados e observações.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.1.1 Determinação do teor de sólidos no aditivo

O teor de sólidos no aditivo foi determinado fazendo a secagem em estufa de três amostras do aditivo com nanossílica. A porcentagem de sólidos foi calculada pela fórmula 1 e a porcentagem de água pela fórmula 2, ambas apresentadas no item 3.2.2.1.1. A tabela 4-1 contém os as massas aferidas antes e depois da secagem, além dos teores de sólidos e água calculados.

Tabela 4-1: Resultados Teor de Sólidos.

Amostra	Massa Aditivo (m1) (g)	Massa Aditivo após secagem (m2) (g)	Teor de Sólidos (S%)
1	44,56	21,80	48,92%
2	45,82	22,41	48,91%
3	41,29	19,89	48,17%
Média			48,67%
Teor de água (A%)			51,33%

Vale destacar que este teor de água foi levado em consideração no cálculo dos traços, reduzindo a massa de água em traços contendo o aditivo.

#### 4.1.2 Potencial Zeta

O ensaio de potencial Zeta foi feito para uma amostra do aditivo superplastificante com nanossílica estabilizada. O aparelho é ligado a um programa que determina automaticamente o valor do potencial Zeta da amostra, mostrando este em um quadro sumário, apresentado na figura 4-1. O valor encontrado foi de 0,0424mV.

Summary	
Zeta potential:	0,0424 mV
Std. Deviation:	3,91 mV
Conductivity:	1,2 mS/cm
Effective voltage:	151,2 V
Count Rate:	609,3 kcps
Peak 1:	Peak / Area 0,0424 mV / 100,0%

Figura 4-1: Tabela-resumo gerada pelo programa de análise de Potencial Zeta.

Além do valor global de potencial Zeta para a amostra, o programa também produz um gráfico mostrando a contagem total de partículas para cada valor de potencial Zeta. Este gráfico permite avaliar a uniformidade do potencial Zeta das partículas presentes na amostra. O gráfico produzido para a amostra de aditivo é mostrado na figura 4-2.

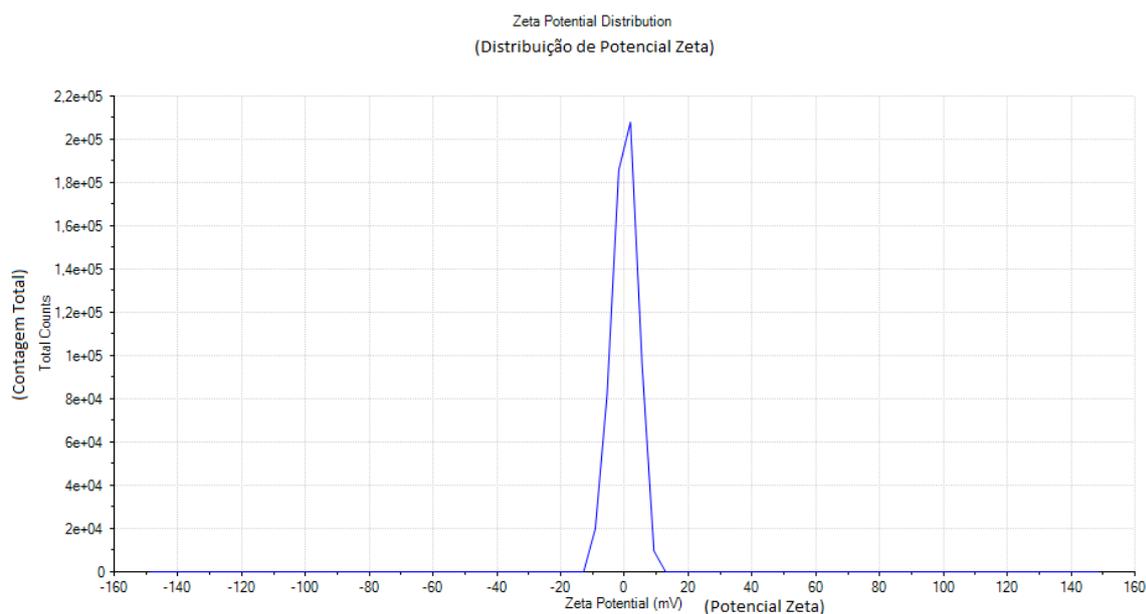


Figura 4-2: Gráfico da distribuição de Potencial Zeta das partículas do aditivo superplastificante com nanossílica estabilizada.

O programa informou também que a amostra utilizada foi suficiente para uma boa análise, avaliando a qualidade da distribuição de dados.

Os resultados encontrados neste ensaio indicam que o aditivo não possui um carregamento eletrostático predominante, nem positivo nem negativo. Observando o gráfico, pode-se observar que a distribuição de valores de potencial Zeta oscila em torno de zero, com um sutil desvio para cargas positivas, o que resultou no valor positivo 0,0424mV.

Isso indica que este aditivo não se utiliza de forma significativa de cargas eletrostáticas para gerar forças de repulsão. Levando isto em consideração, juntamente com as observações feitas por Heikal (2006), é provável que este aditivo proporcione dispersão através do efeito estérico. O efeito estérico consiste de repulsão através de cadeias moleculares que se projetam sobre a superfície das partículas de cimento, sem depender de cargas eletrostáticas.

#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O ensaio de microscopia eletrônica de transmissão foi realizado em uma amostra do aditivo com nanossílica, seca em estufa e moída em almofariz. A análise do microscópio gera dois produtos. O primeiro são as fotos de alta resolução,

atingindo a escala nanométrica. O segundo são informações de composição química, obtidas através da técnica de energia dispersiva (EDS). Na análise feita para esta amostra, foram geradas 12 imagens, com escalas variando entre 100nm e 1µm. Para três dessas imagens, foram analisados pontos de interesse com a técnica de EDS. A seguir, são mostradas essas imagens e as composições químicas dos pontos de interesse.

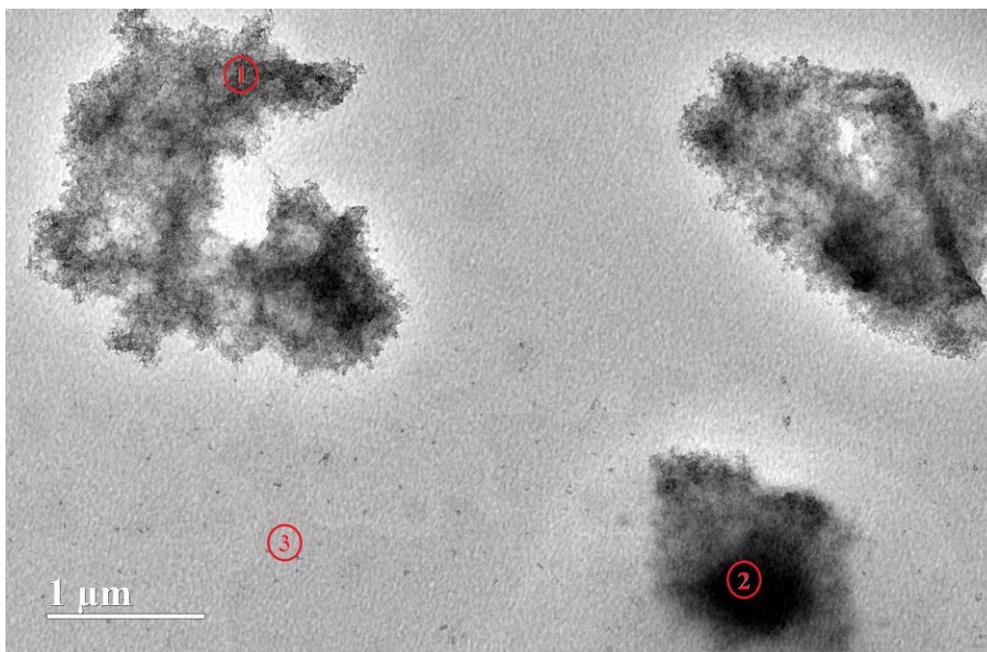


Figura 4-3: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) – Imagem 1 – Destaca-se o meio homogêneo e aglomerados dispersos do aditivo com nanossilica – Foram inspecionados três pontos com o EDS.

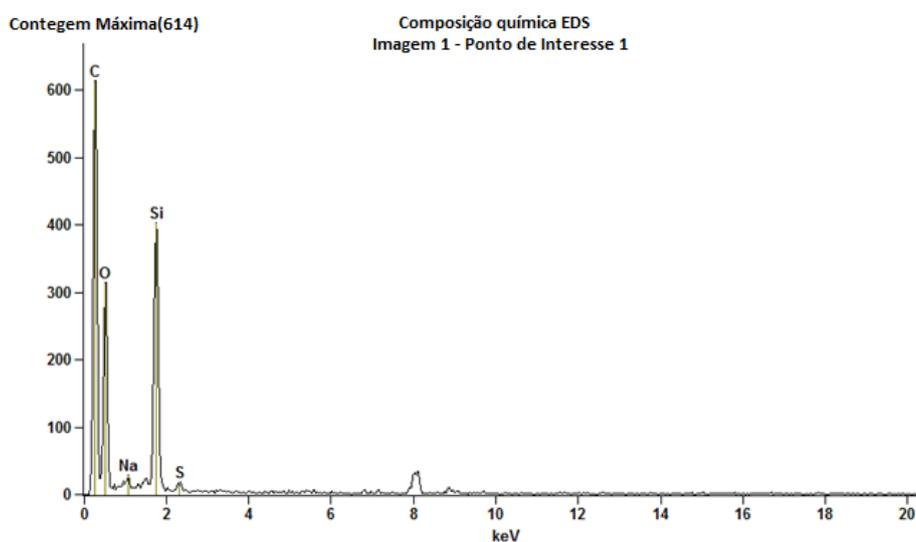


Figura 4-4: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 1 – Ponto de inspeção 1 – Presença de compostos de C (carbono), Si (silício) e O (oxigênio).

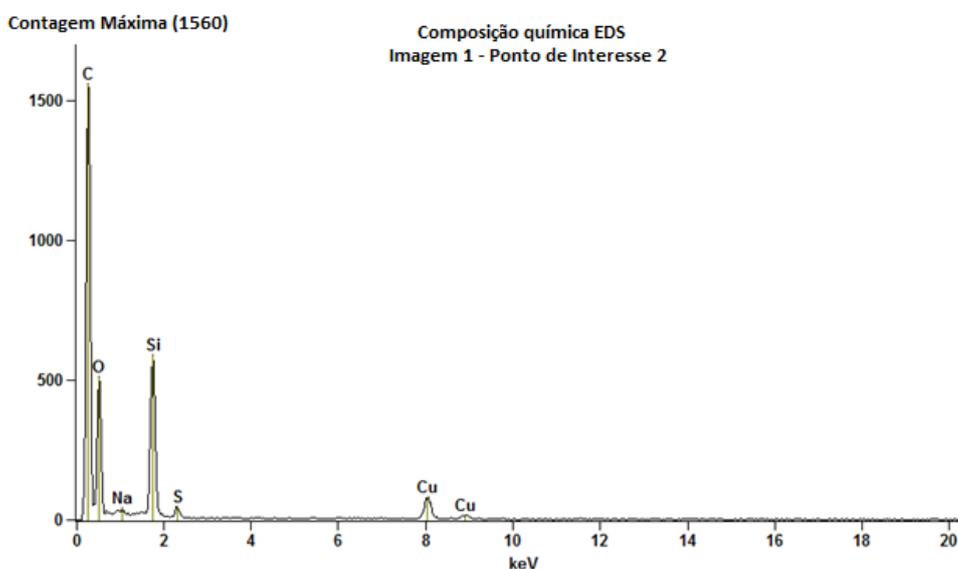


Figura 4-5: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 1 – Ponto de inspeção 2 – Presença de compostos de C (carbono), Si (silício) e O (oxigênio).

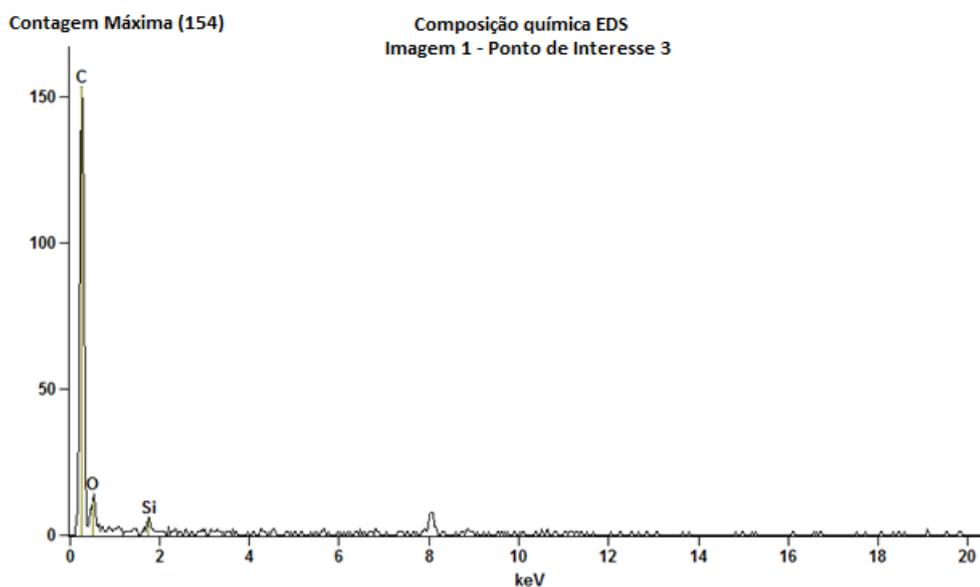


Figura 4-6: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 1 – Ponto de inspeção 3 – Presença predominante do composto de C (carbono).

A primeira imagem, mostrada na figura 4-3, está na escala de  $1\mu\text{m}$ . Nela, é possível identificar um meio homogêneo e aglomerados dispersos, com tamanho na ordem de  $1\mu\text{m}$ . A partir da análise das composições químicas, observa-se a presença predominante de três elementos, Carbono, Silício e Oxigênio. De acordo com o fabricante, o produto contém polímeros policarboxilato (que possuem Carbono e Oxigênio em sua composição) e nanossílica ( $\text{SiO}_2$ ). Sendo assim, é provável que a presença de Si e O indiquem a presença de nanossílica, enquanto

teores elevados de carbono indiquem a presença do aditivo. Os gráficos nas figuras 4-4 e 4-5 são análises feitas nos aglomerados, e ambas contém teores consideráveis de Si e O, enquanto o gráfico da figura 4-6, que representa a região homogênea, possui uma predominância de carbono, indicando que esta região é, basicamente, o aditivo.

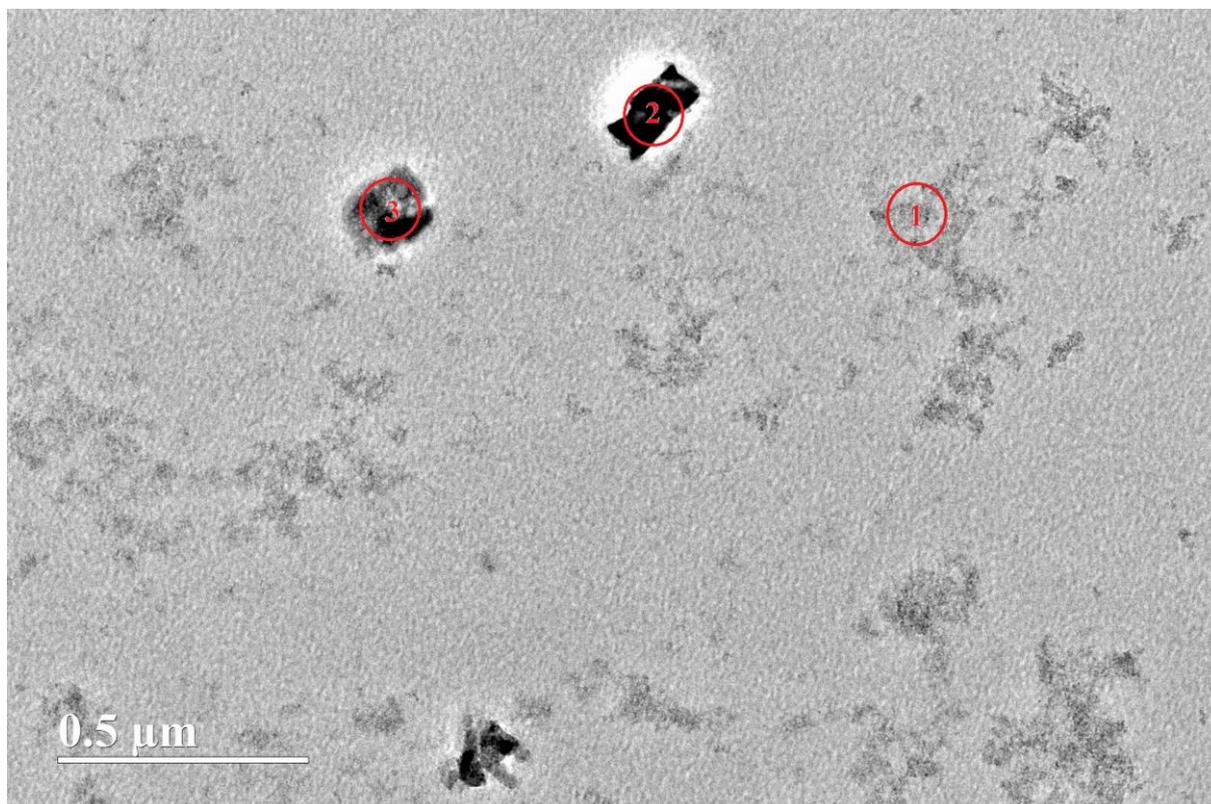


Figura 4-7: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) – Imagem 2 – Destaca-se o meio homogêneo, as manchas claras referentes as partículas de nanossílica e aglomerados dispersos do aditivo– Foram inspecionados três pontos.

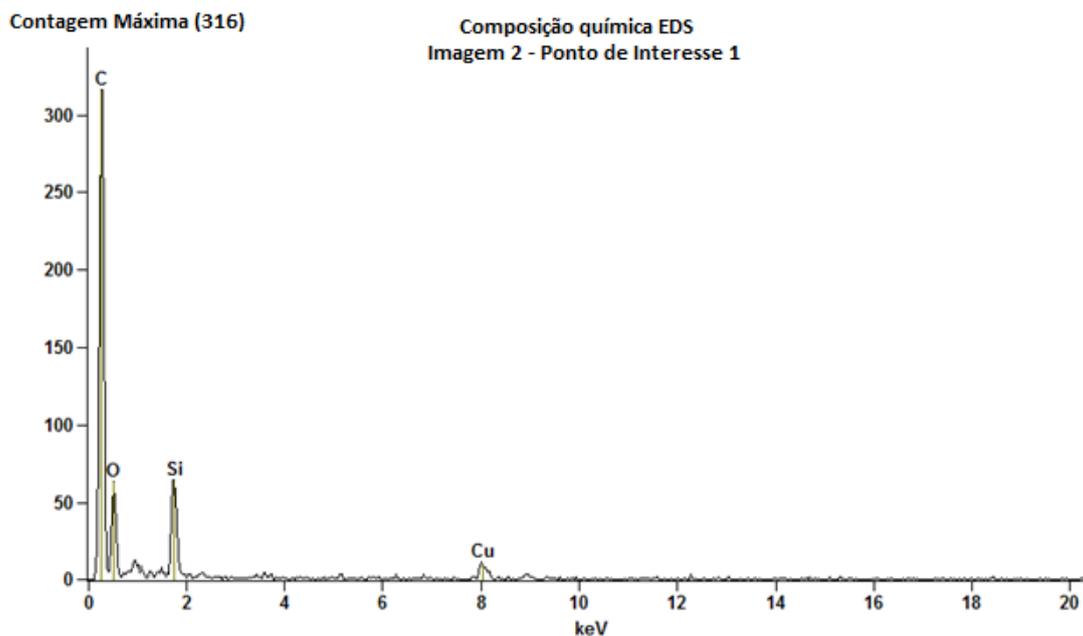


Figura 4-8: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 1 – Ponto de inspeção 1 – Presença de compostos de C (carbono), Si (silício) e O (oxigênio).

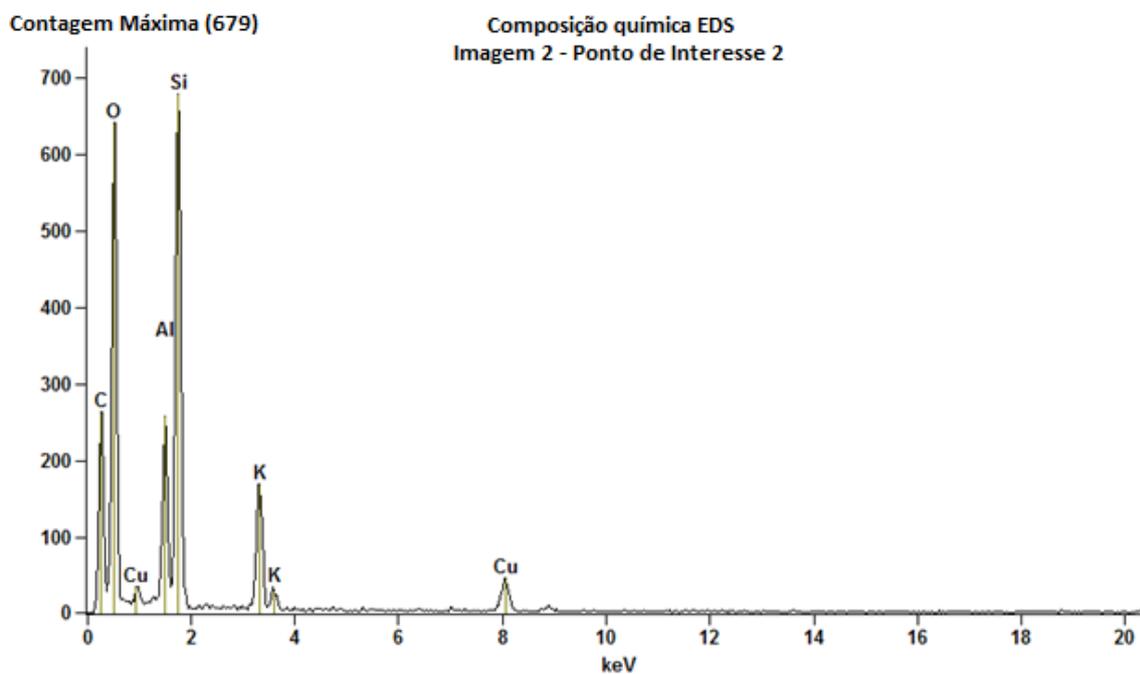


Figura 4-9: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 2 – Ponto de inspeção 2 – Presença de compostos de C (carbono), Si (silício), O (oxigênio), K (potássio) e Cu (cobre).

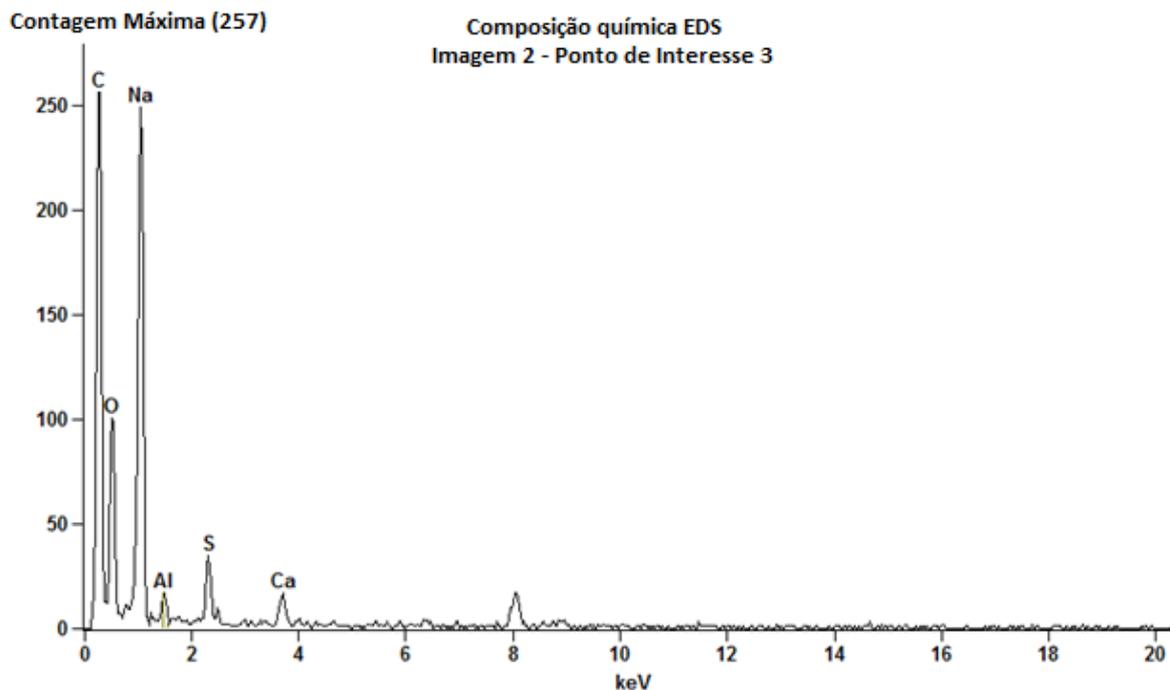


Figura 4-10: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 2 – Ponto de inspeção 3 – Presença de compostos de C (carbono), O (oxigênio), Na (sódio), S (enxofre) e Ca (cálcio).

A segunda imagem, mostrada na figura 4-7, está na escala de  $0,5\mu\text{m}$ . Nessa escala, já é possível distinguir dois tipos de aglomerados. O ponto de análise 1 contém parte do primeiro tipo de aglomerado, mais claro na foto. Os pontos de interesse 2 e 3 contêm aglomerados mais escuros. A análise da composição química mostra que o primeiro tipo de aglomerado, analisado no ponto 1, figura 4-8, é correspondente aos visualizados de forma mais ampla na foto anterior, com teores de Si e O compatíveis com a nanossílica. Os outros pontos de análise mostram gráficos que fogem dos padrões encontrados na análise mais ampla, indicando, possivelmente, outros compostos dispersos pontualmente no produto (Figuras 4-9 e 4-10). Uma hipótese que surgiu após a verificação dos corpos de prova é que esses compostos podem ser agentes surfactantes, responsáveis por incorporação de ar. Tal possibilidade é explorada em mais detalhe no item 4.2.3.3.

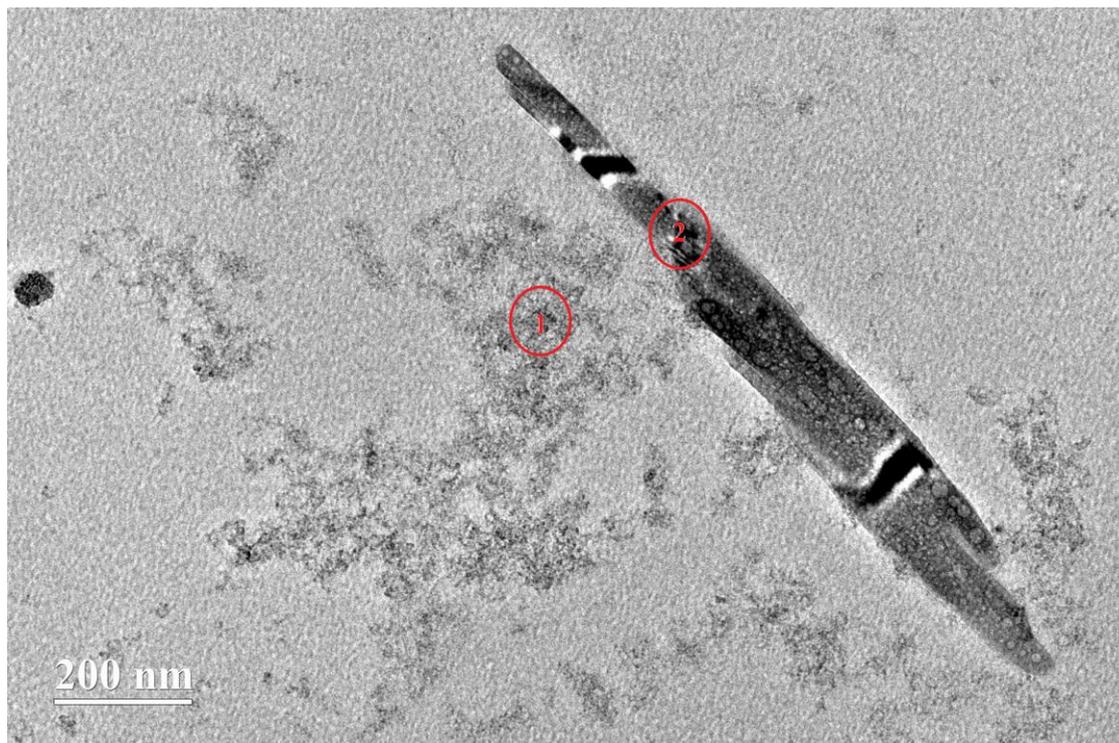


Figura 4-11: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) – Imagem 3 – Destaca-se o meio homogêneo, as manchas claras referentes as partículas de nanossílica e um aglomerado disperso no aditivo– Foram inspecionados dois pontos.

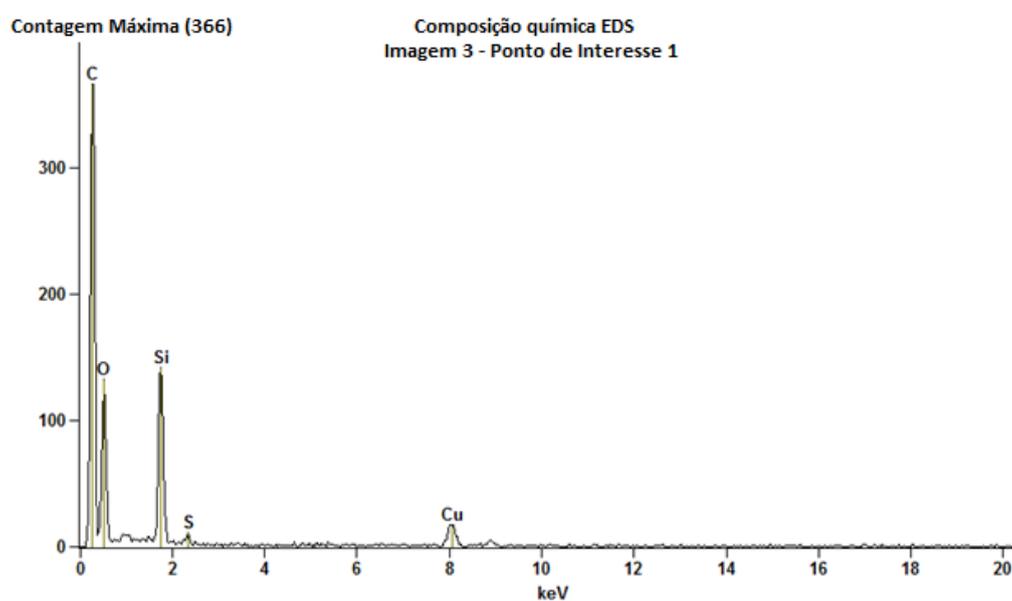


Figura 4-12: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 3 – Ponto de inspeção 1 – Presença de compostos de C (carbono), O (oxigênio) e Si (silício).

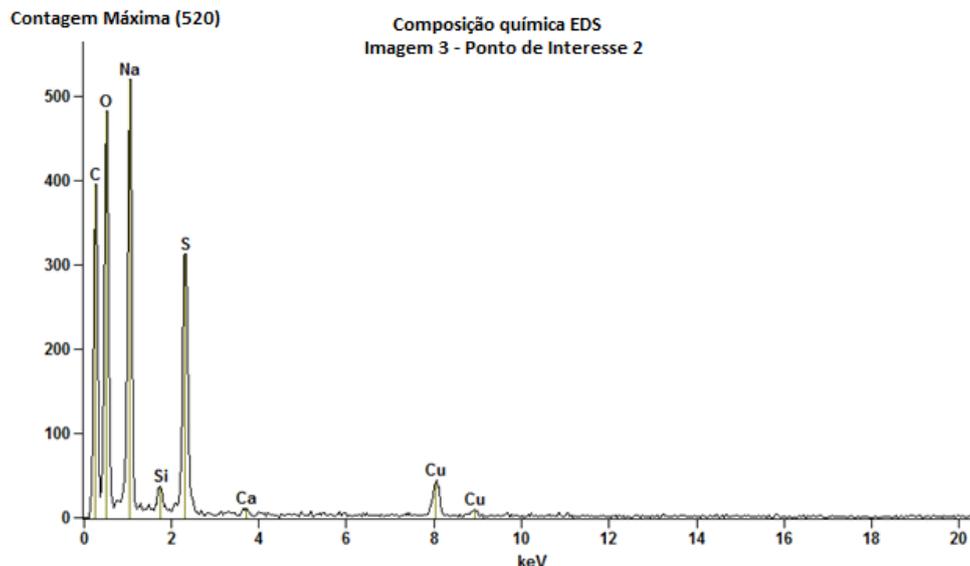


Figura 4-13: Técnica de Energia Dispersiva realizada no MET – Imagem 3 – Ponto de inspeção 2 – Presença de compostos de C (carbono), O (oxigênio), Na (sódio), S (enxofre), Ca (cálcio) e Cu (cobre).

A terceira imagem, mostrada na figura, está na escala de 200nm. Para esta foto, foi observado o mesmo padrão da segunda foto. O aglomerado mais claro, identificado pelo ponto 1 e analisado na figura 4-12, mostra uma composição consistente com a nanossílica, enquanto o ponto mais escuro tem uma composição que foge do padrão da análise mais ampla (Figura 4-13).

Por fim, na figura 4-14 a seguir é mostrada a foto com maior ampliação obtida pelo ensaio, com escala de 100nm. A imagem mostra com mais aproximação a região que contém as partículas de nanossílica.

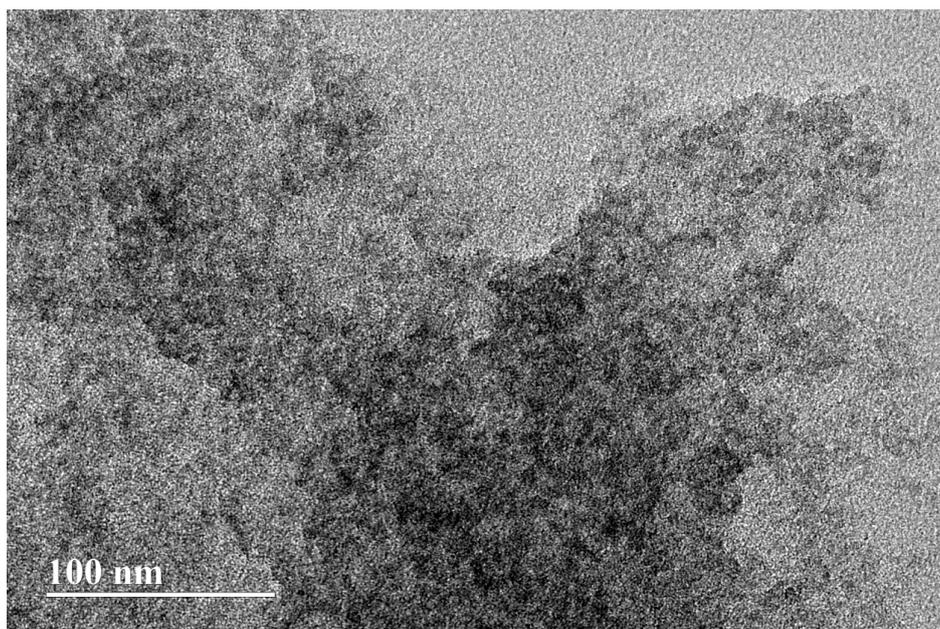


Figura 4-14: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) – Imagem 4 – Detalhe das partículas de nanossílica menores que 100 nm.

#### 4.1.4 Difração de Raios-X

O ensaio de difração de raios-x foi realizado para dois materiais. Primeiro, foi feito sobre uma amostra do aditivo superplastificante contendo nanossílica seco em estufa, moído em almofariz e peneirado com a peneira nº200. Segundo, para uma amostra de sílica ativa não densificada, peneirada com a peneira nº200. Este ensaio produz um difratograma que permite analisar de forma qualitativa os componentes presentes na amostra, fazendo comparações com dados presentes no banco de dados do laboratório, no caso o laboratório do instituto de Geologia. A figura 4-15 a seguir mostra o difratograma encontrado para a amostra do aditivo. Em termos de escala, o eixo das ordenadas contém a raiz quadrada da intensidade. Portanto, a contagem máxima está na ordem de 45000.

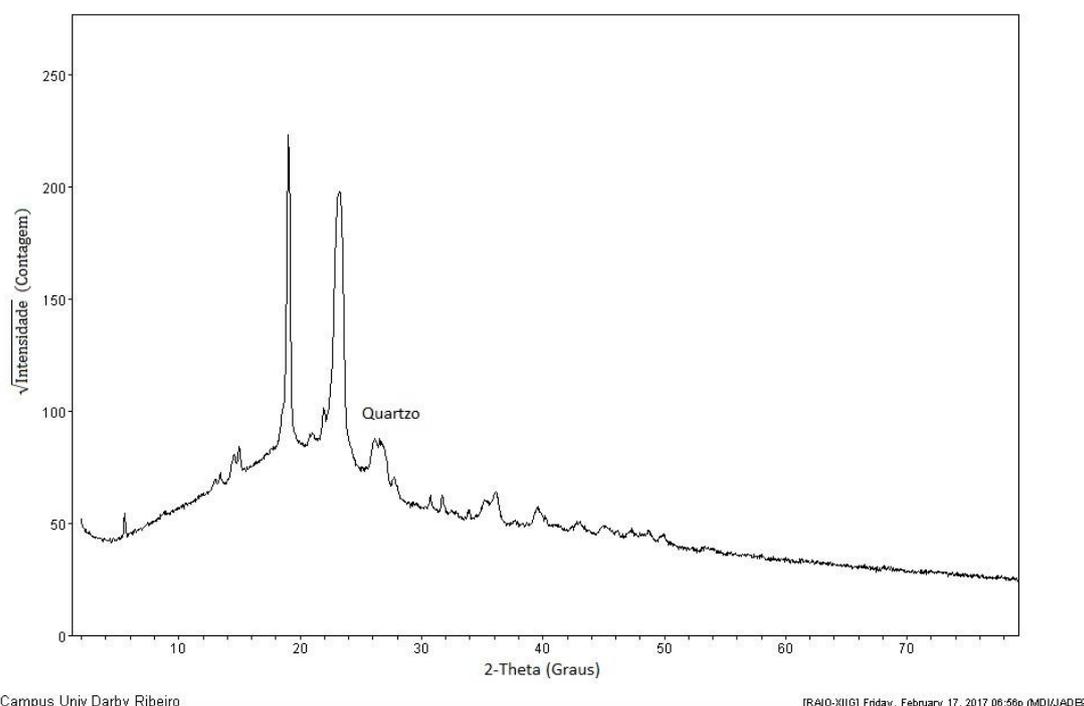


Figura 4-15: Difratograma – Aditivo Superplastificante modificado com NS – Presença de dois grandes picos, sem nenhuma correspondência no banco de dados do laboratório e um pequeno pico de cristais de quartzo no halo amorfo.

Ao submeter a amostra para análise no laboratório, foi pedido para que se procurasse por identificações relativas à presença de sílica. Para os dois picos principais não foram encontradas correspondências no banco de dados. Por não constar no banco de dados, esses picos podem estar relacionados aos polímeros presentes no aditivo. À direita deles, existe um pequeno pico que indica a presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$  cristalizado).

Enquanto a análise dos picos indica material cristalizado, a tendência curva abaixo desses picos indica a presença de material amorfo, com halo localizado entre 10 e 30°. Não se pode, no entanto, afirmar o teor de nanossílica neste material

amorfo. A indicação que o difratograma traz é que, pela presença do pico de quartzo, existe uma quantidade de  $\text{SiO}_2$  presente neste material amorfo.

O difratograma encontrado para a sílica ativa é mostrado na figura 4-16 a seguir:

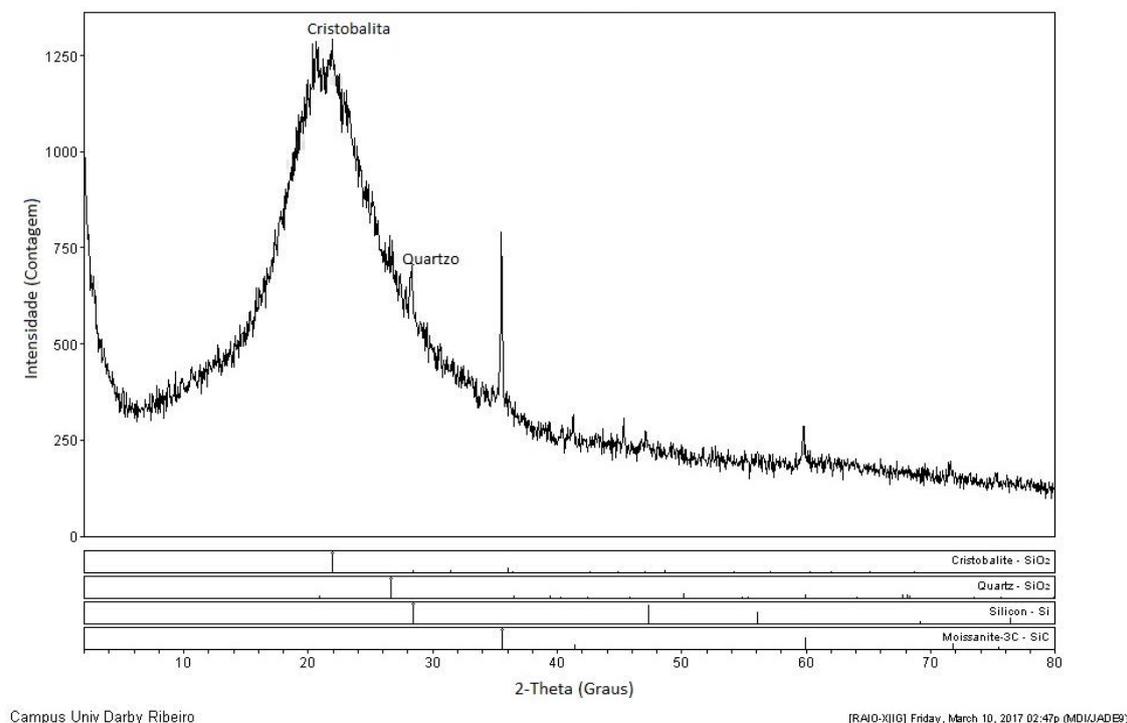


Figura 4-16: Difratograma- Sílica Ativa – Presença de dois cristais compostos por  $\text{SiO}_2$  no halo amorfo, a cristobalita e o quartzo – Indicativo de um alto teor de sílica reativa.

No difratograma, pode se observar que no halo amorfo, compreendido entre  $15$  e  $30^\circ$ , foram identificados três picos cristalinos indicando a presença de cristobalita e quartzo, ambos cristais compostos de  $\text{SiO}_2$ . O pico de cristobalita é o maior do difratograma, e por estar localizado na parte central do halo amorfo, indica uma presença elevada de sílica amorfa. Em conclusão, o difratograma indica uma presença elevada de sílica amorfa, que é a sílica reativa, considerando a reação pozolânica.

#### 4.1.5 Determinação da massa específica

Para determinar a massa específica do cimento Portland e da Sílica ativa, foi feita uma média de duas amostras, conforme previsto no item 3.2.2.1.5. O líquido utilizado no ensaio foi querosene. A tabela 4-2 a seguir mostra os valores aferidos no ensaio e a massa específica calculada pelo cimento Portland.

Tabela 4-2: Massa específica: Cimento.

	Amostra 1	Amostra 2
Massa cimento (g)	60,00	60,00
V1(cm <sup>3</sup> )	-0,10	0,30
V2(cm <sup>3</sup> )	20,00	20,20
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,99	3,02
Média (g/cm <sup>3</sup> )	3,00	

O valor encontrado foi próximo ao esperado para cimentos desse tipo (3,10g/cm<sup>3</sup>), e as amostras apresentaram pouca diferença entre si, portanto, o valor tem uma confiabilidade aceitável.

Enquanto a massa de cimento utilizada no ensaio foi fixada em 60g, a massa de sílica não foi previamente fixada. Como a massa específica da sílica é menor do que a do cimento, esta foi sendo adicionada gradualmente para evitar que o líquido do ensaio superasse o volume máximo, caso a massa específica fosse muito baixa. O líquido utilizado foi a querosene. Os valores aferidos no ensaio para a sílica ativa e a massa específica calculada são apresentados na tabela 4-3.

Tabela 4-3: Massa Específica: Sílica Ativa.

	Amostra 1	Amostra 2
Massa Sílica Ativa (g)	36,13	36,14
V1(cm <sup>3</sup> )	0,20	0,30
V2(cm <sup>3</sup> )	18,00	18,00
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,03	2,04
Média	2,04	

As medidas para as amostras foram muito próximas e o valor está relativamente próximo de valores encontrados para a sílica ativa, como 2,2g/cm<sup>3</sup> (HOLLAND, 2005). Desse modo, a massa específica encontrada é representativa para o produto utilizado.

#### 4.1.6 Determinação do tempo de pega

O ensaio de determinação do tempo de pega foi feito para três formulações distintas: a de referência, a SA (com 10% de adição de sílica ativa em substituição ao cimento) e a 0,5%NS (com adição de 0,5% do aditivo contendo nanossílica).

Conforme previsto no item 3.2.2.1.6, primeiramente, foi encontrada a pasta de consistência normal, com 169g de água para 500g de cimento, resultando em uma porcentagem de água de 33,8%. A partir desse valor, os seguintes traços foram calculados para as três formulações mencionadas, levando em conta, para a formulação 0,5%NS o teor de água no aditivo:

Tabela 4-4: Formulações para o ensaio de tempos de pega.

Nº	FORMULAÇÃO	CIMENTO CPII-F 40 (g)	ÁGUA (g)	NANOSSÍLICA ESTABILIZADA (g)	SÍLICA ATIVA (g)
1	REF	500,00	169,00	0,00	0,00
2	0,5%NS	500,00	167,72	2,50	0,00
5	AS	450,00	169,00	0,00	50,00

A tabela 4-5 a seguir apresenta os resultados encontrados para os tempos de início e fim de pega:

Tabela 4-5: Resultados de tempo de pega.

FORMULAÇÃO	TEMPO DE PEGA	
	INÍCIO	FIM
REF	2hr 15min	4 hr 5 min
SA	1hr 50min	4 hr 55min
0,5%NS	Não foi possível	Não foi possível

A figura 4-17 mostra o aparelho de Vicat sendo utilizado na determinação da pasta de consistência normal e tempo de fim de pega.

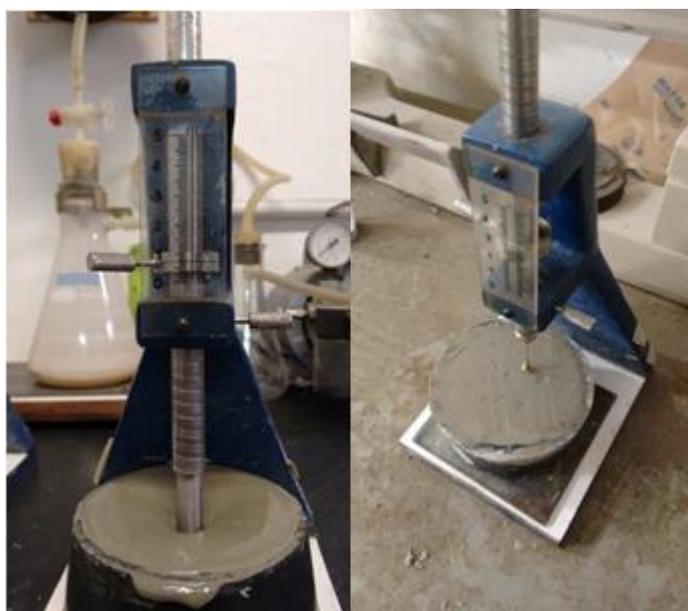


Figura 4-17: Determinação do tempo de pega- início (à esquerda) e fim (à direita).

Pode ser observado que a inclusão da sílica ativa, no teor de 10% do total de material cimentante, acelerou a reação da pasta, diminuindo o tempo de início de pega. Isto pode ser explicado pelo efeito de nucleação das partículas de  $\text{SiO}_2$ , o que acelera a reação de hidratação. Porém, ao mesmo tempo, houve um retardo do fim da pega. Uma hipótese para explicar este efeito é que, devido à quantidade de

cimento na formulação 5 ser menor do que na referência, levou mais tempo para que esta formulação atingisse a resistência à penetração observada no tempo de fim de pega.

Outra observação importante feita neste ensaio foi quanto à formulação contendo o aditivo estudado na pesquisa. A pasta referente a esta formulação apresentou um fenômeno que impossibilitou a realização das medidas com o aparelho de Vicat. A figura 4-18 apresenta a pasta obtida, dentro da bacia metálica onde é efetuada a mistura, após duas horas de mistura:

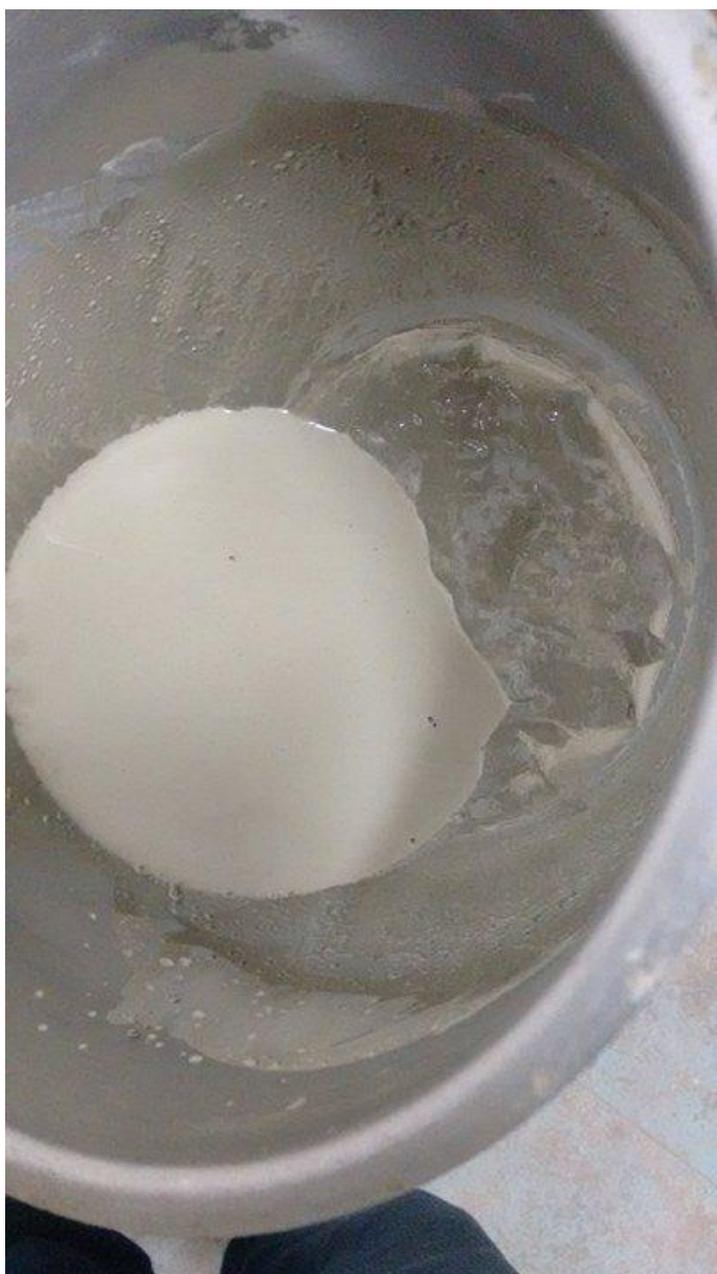


Figura 4-18: Pasta de cimento, dentro da cuba de mistura (formulação 0,5%NS), 2 horas após o início do ensaio – No canto esquerdo a fase aquosa, já no direito, o cimento hidratado.

Foi observada uma separação de fases na pasta. Uma fase, do lado direito da figura, se tratava do cimento hidratado, bastante denso e de difícil manuseio. A outra fase, à esquerda na figura, era basicamente água. Durante o período de observação, as duas fases foram misturadas diversas vezes, porém, com o tempo, elas se separavam novamente. Logo após a mistura de fases, a pasta ficava homogênea. Porém, mesmo estando homogênea, a pasta tinha fluidez muito elevada, impossibilitando a leitura com o aparelho de Vicat. Isso se repetiu ao longo de cinco horas, tempo suficiente para que as outras amostras atingissem o fim de pega. Concluindo, o cimento na formulação 0,5%NS atingiu o início de pega, mas, pelo excesso de água, não foi possível determinar o tempo com o aparelho de Vicat.

Essas observações feitas na formulação 0,5%NS mostraram a forma de funcionamento do aditivo em questão, afinal, a pasta contém apenas cimento, aditivo e água. Pelo que foi observado, o aditivo, quando ligado ao cimento, forma uma fase que repele o excesso de água. No contexto das argamassas, este efeito em particular teve grande impacto na escolha da relação água/material cimentante. Para teores de aditivo mais elevados e relação a/c superior a 0,35, foi observado um alto teor de exsudação. A conclusão obtida disto é que até certo ponto, a quantidade de areia presente na mistura é capaz de acomodar o excesso de água, resultando em uma mistura sem separação de fases, sem exsudação.

#### 4.1.7 Determinação do índice de finura por meio da peneira 75µm (nº200)

Conforme descrito no item 3.2.2.1.7, o ensaio de índice de finura foi feito para o cimento Portland. Por não haver informações sobre a peneira utilizada no ensaio, foi adotado o valor crítico de 1,2 previsto na NBR 11579 (ABNT, 1991).

Tabela 4-6 – Resultado índice de finura.

Massa inicial de cimento(g)	50,01
Massa retida na peneira (g)	1,26
Fator de correção	1,2
<b>Índice de Finura</b>	<b>3,02%</b>

O resultado atende às exigências da NBR 11578 (ABNT, 1997), que para a classe de resistência de 40 MPa, define o índice de finura máximo como 10%.

## 4.2 ANÁLISE DAS ARGAMASSAS

### 4.2.1 Seleção da relação água/materiais cimentantes

Pela metodologia de ensaio adotada para esta pesquisa, todas as formulações devem possuir a mesma relação água/materiais cimentantes, possibilitando uma comparação mais embasada das resistências mecânicas. Desse modo, a escolha do valor é um dos pontos chave da pesquisa, visto que este afetará todos os resultados tanto para o estado fresco, quanto para o estado endurecido.

A primeira possibilidade seria uma relação a/c de 0,48, conforme a NBR 13956-3 (ABNT, 2012), definida para o índice de desempenho com sílica ativa. Este valor de 0,48 foi utilizado por Castro e Souza (2016), que fizeram um trabalho na mesma linha de pesquisa deste, utilizando outro aditivo com nanossílica estabilizada da mesma marca. Eles observaram que, para esta relação, as argamassas resultantes ficaram consideravelmente fluidas, com espalhamentos chegando a 279mm para 1,5% de aditivo. Porém, Castro e Souza (2016) verificaram uma diminuição na resistência à compressão de forma geral com o uso do aditivo, que os levou a sugerir em seu trabalho que fossem utilizadas relações a/c menores, se aproveitando da melhoria obtida na trabalhabilidade para fazer argamassas de alto desempenho.

Considerando a ideia de fazer argamassas com teores menores de água, a pesquisa iniciou com uma relação a/c de 0,40, inferior aos 0,48 previstos em norma. O primeiro traço misturado foi o 0,5%NS, contendo 0,5% de aditivo em adição ao cimento. Porém, conforme foi mencionado no item 4.1.6, a presença de aditivo leva a uma repulsão da água, o que gerou, para este traço, um efeito de exsudação elevado, conforme mostrado na figura 4-19:



Figura 4-19: Argamassa no estado fresco (Formulação 0,5%NS com relação a/c de 0,40).

Pode se notar na figura 4-19 uma parte mais líquida, no canto inferior direito. Esta parte mais líquida é a água exsudada, acumulada nessa região pela inclinação da bacia.

O fenômeno de exsudação traz um problema crítico para uma pesquisa desse tipo, que é a variabilidade na relação a/c. Como parte da água se separa da mistura, não se pode garantir que a mesma relação a/c foi mantida para todos os traços, impossibilitando uma comparação adequada entre estes.

Levando o problema da exsudação em consideração, foi testado então um teor ainda menor de água, resultando em uma relação a/c de 0,35. Com esta relação, foi observado que o 1,5%NS, contendo 1,5% de aditivo, apresentou

exsudação, mas com uma quantidade muito reduzida de água exsudada. Desse modo, como era esperado que esse fosse o traço mais fluido dos 8 (maior teor de aditivo sem conter sílica ativa), foi considerado que 0,35 era o limite. Para teores maiores do que esse se esperava exsudação significativa. Portanto, a relação água/materiais cimentantes definida para a pesquisa foi de 0,35.

#### 4.2.2 Consistência no estado fresco

A consistência das argamassas no estado fresco foi avaliada, quantitativamente, pelo ensaio de espalhamento. A tabela 4-7 a seguir mostra os valores de espalhamento encontrados:

Tabela 4-7: Resultados ensaio de espalhamento.

Nº	ARGAMASSA	Espalhamento
1	REF	150mm
2	0,5% NS	162mm
3	1,0% NS	173mm
4	1,5% NS	190mm
5	SA	150mm
6	SA 0,5% NS	150mm
7	SA 1,0% NS	165mm
8	SA 1,5% NS	171mm

A análise dos valores encontrados mostra que os espalhamentos foram baixos, se aproximando e em alguns casos se igualando ao mínimo possível, os 150mm da base do molde. Isso se deve à relação a/c de 0,35, muito inferior ao normal. Outro ponto que os resultados numéricos confirmam é o efeito negativo que a sílica ativa traz para a trabalhabilidade, evidenciado comparando os pares de traços 2 e 6, 3 e 7, 4 e 8.

No entanto, para esta pesquisa, devido à baixa relação a/c e a presença do aditivo em alguns traços, uma análise mais qualitativa se faz necessária. Quanto ao aspecto geral, as argamassas se separaram em dois grupos completamente distintos, diferenciados pelo uso ou não do aditivo. A figura 4-20 a seguir mostra as argamassas das formulações REF e SA-1,0%NS, que exemplificam esses dois grupos, logo após o ensaio de espalhamento:



Figura 4-20: Argamassas logo após o ensaio de espalhamento. À esquerda, traço REF, à direita traço SA-1,0%NS.

A análise das imagens traz informações tão relevantes quanto o valor do espalhamento. Primeiramente, as formulações sem presença do aditivo (REF e SA) mantiveram o formato do molde, indicando que, mesmo com os 30 golpes, não houve movimento do conjunto, indicando a ausência de qualquer fluidez. O aspecto desses dois traços se assemelha a uma farinha, muito seca, sem coesão. Enquanto isso, para os traços restantes, todos contendo o aditivo, nota-se uma diferença tanto de aspecto quanto na fluidez. Para todos eles houve mudança do formato, indicando fluidez, inclusive para o traço SA-0,5%NS, que teve espalhamento de 150mm. Além disso, o aspecto da argamassa é completamente diferente, se tratando de uma mistura coesa e trabalhável. Vale destacar que, dentre os traços contendo aditivo, um aumento do teor deste levou a uma melhoria na fluidez, constatada pela maior trabalhabilidade na etapa de moldagem e pelo resultado numérico do ensaio.

Essa diferença entre os traços com e sem aditivo ficou evidenciada na etapa de moldagem. Os traços com aditivo se acomodaram com mais facilidade à forma, e pela maior fluidez, a etapa de adensamento pôde ser feita com mais facilidade e eficiência. Por outro lado, os traços sem aditivo, por ter trabalhabilidade praticamente nula, apresentaram grande dificuldade para o adensamento, o que resultou em corpos de prova com adensamento muito inferior aos corpos obtidos para formulações com o aditivo.

#### 4.2.3 Resistência à compressão

Os corpos de prova foram ensaiados à compressão axial para as idades de 1, 3, 7 e 28 dias. A tabela 4-8 a seguir traz os valores calculados de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 1996).

Tabela 4-8: Média de resistência à compressão.

Nº	ARGAMASSA	Resistências (MPa)			
		1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
1	REF	12,32	16,51	19,60	22,87
2	0,5% NS	27,80	32,00	43,23	45,17
3	1,0% NS	14,47	21,40	39,93	42,07
4	1,5% NS	2,72	24,41	34,02	37,66
5	SA	16,01	37,89	29,03	32,29
6	SA 0,5% NS	21,59	45,32	55,88	61,25
7	SA 1,0% NS	14,10	33,17	49,29	51,32
8	SA 1,5% NS	13,67	27,50	50,07	50,23

Primeiramente, é necessário pontuar que os resultados de resistência à compressão evidenciaram um problema com a escolha da relação a/c. Conforme mencionado no item 4.2.2, os traços REF e SA, que não contém aditivo, apresentaram trabalhabilidade muito reduzida. Isso impactou de forma significativa a resistência à compressão desses dois traços. Aos 28 dias, o traço de referência teve resistência de 22,87MPa e o traço SA de 32,29Mpa. Considerando que o cimento é CII-F 40, espera-se uma resistência pelo menos superior 40MPa, porém, a referência apresentou praticamente metade deste valor, enquanto o traço SA foi também consideravelmente inferior. Desse modo, uma comparação quantitativa entre a resistência dos traços contendo aditivo com a referência não tem sentido, visto que o problema na referência é mais significativo do que os possíveis ganhos relativos ao aditivo. Porém, é possível comparar os traços com aditivo e sem aditivo, separando em dois grupos. Traços REF e SA, e os demais traços. Dentro de cada grupo, a trabalhabilidade não apresenta grande variação, o que permite uma comparação mais embasada.

Levando o exposto em consideração, a análise da resistência à compressão foi feita com base em comparações mais plausíveis, tendo como foco os seguintes pontos:

- Análise do efeito do aditivo no ganho de resistência ao longo do tempo;
- Análise do efeito da sílica ativa;
- Análise do teor de aditivo.

#### 4.2.3.1 Análise do efeito do aditivo no ganho de resistência ao longo do tempo

A figura 4-21 a seguir contém os gráficos que mostram o ganho de resistência ao longo do tempo, com as idades de 1,3,7 e 28 dias:

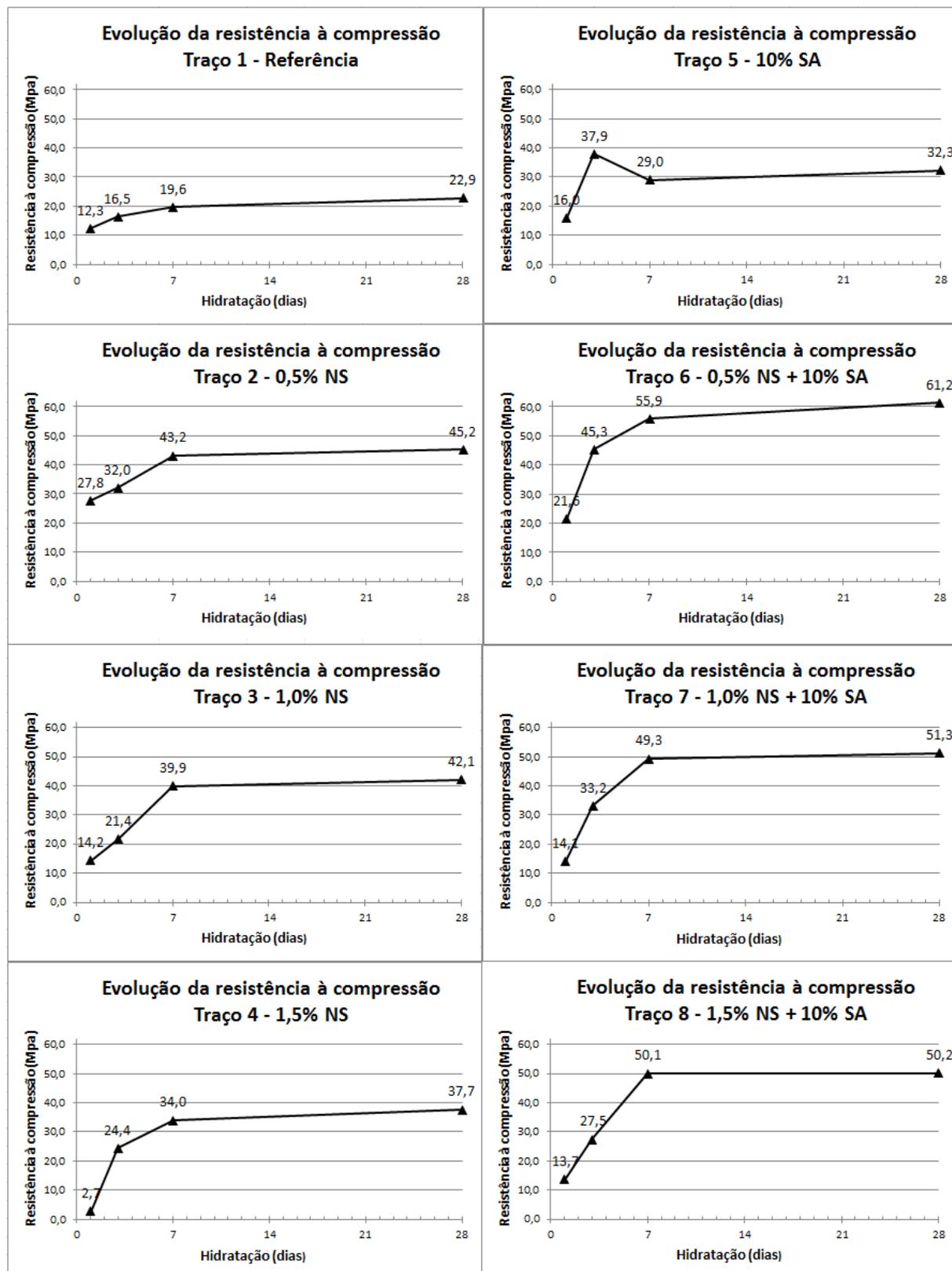


Figura 4-21: Evolução da resistência à compressão.

Analisando os gráficos, algumas tendências podem ser observadas. Primeiramente, para os traços contendo aditivo, houve pouca variação de resistência entre os 7 e 28 dias. Isso indica que a presença do aditivo proporciona um ganho

elevado de resistência até os 7 dias, atingindo praticamente a resistência de 28 dias. Esse ganho de resistência em idades iniciais é um dos efeitos esperados da aplicação de nanossílica.

Outra tendência que se observa é que, quanto maior o teor de aditivo, maior é a variação entre 1 dia e 7 dias, com valores de resistência progressivamente menores para 1 dia (comparando os traços 0,5%NS e 1,5%NS, essa variação passa de 15,43MPa para 31,30MPa). Este efeito também ocorre para corpos com sílica ativa, mas com menor amplitude. Para explicar esse efeito, é destacada uma observação feita por Castro e Souza (2016). Eles ensaiaram misturas com 3,0% de adição do produto, e, para este teor, não conseguiram desmoldar no segundo dia, pois os corpos de prova não estavam rígidos o suficiente, o que indica que tais amostras ainda não tinham atingido o fim de pega. Desse modo, as resistências encontradas para 1 dia foram mais baixas para traços com teor mais elevado de aditivo. Isso foi mais crítico para o traço 1,5%NS, no qual, com 1 dia, a mistura teve tempo apenas para atingir o fim de pega, sem desenvolver a resistência mecânica, resultando em uma resistência de 2,72MPa.

Quanto aos traços sem aditivo, foram observados dois comportamentos distintos. O traço de referência teve resistências baixas em todas as idades, mas o ganho ao longo do tempo foi gradual, mais próximo de um comportamento convencional. O traço SA, com adição de sílica ativa apresentou um ponto fora da curva, na idade de 3 dias, com resistência significativamente superior à de 28 dias para o mesmo traço, e superior a quase todos os outros valores para 3 dias. Não foi encontrada uma explicação plausível para tal fato, o que provavelmente implica que se tratou de algum tipo de erro experimental.

#### **4.2.3.2 Análise do efeito da sílica ativa**

Para analisar o efeito da sílica ativa na resistência à compressão das formulações com e sem o aditivo, é interessante comparar as resistências em pares, para os mesmos teores de aditivo (0; 0,5; 1,0 e 1,5%). Na figura 4-22 são apresentados gráficos comparando esses pares.

Avaliando os gráficos, fica evidente o efeito positivo da sílica ativa na resistência à compressão, tanto isoladamente, quanto formando uma mistura ternária com a nanossílica presente no aditivo. Esse aumento é mais significativo em idades posteriores, o que indica uma influência significativa do efeito pozolânico, visto que a sílica foi adicionada em substituição ao cimento. Tal efeito é comum para aplicações com uso de sílica, conforme descrevem Moraes e Lopes (2010). Houve também, de modo geral, um aumento em idades baixas, devido ao efeito fíler e a criação de mais pontos de nucleação, ambos favorecidos pela granulometria mais diversa obtida com as misturas ternárias. Este comportamento foi descrito por Aïtcin (2000).

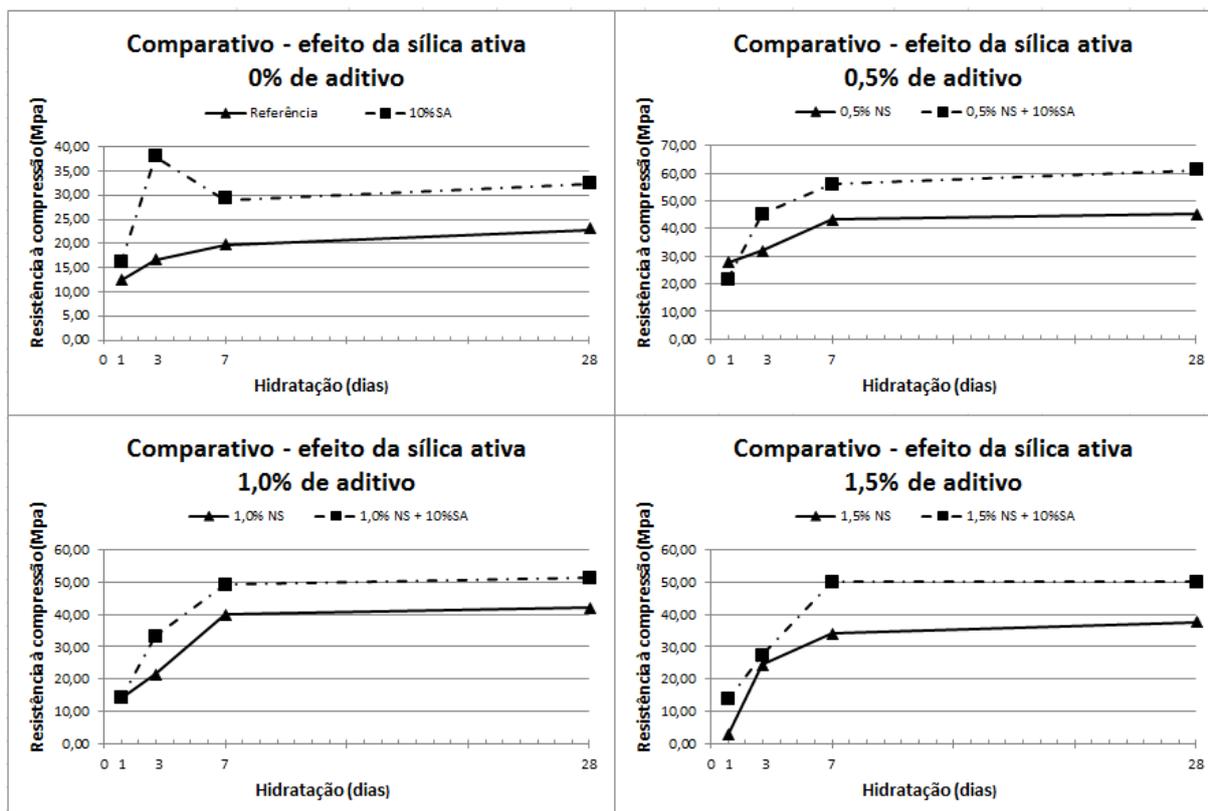


Figura 4-22 – Comparativo – Traços com e sem sílica ativa para o mesmo teor de aditivo.

A partir dessa análise, é possível concluir que o produto utilizado nessa pesquisa funciona melhor quando utilizado em conjunto com a sílica ativa, conforme é recomendado pelo fabricante.

#### 4.2.3.3 Análise do teor de aditivo

O primeiro ponto de análise quanto ao melhor teor de aditivo encontrado nessa pesquisa foi explorado no item 4.2.3.1. Quanto maior o teor de aditivo, maior o tempo de fim de pega, o que resulta em resistências menores para 1 dia.

Como segundo ponto de análise, vale comparar as resistências de 28 dias, maior idade contemplada nessa pesquisa. A figura 4-23 contém um gráfico que mostra esse comparativo.

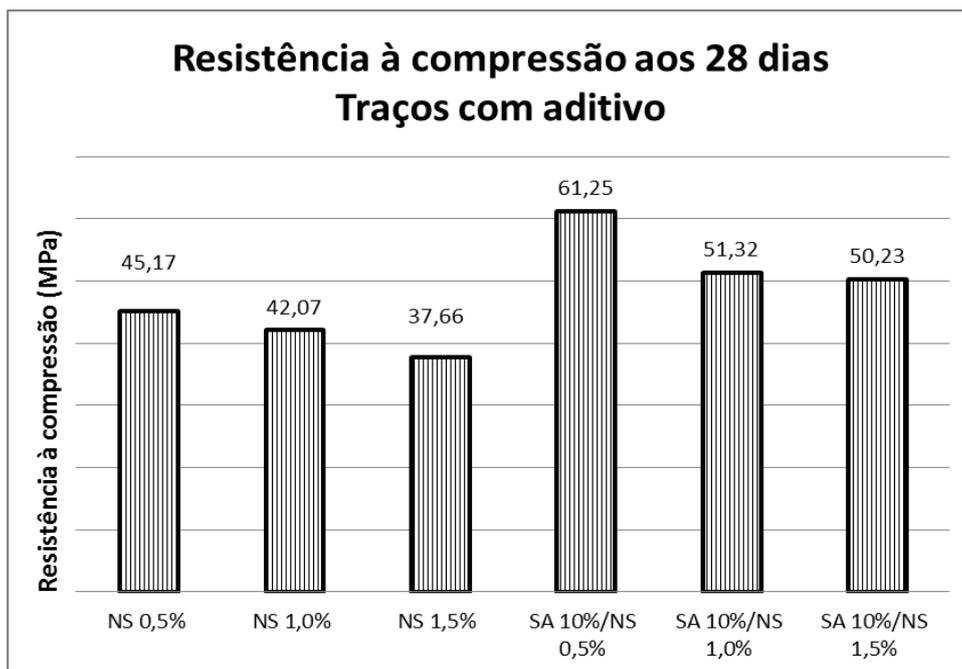


Figura 4-22: Resistência à compressão aos 28 dias – traços com aditivo.

O comparativo mostra que para ambos com e sem adição de sílica ativa, a resistência à compressão aumenta com a diminuição do teor de aditivo. Para explicar essa tendência, é interessante observar corpos de prova do traço 0,5%NS e do traço 1,5%NS no estado endurecido, mostrados na figura 4-24.



Figura 4-23: Corpos de prova endurecidos – traços 0,5%NS (à esquerda) trazendo pequenos poros e 1,5%NS (à direita) mostrando os grandes poros na argamassa endurecida.

Podem ser observados na imagem poros grandes e arredondados espalhados no corpo de prova do traço 1,5%NS. Esta característica geralmente é associada ao uso de aditivos incorporadores de ar. Levando isto em consideração, faz-se uma hipótese de que existe presença de agentes surfactantes no produto, o que leva à incorporação de ar. Mesmo não se tendo a garantia de que haja a incorporação de ar, foi observado um aumento na porosidade proporcional ao teor de aditivo. O resultado desse aumento de porosidade foi uma diminuição da resistência à compressão para traços com teor mais elevado.

Por fim, quanto ao estado fresco, dois pontos merecem destaque. Primeiro, conforme mostrado no item 4.2.2, mesmo com teores baixos de aditivo, a mudança no aspecto e trabalhabilidade das argamassas é notável, permitindo um adensamento fácil e eficaz. Segundo, teores elevados de aditivo e/ou de água levam ao fenômeno de exsudação na amostra, indesejado em aplicações práticas.

Levando em consideração os três pontos de análise, conclui-se que para esse tipo de formulação, o aditivo produz resultados mais satisfatórios quando aplicado em teores mais baixos, se aproximando de 0,5%. Tais teores são suficientes para melhorar significativamente a trabalhabilidade, mantendo a exsudação e a formação de poros a um mínimo, resultando em resistências à compressão superiores, se comparadas com formulações contendo teores mais elevados.

#### 4.2.3.4 Variabilidade dos resultados

O critério de aceitação para resultados encontrados no ensaio de resistência à compressão é o desvio relativo, que não pode ultrapassar 6%. A norma permite, no entanto, remover um valor do cálculo da média, utilizando apenas os três restantes. No presente trabalho, destaca-se que para a maioria dos resultados, foi necessário utilizar o cálculo da média de apenas três valores, e, em alguns grupos, mesmo utilizando apenas três valores de resistência, o requisito de desvio não foi atendido. A tabela 4-9 mostra todos os desvios máximos encontrados para cada traço e cada idade.

Tabela 4-9: Desvios relativos na resistência à compressão.

Nº	ARGAMASSA	Idades			
		1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
1	REF	3,62%	5,86%	6,41%	14,99%
2	0,5% NS	5,44%	5,57%	5,93%	3,61%
3	1,0% NS	2,52%	5,95%	5,91%	5,52%
4	1,5% NS	3,13%	3,76%	2,80%	4,87%
5	SA	5,81%	5,31%	6,44%	4,22%
6	SA 0,5% NS	5,27%	2,62%	4,59%	4,16%
7	SA 1,0% NS	3,13%	3,99%	4,27%	5,73%
8	SA 1,5% NS	3,60%	5,62%	4,04%	1,59%

Em termos gerais, considerando a necessidade de remover um dos valores em diversas situações, pode se constatar que os resultados têm uma variabilidade alta. O mesmo problema foi encontrado por Castro e Souza (2016), com vários resultados contendo valores discrepantes. Uma hipótese para este efeito é a falta de homogeneidade dentro do aditivo, o que pode causar que amostras diferentes retiradas para confecção dos traços contenham teores distintos de nanossílica e polímeros. O material sempre foi agitado antes de cada utilização, para tentar maximizar a homogeneização, porém, por ser um material muito viscoso, ainda restaram diferenças.

Além disso, de modo mais crítico, observando os pontos em que o desvio máximo de 6% não foi atendido, pode se observar que o traço de referência apresentou dois resultados com discrepância e o traço SA apresentou um. A justificativa para este problema é o adensamento, conforme explorado no item 4.2.2, visto que ambos são traços com trabalhabilidade quase nula.

#### 4.2.4 Resistência à tração por compressão diametral

A resistência à tração por compressão diametral só foi ensaiada aos 28 dias, conforme previsto no item 3.2.3.2. As médias de resistência à tração encontrada para cada traço são mostradas na tabela 4-10 e figura 4-25.

Tabela 4-10: Resistência à tração por compressão diametral (28dias).

Nº	ARGAMASSA	Resistência à tração (MPa)
1	REF	5,20
2	0,5% NS	4,23
3	1,0% NS	4,00
4	1,5% NS	4,74
5	SA	6,21
6	SA 0,5% NS	6,35
7	SA 1,0% NS	4,86
8	SA 1,5% NS	7,49

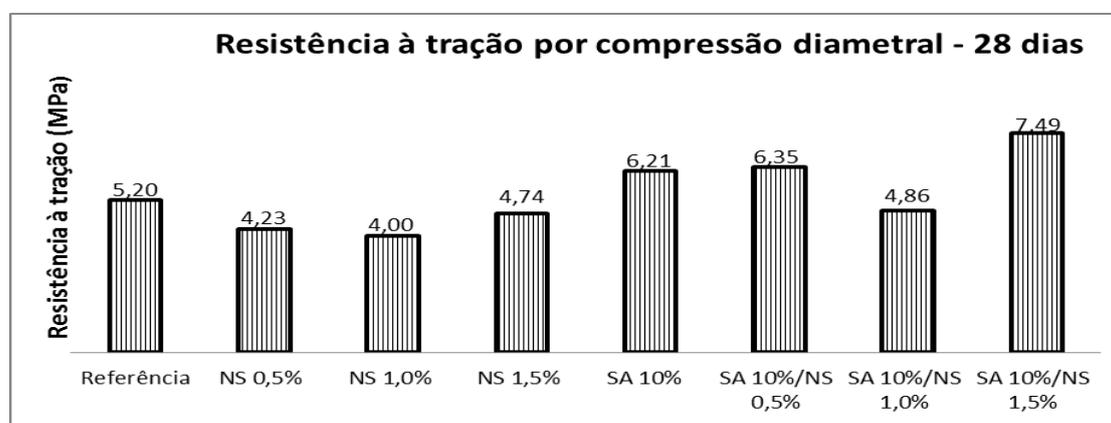


Figura 4-24: Resistência à tração por compressão diametral (28dias).

A partir desses valores, observa-se que, em termos gerais, a presença da sílica ativa melhorou a resistência à tração, quando se compara os pares com os mesmos teores de aditivo. Além disso, para as formulações sem sílica ativa, todas as que continham aditivo foram inferiores ao traço de referência. Para as formulações com sílica ativa, por outro lado, observa-se que as misturas ternárias apresentam resistências maiores do que a de sílica ativa isolada, exceto para o traço SA-1,0%NS, porém este teve uma variabilidade elevada, com desvio relativo superior a 6%.

Um ponto muito importante a ser destacado é que, enquanto na compressão os traços sem aditivo tiveram resistências muito baixas, isso não ocorre para a tração.

A NBR 7222 (ABNT, 2011) não especifica critérios de variabilidade para a aceitação dos resultados encontrados. Neste trabalho, foi seguido o mesmo critério de análise da norma de compressão, explicado no item 4.2.3.4. A tabela 4-11 apresenta os desvios máximos.

Tabela 4-11: Desvios relativos na resistência à tração.

Nº	ARGAMASSA	Tração
		28 dias
1	REF	9,00%
2	0,5% NS	3,42%
3	1,0% NS	4,80%
4	1,5% NS	5,65%
5	SA	8,76%
6	SA 0,5% NS	2,14%
7	SA 1,0% NS	13,97%
8	SA 1,5% NS	2,21%

A tabela mostra que três traços tiveram uma variabilidade superior a 6%. Dois deles são os traços 1 e 5, que apresentaram alta variabilidade também na compressão, justificado pela baixa trabalhabilidade. O outro traço com problema foi o nº 7, porém, neste caso, não existe um padrão lógico que justifique o problema neste caso isolado. Destaca-se que este traço em particular fugiu do padrão tanto na variabilidade quanto na resistência média, o que provavelmente indica algum problema de ordem experimental.

## 5 CONCLUSÃO

### 5.1 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em termos gerais, esta pesquisa tinha por objetivo caracterizar o aditivo superplastificante modificado com nanossílica estabilizada utilizado nas argamassas e avaliar traços contendo nanossílica estabilizada isolada e combinada com a sílica ativa, verificando sua influência na consistência e resistência mecânica em diversas idades.

O primeiro ponto a se comentar é quanto à caracterização do produto utilizado (aditivo superplastificante modificado com nanossílica). Os ensaios realizados providenciaram uma descrição qualitativa sobre a composição do produto e sua forma de funcionamento. Com o ensaio de Potencial Zeta, constatou-se que não há um carregamento eletrostático predominante no produto, com valor de potencial Zeta próximo a zero. Isto é um indicativo de que a forma predominante de repulsão que o aditivo gera nas partículas de cimento é do tipo estérico. Com a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a técnica de EDS, foi possível observar em detalhe a dispersão dos componentes dentro do aditivo. As imagens mostraram que a nanossílica estabilizada forma aglomerados de dimensão aproximada de 1-2 $\mu$ m. Estes aglomerados possuem alto teor de Si e O, comprovados pela técnica de EDS e estão bem dispersos no produto. Destaca-se também que nas imagens não se observou presença de material cristalizado, o que indica que a nanossílica presente é amorfa. Por fim, o ensaio de difração de Raios-X não apresentou dados importantes quanto à composição química do aditivo, mas foi possível observar o halo amorfo, reforçando que a nanossílica presente é amorfa, como foi concluído pelas imagens do MET.

O ensaio de tempo de pega, a moldagem das argamassas e o ensaio de espalhamento proporcionaram informações muito relevantes sobre o funcionamento do aditivo e seus efeitos no estado fresco. Para o ensaio de tempo de pega, uma das formulações testadas continha o aditivo. Por se tratar de uma pasta de cimento, contendo apenas cimento, água e aditivo, foi possível observar com bastante clareza o funcionamento do aditivo. Este se une ao cimento e faz com que este reaja com uma fração da água presente na mistura, repelindo a fração restante. Este efeito, quando da moldagem das argamassas, se mostrou na forma de exsudação, quando o teor de aditivo e relação a/c ultrapassavam os limites de 1,5% e 0,35,

respectivamente. Ainda na etapa de moldagem das argamassas, observou-se que a aplicação do aditivo, mesmo para o menor teor (0,5%), causou mudança significativa no aspecto das argamassas. Por usar uma relação a/c de 0,35, os traços sem aditivo se mostraram granulares e sem coesão, enquanto os que fizeram uso deste apresentaram um aspecto mais fluido e coeso. Por fim, o ensaio de espalhamento mostrou que, em termos quantitativos, o espalhamento não aumentou de forma significativa, variando entre 15 e 19 cm. Porém, isso se deve a baixa quantidade de água aplicada. Ressalta-se que, mesmo que o aumento no espalhamento não seja muito grande, a melhoria na trabalhabilidade, principalmente na etapa de adensamento foi notável.

As resistências mecânicas no estado endurecido foram avaliadas com os resultados dos ensaios de compressão e tração por compressão diametral. Primeiramente, é necessário destacar que, pela baixa relação a/c e consequente baixa trabalhabilidade, os traços que não continham o aditivo tiveram resistências à compressão muito baixas. Desse modo, não foi possível fazer uma comparação tendo um traço de referência como base. Foram feitas, portanto, outras análises, chegando a três conclusões principais. Primeiro, o uso do aditivo e da sílica ativa, de modo geral, proporcionaram um ganho de resistência elevado nos primeiros 7 dias, ficando muito próximos ao valor de resistência aos 28 dias. A justificativa é o efeito de nucleação na reação do cimento, potencializado pela presença de materiais com granulometria mais fina. Segundo, comparando os traços com mesmo teor de aditivo, com e sem sílica ativa, foi possível observar um aumento geral em todas as idades. Isso se deve principalmente aos efeitos micro fíler e pozolânico, que geram aumento de resistência. Terceiro, comparando os teores de aditivo, concluiu-se que para argamassas, o teor ideal se aproxima de 0,5%. Com este teor, já houve melhora significativa na trabalhabilidade e resistências superiores aos outros teores. Quanto à resistência à tração, só foi possível observar que, em termos gerais, o uso da sílica ativa proporcionou um aumento de resistência.

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa sobre o uso de nanossílica em formulações cimentícias. Desde o início, um dos objetivos dar prosseguimento e comparar resultados com a pesquisa feita por Castro e Souza (2016). A principal diferença entre os trabalhos foi quanto à relação a/c adotada, o que levou a pontos de análise distintos. Castro e Souza (2016) utilizaram uma relação a/c de 0,48, que levou a traços muito fluidos quando se usou o aditivo. Seus resultados, quanto à

resistência à compressão, não mostraram aumento quando do uso do aditivo, fato que influenciou a escolha de uma relação a/c menor para o presente trabalho. Como já foi explicado, neste trabalho não foi possível fazer uma comparação com o traço de referência, mas assim como na pesquisa de Castro e Souza (2016), observou-se que as misturas ternárias, contendo também a sílica ativa, foram as formulações com resultados mais positivos.

## 5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Utilizando o mesmo tipo de produto, adotar teores menores de aditivo, na faixa de 0,3 - 0,7%, já que o teor ideal se encontra nesta faixa e é possível utilizar relações a/c superiores a 0,35, o que melhoraria a consistência de traços de referência;
- Utilizar outros tipos de aditivo superplastificante nos traços que não contém o produto, a fim de se aproximar do mesmo aspecto de consistência;
- Ensaiair corpos à tração em diferentes idades, proporcionando mais dados para uma análise mais profunda do efeito do produto quanto a esse tipo de esforço;
- Utilizar nanossílica em outras formas, como em pó e coloidal, para termos comparativos;
- Fazer estudos mais avançados de reologia das argamassas contendo o produto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, G. B. D.; GUMIERI, A. G.; CALIXTO, J. M. F.; FRANÇA, F. C.; SILVA, C.; estudo das propriedades mecânicas do concreto de alto desempenho contendo nanossílica estabilizada. 2015.

AÏTCIN, P. C. Concreto de alto desempenho. Tradução de Geraldo G. Serra. São Paulo /SP. Ed. Pini. 2000.

ALMEIDA, D. C. D. Desempenho de argamassas com sílica ativa em ambiente marinho – Máceio, 2007.

ALVES, C. H. N.; CAMPOS, F. G. V.; NETTO, P. A. Concretos e argamassas com microssílica. 1994. 185 p. Monografia (Graduação em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 1994.

AMARKHAIL, N. Effects of silic fume on properties of high-strenght concrete. Graduate School of Science and Technology, Departamente of Architecture and Building engineering. Kumamoto University, Japan, 2015.

ANDRADE, D. S. Microestrutura de Pastas de Cimento Portland com Incorporação de Nanossílica Coloidal e Adições Minerai Altamente Reativas. Qualificação de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento — Especificação. Rio de Janeiro, 2012.

\_\_\_\_\_.NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

\_\_\_\_\_.NBR 7222: Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2011.

\_\_\_\_\_.NBR 11578: Cimento Portland Composto. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_.NBR 11579: Cimento Portland – Determinação da finura por meio da peneira 75µm (nº 200). Rio de Janeiro, 2012.

\_\_\_\_\_.NBR 13956-3: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias. Rio de Janeiro, 2012.

\_\_\_\_\_.NBR NM23: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.

\_\_\_\_\_.NBR NM 43: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_.NBR NM65: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro,2003.

\_\_\_\_\_.NBR NM ISSO 3310-1: Peneiras de ensaio – Requisitos técnicos e verificação. Parte 1: Peneiras de ensaio com tela de tecido metálico. Rio de Janeiro, 2010.

BENTUR A, COHEN M.D (1987). “Effect of condensed silica fume on the microstructure of the interfacial zone in Portland cements mortars. Journal American Ceramic Society. 1987; 70(10):738-43.

BERGNA, H. E. e ROBERTS, W. O. Colloidal Silica: Fundamentals and Applications. Ed. CRC Press, 912 p, 2006.

BHANJA, S., SENGUPTA,B. Influence of silica fume on the tensile strength of concrete. Cement & Concrete Composites, V 35, 2005, P743-747.

CASTRO, A. L.; LIBORIO, J. A importância da avaliação reológica de pastas com e sem sílica ativa para produção de concretos estruturais com cimento Portland para obras marítimas. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – USP. São Carlos/SP, 2012.

CASTRO, G.F; SOUZA, M.S. (2016). Estudo do índice de desempenho da nanossílica estabilizada em superplastificante adicionada a materiais cimentícios. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 101 p.

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

DE MILITO. J.A. Avaliação do desempenho de aglomerante à base de gesso com cimento Portland de alto forno e sílica ativa. / José Antonio De Milito.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

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

FONSECA, G. C. – Adições minerais e as disposições normativas relativas à produção de concreto no Brasil: Uma abordagem epistêmica, 2010 – Belo Horizonte.

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, 2008.

HEIKAL, M.; MORSY, M. S.; AIAD, I. Effect of polycarboxylate superplasticizer on hydration characteristics of cement pastes containing silica fume. Ceramics – Silikáty, v. 50, p. 5-14, 2006.

HOLLAND, T.C. Silica Fume User’s Manual, 194p, 2005.

HOPPE FILHO, J. Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo – SP, 2008.

HOU P, KAWASHIMA S, KONG D, CORR DAVID J, QIAN J, SHAH SP. Modification effects of colloidal nanoSiO<sub>2</sub> on cement hydration and its gel property. *Composites: Part B*. v. 45, n.1, p. 440–448, 2013.

ISAIA, G., G., A. Effects on durability of HPC with very high levels of mineral addition sand hydrated lime. In: MALHOTRA. V. M. (ed). International ACI/CANMET Conference on Quality of Concrete Structures, 4th, Olinda, 2005. Proceedings. American Concrete Institute, Farmington Hills. Supplementary Papers (to be published).

ISAIA, G.C. Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura. São Paulo, 1995. 280p. Tese de Doutorado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

JI, T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. *Cem Concr Res* v. 35, p.1943–7, 2005.

MADANI H, BAGHERI A, PARHIZKAR T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement. *Cem Concr Res*, v. 42, p.1563–1570, 2012.

MALHOTRA, V.M. Fly-ash, slag, sílica fume, and rice-husk ash in concrete: a review. *Concrete International*, abril, p. 23-28, 1993.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*. 2ª edição. São Paulo/SP. Ed. Pini, 1994. 573p.

MEHTA, P.K. Condensed sílica fume. In: SWAMY, R.N (ed.). *Cement Replacement Materias*. (Concrete technology and design; v.3), London, Surrey University Press, 1986. Cap.5, p.134-170.

MEHTA, P.K. Pozzolanic and cementitious by-products in concrete. Another look. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, 3., 18989, Trondheim, Norway. Proceedings... Detroit: American Concrete Institute, 18989. V.1, p. 1-44 (ACI Special Publication, 114).

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto Microestrutura, Propriedade e Materiais- 2ª Edição*. Ed.: IBRACON. ISBN.:978-85-98576213. Português, 2014, p. 751

MORAES, M. Q.; LOPES, R. R. Análise da contribuição de adições de microssílica e nanossílica na resistência à compressão de concretos convencionais. 2010. 81p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.

NOLLI FILHO, P.R. Propriedades mecânicas do concreto de alto desempenho com adição de nanossílica estabilizada [manuscrito] / Paulo Roberto Noll Filho. - 2015.

QING, Y., ZENAN, Z., DEYU, K., RONGSHEN, C., Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume, *Construction and Building Materials*, v. 21, n. 3, pp. 539-545, 2005.

ROSSIGNOLO, J. A. . Avaliação da porosidade e do teor de CH de pastas de cimento Portland com sílica ativa e látex SBR. *Matéria (UFRJ)*, Rio de Janeiro - RJ, v. 10, n. 3, p. 437-442, 2005.

SADRMOMTAZI, A.; FASIHI, A.; BALALAEI, F.; HAGHI, A.K. The Third International Conference on Concrete and Development, p. 1153-1161, 2009.

SEFFF, 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, 2009.

SEFFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W.L. Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. *Revista Matéria*, v. 15, n. 1, pp. 012 – 020, 2010.

SANTOS, T. A. C. (2016). Estudo da Adição de Polímero Superabsorvente e de Nano Partículas de Sílica para Melhorar as Propriedades de Concretos de Alto Desempenho. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.DM-02A/16, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 145p.

SINGH, L. P. et al. Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review. *Construction and Building Materials*, v. 47, n. 0, p. 1069-1077, 2013.

SOBOLEV, K.; FLORES, I.; TORRES-MARTINEZ, L. M.; VALDEZ, P. L.; ZARAZUA, E.; CUELLAR, E. L. Engineering of SiO<sub>2</sub> nanoparticles for optimal performance in nano cement based materials. *Nanotechnology in Construction 3*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009. p. 139–148.

STEFANIDOU, M.; PAPAYIANNI, I. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> on the Portland cement pastes. *Composites Part B: Engineering*, v. 43, n. 6, p. 2706-2710, 2012.

TECNOSIL. Sílica Ativa [2004] Disponível em <<http://www.tecnosilbr.com.br/silicaativa/>>. Acesso em outubro de 2016.

VERA-AGULLO, J.; CHOZAS-LIGERO, V.; PORTILLO-RICO, D.; GARCÍA-CASAS, M.J.; GUTIÉRREZ-MARTÍNEZ, A.; MIERES-ROYO, J.M.; GRÁVALOS-MORENO, J. Nanotechnology in Construction 3, p. 383-388, 2009.

XU G.; BEAUDOIN, J. J. ACI Mater v. 97, p. 418, 2000.

## APÊNDICES

### I. RESULTADOS COMPLETOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA

Observação: Células grifadas indicam valores que, no primeiro cálculo, tiveram desvio relativo maior do que 6%, sendo removidos do segundo cálculo da média, conforme prescrição da NBR 7215 (1996).

Traço 1 - Referência	1 dia			3 dias		
	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final
	11,87	3,63%	12,32	15,54	5,87%	16,51
	12,43	0,92%		16,56	0,31%	
	12,74	3,40%		17,43	5,55%	
12,23	0,74%	19,97		-		
7 dias			28 dias			
Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	
18,34	6,41%	19,60	24,66	13,55%	21,72	
20,08	2,43%		19,82	8,74%		
20,38	3,99%		26,29	-		
22,11	-		20,69	4,75%		

Traço 2 - 100%CP + 0,5%NS	1 dia			3 dias		
	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final
	28,38	2,08%	27,80	42,65	-	32,00
	26,29	5,44%		30,22	5,57%	
	28,74	3,36%		32,71	2,23%	
24,66	-	33,07		3,34%		
7 dias			28 dias			
Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	
37,40	-	43,23	50,79	-	45,17	
40,66	5,93%		46,80	3,61%		
45,50	5,27%		44,53	1,41%		
43,52	0,67%		44,17	2,21%		

Traço 3 - 100%CP + 1,0%NS	1 dia			3 dias		
	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final
	14,06	0,72%	14,17	18,85	-	21,40
	13,91	1,80%		21,71	1,43%	
	14,52	2,52%		20,13	5,95%	
	15,39	-		22,37	4,52%	
7 dias			28 dias			
Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	
39,49	1,11%	39,93	40,11	4,65%	42,07	
42,29	5,91%		42,50	1,02%		
38,01	4,81%		44,39	5,52%		
34,75	-		41,27	1,89%		

Traço 4 - 100%CP+ 1,5%NS	1 dia			3 dias		
	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final
	2,39	-	2,72	27,67	-	24,41
	2,65	2,59%		25,32	3,76%	
	2,70	0,71%		23,59	3,34%	
	2,80	3,03%		24,31	0,42%	
7 dias			28 dias			
Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	
30,47	-	34,02	37,20	1,22%	37,68	
33,07	2,80%		37,61	0,14%		
34,45	1,25%		39,49	4,87%		
34,55	1,55%		36,33	3,52%		

Traço 5 - 90%CP + 10%SA	1 dia			3 dias		
	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final
	15,59	2,63%	16,01	38,17	0,74%	37,89
	16,61	3,74%		37,25	1,68%	
	15,08	5,81%		36,23	4,37%	
	16,76	4,69%		39,90	5,31%	
7 dias			28 dias			
Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	
39,95	-	29,03	33,07	2,41%	32,29	
29,81	2,69%		31,59	2,17%		
28,18	2,93%		30,93	4,22%		
29,10	0,23%		33,58	3,98%		

Traço 6 - 90%CP + 10%SA + 0,5%NS	1 dia			3 dias		
	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final
	22,73	5,27%	21,59	46,06	1,65%	45,32
	21,25	1,57%		44,13	2,62%	
	20,79	3,70%		45,76	0,97%	
	29,40	-		22,57	-	
7 dias			28 dias			
Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	
66,65	-	55,88	62,57	2,16%	61,25	
58,45	4,59%		58,70	4,16%		
54,17	3,07%		62,93	2,75%		
55,03	1,52%		60,79	0,75%		

Traço 7 - 90%CP + 10%SA + 1,0%NS	1 dia			3 dias		
	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final
	14,27	1,20%	14,10	34,24	3,23%	33,17
	13,66	3,13%		33,43	0,77%	
	14,37	1,93%		31,85	3,99%	
	15,80	-		25,89	-	
7 dias			28 dias			
Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	
47,18	4,27%	49,29	49,48	3,60%	51,32	
49,68	0,79%		54,27	5,73%		
51,01	3,48%		52,94	3,15%		
56,87	-		48,61	5,29%		

Traço 8 - 90%CP + 10%SA + 1,5%NS	1 dia			3 dias		
	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final
	10,19	-	13,67	33,99	-	27,50
	13,55	0,87%		26,85	2,35%	
	13,30	2,73%		26,60	3,27%	
	14,17	3,60%		29,04	5,62%	
7 dias			28 dias			
Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final	
51,06	1,97%	50,07	41,63	-	50,23	
51,11	2,07%		49,43	1,59%		
48,05	4,04%		50,96	1,45%		
37,40	-		50,29	0,14%		

Traço	Tração aos 28 dias		
	Res. Individual (MPa)	Desvio Relativo (módulo)	Res. Média (MPa) - Final
Traço 1 - Referência	4,98	4,23%	5,20
	5,36	3,12%	
	5,67	9,00%	
	4,79	7,90%	
Traço 4 - 100%CP+ 1,5%NS	4,74	0,00%	4,74
	4,80	1,34%	
	4,47	5,65%	
	4,94	4,30%	
Traço 5 - 90%CP + 10%SA	4,45	28,39%	6,21
	6,75	8,76%	
	5,99	3,56%	
	5,89	5,20%	
Traço 8 - 90%CP + 10%SA + 1,5%NS	7,55	0,85%	7,49
	7,33	2,21%	
	7,59	1,36%	
	5,58	20,44%	
Traço 2 - 100%CP + 0,5%NS	4,20	0,50%	4,23
	4,10	2,91%	
	4,37	3,42%	
	5,03	13,67%	
Traço 3 - 100%CP + 1,0%NS	4,08	2,04%	4,00
	3,96	4,80%	
	3,96	4,80%	
	4,51	9,26%	
Traço 6 - 90%CP + 10%SA + 0,5%NS	8,31	21,42%	6,35
	6,36	0,07%	
	6,22	2,14%	
	6,48	2,07%	
Traço 7 - 90%CP + 10%SA + 1,0%NS	5,98	16,23%	4,86
	4,43	8,82%	
	4,61	5,15%	
	5,54	13,97%	

## II. IMAGENS OBTIDAS NO ENSAIO DE MET

